



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DO AMBIENTE

**CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA MODELAÇÃO DA DIGESTÃO
ANAERÓBIA DE RESÍDUOS SÓLIDOS. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA
GEOMETRIA DO REACTOR NA CINÉTICA DO PROCESSO**

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Doutor em
Engenharia Sanitária, na especialidade de Sistemas de Tratamento, pela
Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia

LISBOA

2008

AGRADECIMENTOS

Ao apresentar esta dissertação de doutoramento quero em primeiro lugar expressar o meu profundo reconhecimento ao Prof. Doutor Fernando Santana pela disponibilidade com que me orientou cientificamente na definição dos princípios orientadores, na sugestão e discussão de ideias ao longo do desenvolvimento do trabalho e ainda na análise do conteúdo desta dissertação. Que ele encontre aqui a expressão do meu reconhecimento.

Gostaria de realçar muito em particular o empenho e envolvimento que a Prof. Doutora Leonor Amaral disponibilizou na co-orientação científica, na definição de metodologias de trabalho e na análise crítica, sem as quais teria sido difícil a realização deste trabalho e, por isso, quero prestar-lhe o meu mais sincero reconhecimento.

Devo também expressar os meus sinceros agradecimentos ao Departamento de Engenharia do Ambiente da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa pelos recursos humanos, técnicos e materiais que disponibilizou essenciais ao desenvolvimento experimental deste trabalho.

Ao Instituto Politécnico de Lisboa pelo seu envolvimento no financiamento do equipamento, em particular, os reactores.

À Inês e a todas as pessoas que directa ou indirectamente permitiram a concretização deste estudo.

Finalmente à minha família, e em particular à Isabel, pelo apoio e a ajuda que sempre manifestou no desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

O presente trabalho tem como objectivo contribuir para o estudo do desenvolvimento de um modelo matemático aplicado à digestão anaeróbia de resíduos sólidos, que incorpore os condicionamentos da geometria dos reactores e a sua influência na cinética do processo biológico.

Nesse sentido, o trabalho propõe-se avaliar o comportamento cinético de três reactores, com o mesmo volume mas com diferentes relações tridimensionais, utilizando o mesmo substrato, e idênticos parâmetros ambientais e operacionais de funcionamento.

Pretendeu-se estudar em que medida a relação do comprimento, largura e altura de um reactor pode interferir nas taxas de remoção de substrato, condicionando a respectiva difusão na biomassa e crescimento dos microrganismos. Considera-se que este aspecto é do maior interesse para o desenvolvimento de um modelo cinético, podendo minimizar desvios inerentes à própria modelação de processos biológicos complexos.

A geometria do reactor, que se correlaciona com uma determinada relação tridimensional, pode constituir um parâmetro importante, que se designou por K_{cig} (Constante de Inibição Geométrica), dada a influência que poderá exercer na cinética do processo biológico. A sua avaliação, parametrização e consequente modelação, deverá facilitar a escolha da relação comprimento/largura/altura mais adequada, de forma a otimizar o funcionamento operacional do reactor.

O plano experimental desenvolveu-se em duas fases, utilizando-se dois substratos com graus distintos de dificuldade de utilização pelos microrganismos, nomeadamente: Fase 1 (glucose), Fase 2 (FORSU e relva).

Concluiu-se que a cinética do processo é influenciada pela relação entre as áreas de separação de biogás/biomassa (A_s) e de contacto biomassa/reactor (A_c), que interferem na geometria do reactor. Assim, através dos resultados das fases 1 e 2 pode observar-se que a variação da taxa de remoção de substrato se aproxima de uma função de saturação, pelo que se propõe uma adaptação do modelo de Monod, através de um formalismo que incorpora uma grandeza adimensional, K_{cig} , para reflectir o efeito da geometria do reactor.

Verificou-se que a equação adoptada para K_{cig} se mostrou adequada, o que permitiu, através do modelo de Monod ajustado, estimar os valores de $r_{x\text{ máx}}$ e K_s que se admite estarem mais próximos dos verdadeiros, embora se considere que apenas se pretende corrigi-los em função do efeito da geometria do reactor. Por outro lado, o estudo permitiu identificar um valor de K_{cig} para o reactor de 2,5 L, a partir do qual poderá não ser interessante a relação entre a taxa de remoção de substrato e a área de construção do reactor.

SUMMARY

This present dissertation has as its main objective the study and development of a mathematical model applied to the anaerobic digestion of solid waste, bearing in mind the constraints of reactors' geometry and its corresponding influence upon the biological process.

As a consequence, the kinetics of three reactors was analyzed. These reactors had the same volume, substrate, environmental parameters and functioning conditions. However, their tridimensional relationships were different.

Our main purpose was to study to what extent the length, width and height of a reactor can interfere with the substrate uptake rate, thus conditioning the respective diffusion of biomass and microorganisms' growth. This aspect is considered to be of utmost importance to the development of a kinetic model, for it can minimize the deviations inherent to the very modelling of complex biological processes.

The reactor geometry related to the tridimensional relationship, which can be considered an important parameter, is designated K_{cig} (Geometrical Inhibition Constant), owing to the influence that it can exert on the kinetics of the biological process. Its assessment, parameterization and consequent mathematical description should indicate the most adequate relationship length, width and height so as to improve the operational functioning of the reactor.

The experimental analysis was developed in two phases, by using two substrates with different degrees of difficulty utilization by the microorganisms, namely: Phase 1 (glucose); Phase 2 (OFMW and lawn).

It was concluded that the kinetics of the process is influenced by the relationship between the areas of separation biogas/biomass (A_s) and the areas of contact biomass/reactor (A_c), which interfere in the reactor geometry. Thus and bearing the results of phases 1 and 2 in mind, we can notice that the variation of the substrate uptake rate gets closer to a saturation function. Therefore, an adaptation of the Monod model is presented by a formalism that incorporates an adimensional variable, K_{cig} , representing the effect of the reactor geometry.

It was verified that the mathematical description adopted for K_{cig} was adequate, which led, on the basis of the adjusted Monod model, to estimate the values $r_{x\ max}$ and K_s , considered to be closer to the true ones, even though they were just corrected in terms of the effect of the reactor geometry. On the other hand, the study enabled the identification of one value of K_{cig} for the reactor of 2,5L, beyond which the relationship between the substrate uptake rate and the area of the reactor construction can no longer be interesting.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO

1.1. Nota introdutória	1
1.2. Classes de digestão anaeróbia em função do teor de sólidos	2
1.2.1. Classificação.....	2
1.2.2. Digestão anaeróbia líquida	3
1.2.3. Digestão anaeróbia semilíquida.....	4
1.2.4. Digestão anaeróbia húmida	4
1.3. Aspectos relevantes da aplicação da digestão anaeróbia aos resíduos sólidos.....	5
1.3.1. O processo como solução ambiental	5
1.3.2. O processo como fonte alternativa de energia renovável.....	11
1.4. Tecnologias e processos de digestão anaeróbia aplicadas a resíduos sólidos	13
1.4.1. Pré-tratamentos	13
1.4.2. Técnicas de optimização do processo biológico	17
1.4.2.1. Co-digestão.....	17
1.4.2.2. Separação de fases.....	20
1.4.2.3. Recirculação de lixiviados.....	21
1.4.3. Desenvolvimento científico e tecnológico de reactores	22
1.4.3.1. Estado da tecnologia.....	22
1.4.3.2. Tecnologias comerciais	24
1.4.3.2.1. Principais tecnologias disponíveis.....	24
1.4.3.2.2. Tecnologia Valorga	25
1.4.3.2.3. Tecnologia Dranco	26
1.4.3.2.4. Tecnologia Kompogas.....	27
1.4.3.2.5. Tecnologia Kruger.....	28
1.5. Aspectos fundamentais da digestão anaeróbia	30
1.5.1. Factores ambientais	30
1.5.1.1. Teor de sólidos	30
1.5.1.2. pH.....	31
1.5.1.3. Temperatura.....	32
1.5.1.4. Tempo de retenção	33
1.5.1.5. Características do substrato	34
1.5.2. Cinética do processo.....	37
1.5.2.1. Os mecanismos da digestão anaeróbia	37
1.5.2.2. Fase hidrolítica e acidogénica ou fermentativa	39
1.5.2.3. Fase acetogénica.....	40
1.5.2.3.1. Considerações gerais	40
1.5.2.3.2. Bactérias acetogénicas.....	40
1.5.2.3.3. Bactérias homoacetogénicas.....	42

1.5.2.4. Fase metanogénica.....	42
1.5.2.4.1. Considerações gerais	42
1.5.2.4.2. Bactérias hidrogenofílicas	43
1.5.2.4.3. Bactérias acetoclásticas	44
1.5.2.5. Bactérias sulfato-redutoras	45
1.6. Modelação do processo de crescimento biológico	46
1.6.1. Aspectos condicionantes da modelação	46
1.6.2. Interpretação de alguns formalismos	51
2. OBJECTIVOS.....	57
3. PLANO EXPERIMENTAL	
3.1. Abordagem teórica	59
3.2. Desenvolvimento do plano experimental	62
3.3. Fase 1 – Ensaio com glucose	63
3.4. Fase 2 – Ensaio com FORSU e relva.....	64
4. MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1. Instalação experimental	65
4.1.1. Reactores	66
4.1.2. Recolha de biogás.....	67
4.1.3. Acondicionamento do inóculo.....	68
4.1.4. Acondicionamento do substrato	68
4.1.5. Regulação térmica dos reactores	69
4.1.6. Preparação da mistura e carga dos reactores	69
4.2. Métodos analíticos.....	69
4.2.1. Fase líquida.....	69
4.2.2. Fase gasosa	70
4.3. Métodos de cálculo.....	71
4.4. Critérios para avaliação comparativa dos reactores	71
4.5. Ajustamento paramétrico.....	72
4.6. Expressões do modelo de Monod utilizadas na exploração de resultados	75
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5.1. Resultados	77
5.1.1. ST	77
5.1.2. SST	78
5.1.3. SV	79
5.1.4. SSV.....	80
5.1.5. CQO _f	82

5.1.6. pH	83
5.1.7. Produção de gás	84
5.1.8. Taxas de remoção de substrato	89
5.2. Exploração de resultados	91
5.2.1. Avaliação comparativa do comportamento dos três reactores	91
5.2.1.1. Referente aos SV	91
5.2.1.2. Referente à CQO _f	94
5.2.1.3. Referente à produção de CH ₄	97
5.2.1.3.1. Avaliação da produção CH ₄ por reactor	97
5.2.1.3.2. Análise da produção CH ₄	101
5.2.1.3.3. TR mínimo por reactor no arranque da produção de CH ₄	102
5.2.1.3.4. Valores máximos da relação CH ₄ /SV do inóculo.....	106
5.2.1.3.5. Valores máximos da relação CH ₄ /SSVinóculo	107
5.2.1.4. Análise de incidência dos níveis de eficiência	109
5.2.2. Proposta de um formalismo cinético para incorporar a influência da geometria do reactor....	113
5.2.2.1. Aspectos gerais	113
5.2.2.2. Proposta de formalismo cinético reaccional	115
5.2.2.3. Aplicação do formalismo proposto aos resultados	119
5.2.2.4. Análise de sensibilidade do formalismo proposto.....	122
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO	127
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
ANEXO I - Resultados Experimentais.....	147
ANEXO II - Produção Global de Resíduos da UE a 27 Membros	163
ANEXO III - Instalações e Tecnologias de Digestão Anaeróbia.....	165

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1.1 - Produção de energia a partir da matéria orgânica dos RSU	12
Quadro 1.2 - Resultados operacionais do rector	19
Quadro 1.3 - Valor limite do pH e da concentração dos ácidos orgânicos voláteis	20
Quadro 1.4 - Resultados obtidos com reactores experimentais	24
Quadro 1.5 - Capacidade instalada de algumas soluções tecnológicas de digestão anaeróbia....	25
Quadro 1.6 - Condições de funcionamento da tecnologia “Valorga	26
Quadro 1.7 - Condições de funcionamento da tecnologia “Dranco.....	27
Quadro 1.8 - Influência da temperatura no processo de digestão anaeróbia	32
Quadro 1.9 - Características físicas da fracção orgânica dos resíduos sólidos.....	35
Quadro 1.10 - Valores médios característicos da FORSU.....	35
Quadro 1.11 - Composição química média de resíduos sólidos urbanos	35
Quadro 1.12 - Reacções de acetogenese	40
Quadro 1.13 - Reacções de associação sintrófica de bactérias	42
Quadro 1.14 - Reacções das bactérias sulfato redutoras e metanogénicas	45
Quadro 1.15 - Classificação dos modelos cinéticos (Santana, 1986)	49
Quadro 1.16 - Formalismos cinéticos utilizados na digestão anaeróbia.....	55
Quadro 3.1 - Plano experimental – Fase 1	63
Quadro 3.2 - Plano experimental – Fase 2.....	64
Quadro 4.1 - Valores dos parâmetros geométricos para volume de 2,5 L.....	67
Quadro 4.2 - Relação dos parâmetros geométricos entre os três reactores.....	67
Quadro 4.3 - Intervalos relativos a níveis de eficiência – Fase1	72
Quadro 4.4 - Intervalos relativos a níveis de eficiência – Fase2	72
Quadro 4.5 - Exemplo de ajustamento paramétrico.....	75
Quadro 5.1 - ST – Fase 1	77
Quadro 5.2 - ST – Fase 2	78
Quadro 5.3 - SST– Fase 1	78
Quadro 5.4 - SST– Fase 2	79
Quadro 5.5 - SV– Fase 1	79
Quadro 5.6 - SV– Fase 2.....	80

Quadro 5.7 - SSV– Fase 1.....	81
Quadro 5.8 - SSV– Fase 2.....	81
Quadro 5.9 - CQO _f – Fase 1	82
Quadro 5.10 - CQO _f – Fase 2	82
Quadro 5.11 - pH – Fase 1	83
Quadro 5.12 - pH – Fase 2.....	84
Quadro 5.13 - Produção de biogás – Fase 1.....	84
Quadro 5.14 - Produção de biogás – Fase 2.....	85
Quadro 5.15 - Taxas específicas de remoção de substrato – Fase 1	89
Quadro 5.16 - Taxas específicas de remoção de substrato – Fase 2.....	90
Quadro 5.17 - Eficiência de remoção de SV – Fase 1	91
Quadro 5.18 - Matriz comparativa da eficiência dos reactores para os SV – Fase 1.....	92
Quadro 5.19 - Eficiência de remoção de SV – Fase 2	93
Quadro 5.20 - Matriz comparativa da eficiência dos reactores para os SV – Fase 2.....	93
Quadro 5.21 - Eficiência de remoção de CQO _f – Fase 1	94
Quadro 5.22 - Matriz comparativa da eficiência dos reactores para CQO _f – Fase 1.....	95
Quadro 5.23 - Eficiência de remoção de CQO _f – Fase 2	96
Quadro 5.24 - Matriz comparativa da eficiência dos reactores para CQO _f – Fase 2.....	96
Quadro 5.25 - Produção de CH ₄ – Fase 1	98
Quadro 5.26 - Matriz comparativa da eficiência dos reactores para o CH ₄ – Fase 1	98
Quadro 5.27 - Produção de CH ₄ – Fase 2	99
Quadro 5.28 - Matriz comparativa da eficiência dos reactores para o CH ₄ – Fase 2	100
Quadro 5.29 - Ensaio com melhores níveis de taxa de produção de CH ₄ – Fase 1.....	101
Quadro 5.30 - Ensaio com melhores níveis de taxa de produção de CH ₄ – Fase 2.....	102
Quadro 5.31 - Produções de CH ₄ nos primeiros quatro dias de TR – Fase 1	103
Quadro 5.32 - Comparação das produções de CH ₄ nos primeiros quatro dias – Fase 1	103
Quadro 5.33 - Produções de CH ₄ nos primeiros quatro dias de TR – Fase 2.....	104
Quadro 5.34 - Comparação das produções de CH ₄ nos primeiros quatro dias – Fase 2.....	105
Quadro 5.35 - Valores máximos da relação ml CH ₄ /g SVinóculo – Fase 1	106
Quadro 5.36 - Comparação da relação ml CH ₄ /g SVinóculo – Fase 1	106
Quadro 5.37 - Valores máximos da relação ml CH ₄ /g SVinóculo – Fase 2	107

Quadro 5.38 - Comparação da relação ml CH ₄ /g SVinóculo – Fase 2	107
Quadro 5.39 - Valores máximos da relação ml CH ₄ /g SSVinóculo – Fase 1	107
Quadro 5.40 - Comparação da relação ml CH ₄ /g SSVinóculo – Fase 1	108
Quadro 5.41 - Valores máximos da relação ml CH ₄ /g SSVinóculo – Fase 2	108
Quadro 5.42 - Comparação da relação ml CH ₄ /g SSVinóculo – Fase 2	108
Quadro 5.43 - Incidências dos níveis de eficiência.....	109
Quadro 5.44 - Constantes cinéticas do modelo de Monod	113
Quadro 5.44A - Constantes cinéticas do modelo de Monod	114
Quadro 5.45 - Relações geométricas para o reactor de 2,5 L	115
Quadro 5.46 - Constantes cinéticas.....	119
Quadro 5.47 - Comparação dos valores de $r_{xs\ max}$ e K_s	120
Quadro 5.48 - Parâmetros dimensionais de um conjunto de reactores Rn.....	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Fracções orgânicas potencialmente biodegradáveis (adaptado de Hartmann <i>et al.</i> , 1999....	14
Figura 1.2 - Esquema da tecnologia “Valorga”	25
Figura 1.3 - Esquema da tecnologia “Dranco”	26
Figura 1.4 - Tecnologia “Dranco”	27
Figura 1.5 - Esquema da tecnologia “Kompogas”	28
Figura 1.6 - Características da tecnologia “Kompogas”	28
Figura 1.7 - Esquema da tecnologia “Kruger”	29
Figura 1.8 - Aspecto geral de uma instalação de biogás da tecnologia “Kruger”	29
Figura 1.9 - Esquemática do processo de digestão anaeróbia	38
Figura 1.10 - Diagrama do efeito da pressão parcial do hidrogénio	41
Figura 1.11 - Representação gráfica do modelo de Monod	52
Figura 4.1 - Esquema da instalação experimental.....	65
Figura 4.2 - Reactor R1	66
Figura 4.3 - Reactor R2	66
Figura 4.4 - Reactor R3	66
Figura 4.5 - Sistema de recolha de biogás.....	67
Figura 4.6 - Esquema de sistematização da metodologia para o ajustamento paramétrico	74
Figura 5.1 - Produção de CH ₄	86
Figura 5.2 - Produção de CO ₂	86
Figura 5.3 - Produção de N ₂	86
Figura 5.4 - Produção cumulativa de CH ₄ – Fase 1	87
Figura 5.5 - Produção cumulativa de CH ₄ – Fase 2	88
Figura 5.6 - Produção cumulativa de CH ₄ e remoção de substrato	89
Figura 5.7 - Taxas específicas de remoção	90
Figura 5.8 - Teores de remoção de SV – Fase 1	92
Figura 5.9 - Teores de remoção dos SV – Fase 2.....	94
Figura 5.10 - Remoção de CQO _f – Fase 1	96
Figura 5.11 - Remoção de CQO _f – Fase 2.....	97
Figura 5.12 - Taxa de produção CH ₄ – Fase 1	99

Figura 5.13 - Taxa produção CH_4 – Fase 2	100
Figura 5.14 - Produção de CH_4 para R1, R2 e R3 nos primeiros quatro dias de TR – Fase 1 ...	104
Figura 5.15 - Produção de CH_4 para R1, R2 e R3 nos primeiros quatro dias de TR– Fase 2....	105
Figura 5.16 - Número de observações para os quatro melhores níveis de eficiência	109
Figura 5.17 - Comparação de parâmetros para os quatro melhores níveis de eficiência	110
Figura 5.18 - Aplicação do modelo de Monod – Fases 1 e 2.....	113
Figura 5.18A - Aplicação do modelo de Monod – Fases 1 e 2	114
Figura 5.19 - Simulação de ajustamento	116
Figura 5.20 - Comparação de resultados experimentais e estimados pelo modelo proposto – Fase 1...119	
Figura 5.21 - Comparação de resultados experimentais e estimados pelo modelo proposto – Fase 1	119
Figura 5.22 - Aplicação do formalismo proposto – Fase 1	120
Figura 5.23 - Aplicação do formalismo proposto – Fase 2	121
Figura 5.24 - Simulação do formalismo para área de separação (A_s) de $R_n = 0$	122
Figura 5.25 - Simulação do formalismo para área de separação (A_s) de $R_n < R_3$	123
Figura 5.26 - Simulação do formalismo para área de separação (A_s) de $R_1 > R_n > R_2$	123
Figura 5.27 - Simulação do formalismo para área de separação (A_s) de R_n ideal.....	124
Figura 5.28 - Simulação do formalismo para área de contacto lateral (A_{cl}) de $R_n \rightarrow 0$	124
Figura 5.29 - Taxas de remoção e áreas dos reactores – Fase 1	126
Figura 5.30 - Taxas de remoção e áreas dos reactores – Fase 2.....	126

SÍMBOLOS

S	concentração de substrato no reactor
S_0	concentração inicial
$S_{v,h}$	volume substrato por unidade incremental de altura
X	concentração de microrganismos no reactor
X_0	concentração inicial
r_{xs}	taxa de consumo de substrato/unidade de massa
$r_{xs \text{ máx}}$	taxa máxima
μ	taxa específica de crescimento microbiano
$\mu_{\text{máx}}$	taxa máxima
K_s	constante de saturação de Monod
K_{cig}	constante de inibição geométrica
Q	caudal
Q_0	caudal afluente
V	volume
h	altura
Δh	unidade incremental de altura
A	área
A_t	área total do reactor
A_s	área de separação gás/biomassa
A_c	área de contacto biomassa/reactor
A_{c1}	área de contacto lateral
A_{cb}	área de contacto da base
D	diâmetro
F	força
P	pressão
R	raio
b	taxa de respiração endógena
g	constante de aceleração da gravidade
v	velocidade de escoamento de um fluido
δ	densidade
θ_c	tempo de retenção sólido
B	constante do modelo de Contois
Y	taxa de conversão biomassa/substrato eliminado (rendimento)

NOMENCLATURA

ML^{-3}
ML^{-3}
L^3
ML^{-3}
ML^{-3}
$MM^{-1}T^{-1}$
$MM^{-1}T^{-1}$
T^{-1}
T^{-1}
ML^{-3}
L^2L^{-2}
L^3T^{-1}
L^3T^{-1}
L^3
L
L
L^2
L^2
L^2
L^2
L^2
L^2
L
MLT^{-2}
$ML^{-1}T^{-2}$
L
T^{-1}
LT^{-2}
LT^{-1}
ML^{-3}
T

m	constante do modelo de Pirt
r	coeficiente de correlação
r ²	coeficiente de determinação

ABREVIATURAS

AEM	actividade específica metanogénica
AGV	ácidos gordos voláteis
APOH	bactérias acetogénicas produtoras obrigatórias de hidrogénio
AV	ácidos voláteis
CBO	carência bioquímica de oxigénio
COD	carbono orgânico degradável
CQO	carência química de oxigénio
FORSU	fracção orgânica dos resíduos sólidos urbanos
GtC	giga tonelada de carbono
m.o.	matéria orgânica
nd	não disponível
NMP	número mais provável
Rn	reactor anaeróbio
ROI	resíduo orgânico industrial
RSU	resíduos sólidos urbanos
SST	sólidos suspensos totais
SSV	sólidos suspensos voláteis
ST	sólidos totais
SV	sólidos voláteis
SVT	sólidos voláteis totais
tC	tonelada de carbono
TEP	tonelada equivalente de petróleo
TR	tempo de retenção
TRH	tempo de retenção hidráulica
TRS	tempo de retenção sólido
UASB	digestor manto de lamas de fluxo ascendente

1. INTRODUÇÃO

1.1. Nota introdutória

A digestão anaeróbia é um dos processos mais antigos usados na estabilização de efluentes (Pfeffer, 1979), envolvendo a decomposição da matéria orgânica e inorgânica na ausência de oxigénio (Metcalf & Eddy, 1979), com vista à formação de compostos e elementos mais simples e mais estáveis.

Contudo, apesar de se conhecerem aplicações desta tecnologia há mais de um século (McCarty, 1981), a sua aplicação em soluções de tratamento de efluentes, cujos benefícios são hoje amplamente reconhecidos, era, até há cerca de 20 anos (HicKey *et al.*, 1991), o de uma tecnologia marginal muito pouco aplicada nos países desenvolvidos. Conhecem-se aplicações em França e na Alemanha durante a 1ª e 2ª Guerras Mundiais, não como solução de tratamento, mas para produção de combustível (Golueke, 1977), o que demonstra a pouca apetência para a sua utilização, uma vez que o seu emprego só se justificava devido a condições de necessidade extrema.

Porém, três aspectos fundamentais alteraram esta indiferença das sociedades na sua postura face à digestão anaeróbia que advêm de uma consciencialização dramática sobre: a) **a escassez e limitação dos recursos energéticos**, b) **os problemas ambientais inerentes à grande concentração de desperdícios** e c) **a não reconstituição rápida dos recursos naturais**.

Estes três aspectos, que condicionaram definitivamente o modelo de desenvolvimento das sociedades industrializadas, deram argumentos poderosíssimos à implementação da tecnologia da digestão anaeróbia de forma nobre e quase imperativa, porque:

- i) a aplicação desta tecnologia de baixo consumo de energia ao nível do processo, em substituição de alguns processos convencionais de tratamento de grande consumo energético, induz a uma acção efectiva de conservação de energia, dado que a mesma quantidade de energia que reduz 0,3 kg de CBO no processo aeróbio reduz 2,6 kg no processo anaeróbio (Christensen *et al.*, 1984);
- ii) produz-se de forma controlada o gás metano a partir da matéria orgânica biodegradada (Malina, 1992) como um dos produtos finais do processo, cuja valorização energética é significativa;

- iii) os produtos resultantes da conversão do metano em energia são menos graves para o ambiente do que os da produção dessa mesma energia pelos processos convencionais que utilizam como recursos energéticos o petróleo, o carvão ou a fissão nuclear (neste caso resíduos radioactivos);
- iv) a poluição resultante da queima do biogás para produção de energia é menos nociva para o ambiente do que a libertação desse mesmo gás para a atmosfera que se verifica nos sistemas naturais, muitas vezes em consequência do efeito das descargas de efluentes industriais, ou mesmo em alguns processos de tratamento, tais como aterros sanitários de resíduos sólidos ou lixeiras a céu aberto;
- v) permite despoluir efluentes muito concentrados cujas características finais à saída do biodigestor apresentam vantagens significativas, designadamente: a) **remoções de CBO com valores compreendidos entre 60 a 90%**, b) **eliminação de odores**, c) **eliminação de microrganismos patogénicos** (Farrel *et al.*, 1988), e d) **mineralização da matéria orgânica**.

Assim, a utilização da digestão anaeróbia no tratamento de efluentes orgânicos (líquidos e sólidos) e na produção de energia é não só desejável, mas torna-se cada vez mais imperativa, uma vez que esta tecnologia conhece hoje um forte desenvolvimento científico, nos seus vários domínios, podendo dar uma resposta bastante adequada aos problemas de escoamento, tratamento e valorização de efluentes e resíduos orgânicos, que se colocam de forma quase dramática nas sociedades industrializadas.

1.2. Classes de digestão anaeróbia em função do teor de sólidos

1.2.1. Classificação

Apesar da classificação bibliográfica relativa ao teor de sólidos subdividir a digestão anaeróbia em três classes, nomeadamente, líquida, semi-seca e seca (Zauner, 1989; Mata-Alvarez *et al.*, 1993), através do presente trabalho pretende-se propor novas designações para duas das classes referidas, uma vez que se aceitam as classes mas não a respectiva nomenclatura.

De facto, a designação **seca**, embora se possa aceitar por oposição à designação **líquida**, não se adequa à realidade, porque sendo as necessidades de H₂O fundamentais para o desenvolvimento

da digestão anaeróbia e estando sempre presente com teores mínimos de 70% (originando para estes teores uma massa pastosa), importa que as classificações reflectam a sua existência e não que induzam à ideia de que o processo se desenvolve sem H₂O.

Assim, propõe-se como nomenclatura para a digestão anaeróbia, que se adoptará como referência no desenvolvimento deste trabalho, as seguintes classes:

- i) Digestão anaeróbia **líquida** (até 8% ST).
- ii) Digestão anaeróbia **semilíquida** (>8% até 22% ST) em alternativa à designação **semi-seca**.
- iii) Digestão anaeróbia **húmida** (>22% até 30% ST) em alternativa à designação **seca**.

1.2.2. Digestão anaeróbia líquida

Esta classe deverá ser adoptada para efluentes cujo processamento se faz na forma líquida, ou seja, com água na forma livre (Zauner, 1989), ainda que os teores de partículas sólidas possam ser elevados.

O que se verifica na prática é que os reactores de digestão anaeróbia de efluentes líquidos não têm um comportamento físico que permita processar substratos com teores de sólidos superiores a 6%-8% de modo contínuo ST (Zauner, 1989).

Deste modo, pode considerar-se como limite superior desta classificação um teor de sólidos de 8%, uma vez que a partir deste valor os efluentes apresentam-se na forma de uma massa pastosa e, nalguns casos, sem H₂O no estado livre (Zauner, 1989).

Os reactores para processamento de efluentes na forma líquida tiveram um grande desenvolvimento a partir de 1960 — situação a que não é alheia a crise energética — para aplicação ao tratamento e estabilização de efluentes industriais (Metcalf & Eddy, 1979), emergindo como alternativa prática e económica aos processos aeróbios de tratamento (Hickey *et al.*, 1991).

Estes aspectos despertaram um interesse crescente nos centros de investigação, o que deu origem a uma melhor compreensão e conhecimento do funcionamento do processo nas suas várias

componentes, em particular ao nível do metabolismo dos microrganismos, tendo por isso evoluído para novas gerações de reactores de alta tecnologia, dando origem a uma autêntica revolução tecnológica comparativamente com os sistemas convencionais das primeiras gerações.

De facto, nos últimos 25 anos adquiriu-se um conhecimento considerável ao nível do projecto, operação e controlo (Barnett e Andrews, 1992) dos sistemas de tratamento de alta tecnologia de digestão anaeróbia de efluentes líquidos, constatando-se, como objectivo fundamental e comum a todos os sistemas, a capacidade efectiva dos reactores para obterem tempos de retenção hidráulico e de retenção de sólidos distintos, acumulando elevadas concentrações de biomassa, pelos mais diversificados meios, em curtos tempos de retenção hidráulica (Hickey *et al.*, 1991).

1.2.3. Digestão anaeróbia semilíquida

Nesta classe, dado que a quantidade de água livre no intervalo de 6% a 15% de sólidos é muito diminuta e a mistura de fases, sólida e líquida, se apresenta sem uma consistência verdadeiramente sólida, admite-se uma subdivisão compreendida no intervalo entre 6%-8% até 15%-22% a que se convencionou designar de digestão anaeróbia semi-seca (Zauner, 1989; Mata-Alvarez *et al.*, 1993), para a qual adoptámos, neste trabalho, a designação de semilíquida.

Na digestão anaeróbia semilíquida utilizam-se os reactores da classe líquida, embora na maioria dos casos funcionem por adaptação dos sistemas de movimentação de cargas, devido às condicionantes do comportamento reológico da deslocação de massas orgânicas, (Battistoni, *et al.*, 1993).

1.2.4. Digestão anaeróbia húmida

Ao contrário da digestão anaeróbia líquida, a digestão anaeróbia húmida processa efluentes orgânicos que, apesar de conterem elevados teores de humidade, se apresentam na forma pastosa/sólida, ou seja, não apresentam H₂O no estado livre. No limite, muitos compostos orgânicos com teores de 15% de ST não apresentam H₂O no estado livre (Zauner, 1989).

Por isso, só a partir de um teor de sólidos superior a 15% o efluente evidencia uma consistência pastosa, apresentando um comportamento reológico ao escoamento específico, que obriga, por vezes, à implementação de sistemas mecânicos adequados para permitir a movimentação de massas, resultando, portanto, reactores e sistemas com concepções diferentes dos que são utilizados para efluentes líquidos. Todavia, para Mata-Alvarez *et al.* (1993) só a partir de 22% de teor de sólidos podemos designar o processo de digestão anaeróbia húmida.

Dado que o processo biológico necessita de água para o seu desenvolvimento, constatou-se que para concentrações até 30% de sólidos se obtém produções consideráveis de biogás (Wujcik e Jewell, 1980). À medida que se aumenta o teor de sólidos acima de 30%, verifica-se que, em geral, isso origina uma redução da biodegradação da matéria orgânica e que, para se obter uma produção de biogás equivalente, são necessários tempos de retenção mais elevados, aumentando o risco da concentração de ácidos orgânicos voláteis (Zauner, 1989), podendo originar a inibição do processo (Noike e Mizuno, 2000).

A aplicação da digestão anaeróbia húmida, apesar de ser muito recente, apresenta já um bom nível de realizações práticas, em consequência de nos últimos anos se verificar um enorme desenvolvimento ao nível da investigação, particularmente no tratamento de resíduos sólidos urbanos. Esta solução assume-se, assim, como uma solução de tratamento de enorme potencial não só para resíduos sólidos urbanos, mas também para resíduos sólidos orgânicos industriais, agro-industriais e agrícolas.

1.3. Aspectos relevantes da aplicação da digestão anaeróbia aos resíduos sólidos

1.3.1. O processo como solução ambiental

A produção de resíduos sólidos varia de forma significativa para cada país, tanto em termos quantitativos como qualitativos, parecendo, em qualquer caso, reflectir o nível de desenvolvimento socioeconómico de cada sociedade, constituindo os respectivos escoamento e tratamento um dos mais importantes problemas ecológicos e sociais que se colocam actualmente à humanidade (Apetato *et al.*, 1999).

Para dar resposta à resolução destes problemas têm sido desenvolvidos sistemas de gestão que, no essencial, incluem quatro operações fundamentais: a) a recolha, b) o transporte, c) o tratamento e d) a deposição em destino final (Apetato *et al.*, 1999).

Contudo, se por um lado, os custos associados ao escoamento e destino final são cada vez mais elevados, por outro, em muitos casos as soluções adoptadas não são as mais adequadas, tanto numa perspectiva de minimização do risco sanitário e de saúde pública, como numa perspectiva de reutilização e valorização do potencial energético endógeno dos resíduos.

Por isso, a gestão dos resíduos sólidos está hoje no topo da agenda ambiental da maioria dos países e é reconhecida e encarada como uma questão com importantes implicações a nível global, uma vez que não só não é fácil conter os níveis de produção actuais como se prevê um elevado crescimento nos próximos anos (Mesquita e Neto, 1994).

A quantidade de resíduos produzida na Comunidade Europeia a 27, considerando os últimos valores conhecidos, ou estimados, desde 1995 até 2003 e excluindo a Espanha, Chipre e a Lituânia, por ausência de valores neste intervalo de tempo, é de cerca de 2,184 biliões de t/ano (Eurostat, 2007). Estas produções são originadas fundamentalmente pela actividade agrícola, mineração e escavação, demolição, resíduos sólidos urbanos e industriais e lamas de estações de tratamento de águas residuais.

Estes valores são indicativos da dimensão do problema, tendo-se criado um verdadeiro mercado de resíduos onde se potenciam várias acções de desenvolvimento, tais como a educação, a formação e a investigação de modo a conseguir minimizar a produção, aumentar a confiança nas soluções tecnológicas, eliminar os riscos associados aos processos e garantir a reutilização e valorização através de processos de reciclagem ou energéticos.

As grandes produções de resíduos sólidos orgânicos, quer sejam originadas pelas grandes concentrações urbanas, ou pela produção agrícola e industrial intensivas, criaram problemas graves ao escoamento e tratamento desses resíduos. Nesta perspectiva, a digestão anaeróbia para resíduos sólidos (semilíquida e húmida) apresenta-se como uma solução adequada, dado que, com a sua capacidade para biodegradar as fracções voláteis da matéria orgânica, pode reduzir

quantidades significativas de resíduo orgânico, eliminando assim, parte dos problemas do escoamento e tratamento dos mesmos.

Apresenta ainda como outras grandes vantagens, ganhos energéticos quer com a produção de metano, quer com a redução do consumo energético nos equipamentos, bem como, a produção de um resíduo como fertilizante (Sonesson *et al.*, 2000; Edelman *et al.*, 1999; Hamzawi *et al.*, 1999).

Além da redução global dos resíduos, que pode representar para um resíduo sólido urbano com 50% de matéria orgânica uma destruição entre 25% a 45% de ST, existem outros aspectos também importantes em termos ambientais, que resultam da aplicação directa da tecnologia, tais como: i) controlo de líquidos lixiviados, ii) remoção de CQO e estabilização da matéria orgânica, iii) eliminação de odores, iv) eliminação de microrganismos patogénicos e v) redução de emissões de CO₂ e CH₄ para a atmosfera.

Quanto ao controlo de líquidos lixiviados, situação que exige o maior cuidado no caso dos aterros sanitários, para precaver contaminações do solo ou dos aquíferos, a digestão anaeróbia pode utilizar estes compostos para a produção de biogás e promover a estabilização dos mesmos, reduzindo desta forma tanto o seu conteúdo poluente, como a sua ecotoxicidade potencial.

Do mesmo modo, a matéria orgânica, após o processo de digestão anaeróbia, apresenta uma relação C/N com valores inferiores a 18, pH neutro e uma elevada remoção de CQO, o que permite processar os resíduos com menores riscos em fases subsequentes do tratamento, uma vez que a matéria orgânica se encontra estabilizada, podendo, com um tratamento complementar de compostagem, ser utilizada directamente como fertilizante/correctivo orgânico na agricultura.

A eliminação de odores e a eliminação de grande parte de microrganismos patogénicos apresentam-se do ponto de vista estético e sanitário como aspectos muito interessantes, numa perspectiva de higienização para tratamento complementar ou para aplicação posterior como subprodutos de processos de reciclagem, sem que isso implique um custo adicional em termos energéticos.

Para além destes efeitos ambientais directos, que resultam da aplicação da tecnologia de digestão anaeróbia a resíduos sólidos, existem outros efeitos ambientais indirectos em consequência da produção de biogás e sua utilização, que seguidamente se descrevem.

A biodegradação da matéria orgânica em processos naturais ou em sistemas de tratamento não controlados produz e liberta para a atmosfera grandes quantidades de emissões gasosas, nomeadamente metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e óxido nitroso (N₂O).

Hoje, reconhece-se que para além das causas naturais, das quais se salientam o movimento das placas tectónicas, a orogénese e as alterações nas correntes oceânicas (Peixoto e Oort, 1992), as emissões gasosas e a concentração atmosférica de gases antropogénicos têm também implicações nas alterações climáticas (Santos, 2006). A aplicação da digestão anaeróbia a resíduos sólidos permite controlar e reduzir parte dessas emissões gasosas.

Um dos problemas mais graves da emissão de compostos gasosos para a atmosfera tem a ver com o fenómeno do efeito de estufa (Ramanathan, 1998; Rodhe *et al.*, 1998), onde o CH₄ é cerca de 20 vezes mais activo neste processo que o próprio CO₂ (Collares-Pereira, 1998).

Se, por um lado, não há a certeza que a modificação na composição atmosférica já tenha provocado alterações climáticas (Santos, 2006), por outro, pode concluir-se, pela avaliação do “Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)”, no seu 4º relatório, que é inequívoco o fenómeno do aquecimento global acompanhado do aumento das temperaturas médias do ar e dos oceanos, da fusão generalizada da neve e do gelo, com a subida do nível médio global do mar (IPCC, WGI, 2007). Para Nunes e Santo (1994), a temperatura média global do planeta aumentou entre 0,3 e 0,6°C nos últimos 100 anos, com os 5 anos mais quentes na década de 80 e um aumento global do nível do mar de 10-20 cm.

As emissões gasosas globais aumentaram de um valor pré-industrial de 715 ppb para 1774 ppb em 2005 (Santos, 2006). O CO₂ só por si foi responsável nos últimos 200 anos por mais de 50% do reforço dos gases com efeito de estufa (Nunes e Santo, 1994).

De facto, o desenvolvimento socioeconómico registado após a Revolução Industrial, que teve entre outras consequências uma crescente utilização dos combustíveis fósseis, levou a um aumento brutal das emissões de CO₂ para a atmosfera, sem ter havido durante muitos anos a suficiente preocupação para os problemas inerentes a essas emissões.

Julgava-se que a função fotossíntese na produção de oxigénio e biomassa e o oceano na utilização dos excedentes de CO₂, fixando-os na forma de bicarbonatos — em que existem respectivamente 700x10⁹ e 50000x10⁹ toneladas de CO₂ —, funcionariam como destino final que poderia resolver indefinidamente este problema (McKibben, 1990).

Esta teoria mostra, à luz do conhecimento actual, e tendo em atenção as descobertas de R. Revelle e H. Suess em 1957, que a camada superior dos oceanos, onde ocorrem as principais trocas apenas absorve uma pequena quantidade do excesso de CO₂ produzido pelo Homem (Réffega *et al.*, 1994). Assim, prevalecendo uma acentuada desflorestação do planeta é previsível que o balanço do ciclo do carbono esteja em desequilíbrio, ou seja, que a atmosfera esteja a receber mais carbono do que aquilo que a fotossíntese e o oceano são capazes de transformar ou absorver (Collares-Pereira, 1998).

Note-se que nos últimos anos, se gerou na Europa um consenso que considera a interferência, sobre o sistema climático perigosa quando conduz a um aumento da temperatura média global da atmosfera à superfície superior a 2°C (Santos, 2006). Este aumento de temperatura poderá influenciar futuras alterações climáticas, prevendo-se impactes muito negativos, como por exemplo sobre: a saúde humana, as zonas costeiras, o ciclo da água, a floresta, o sector energético e os serviços (Garrido, 2002), não se podendo ignorar inevitáveis impactes cumulativos.

Em termos globais, as emissões anuais de CO₂ aumentaram de uma média de 6,4 GtC (1GtC equivale a 3,67 GtCO₂), na década de 1990 para 7,2 GtC no período de 2000-2005. O conhecimento actual sobre o ciclo do carbono e o sistema climático permitem concluir que para estabilizar a concentração do CO₂ em 450 ppm é necessário diminuir o valor cumulativo médio de emissão no século XXI de 670 GtC (que corresponde a um valor médio anual de 6,7 GtC) para 490 GtC (IPCC, WGI, 2007).

É pouco provável que, para estes valores, o aumento de temperatura média global seja inferior a 2°C (Santos, 2006). Eamus (1993) estima que, pelo aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera, se venha a verificar um aumento da temperatura média global do planeta da ordem de 2-4° C nos próximos 100 anos.

Tendo em atenção o estado de desenvolvimento de algumas economias emergentes de países de grande dimensão à escala global, de que são exemplos a China (0,76 tC) e a Índia (0,32 tC), cujos valores médios de emissões globais anuais *per capita*, neste início de século, comparados com os da U.E. (2,4 tC) e os dos E.U.A. (5,4 tC) (Santos, 2006) são mais baixos, será de esperar um aumento de emissões de gases com efeito de estufa, dado o direito ao progresso que os primeiros proclamam.

É ainda importante ter presente que já não é possível evitar as alterações climáticas antropogénicas no século XXI. O que se pode e deve fazer é pôr em prática, rapidamente, medidas de mitigação capazes de evitar que se agravem de forma perigosa. Importa também salientar que a curto e médio prazo os impactes das alterações climáticas não são todos negativos. Em algumas regiões, como por exemplo, nas latitudes elevadas da América do Norte e Eurásia, o aumento da temperatura irá possibilitar a expansão das áreas florestais e da agricultura. Porém, noutras regiões mais vulneráveis, os impactes serão sobretudo negativos, como é o caso da região Mediterrânica e do Sul da Europa onde Portugal se insere (Santos, 2006).

Por outro lado, o aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera e o aquecimento global poderão induzir outras consequências imprevisíveis no planeta, tais como o aumento da fotossíntese e, conseqüentemente, a alteração do ciclo da matéria orgânica ao nível do solo. O excesso de CO₂ irá originar um enriquecimento de matéria orgânica em carbono e menores taxas de decomposição, levando o aumento de temperatura, ao nível do solo, a estimular a actividade microbiana, facilitando a produção da matéria orgânica.

Se se materializar um desfaseamento entre o uso de nutrientes pelas plantas e a mineralização da matéria orgânica, o efeito global pode ser de desequilíbrio entre os dois processos, no ciclo dos nutrientes, podendo ocorrer fenómenos de acidificação dos solos a curto prazo, lixiviação de compostos implicando a diminuição de N ao nível do ecossistema e actividades de desnitrificação, com libertação de NO₂ para a atmosfera (Martins-Loução *et al.*, 1994).

A produção de biogás, proveniente dos resíduos orgânicos, e a sua utilização como combustível de substituição de combustíveis convencionais, pode induzir reduções efectivas de emissões de partículas, NO_x e CO_x, resultantes da combustão desses combustíveis convencionais e eliminação de produção de cinzas nas centrais de carvão. De referir que a produção média de cinzas por hora e por reactor na central de Sines é de 13 t (85% cinzas volantes e 15% escórias).

Em 1994 as previsões indicavam de que no ano 2000 a quantidade total de cinzas geradas nas centrais térmicas europeias fosse de cerca de 100 milhões de t/ano (Rosa, 1994).

Refira-se que as directivas comunitárias mais recentes sobre tratamento de resíduos sólidos urbanos e os problemas ambientais inerentes às tecnologias convencionais de tratamento deste tipo de resíduos, permitem considerar a digestão anaeróbia como uma solução de tratamento fundamental, uma vez que destrói a fracção orgânica biodegradável desses resíduos e reduz as emissões gasosas de gases com efeito de estufa através de produção controlada.

Por isso, a sua aplicação aos resíduos sólidos, e em particular aos resíduos sólidos urbanos, apresenta-se como uma solução economicamente atractiva e tecnologicamente inovadora que pode complementar tecnologias convencionais de tratamento.

1.3.2. O processo como fonte alternativa de energia renovável

As limitações dos recursos energéticos convencionais, cuja escassez é cada vez mais acentuada, face ao desenvolvimento industrial, exigem cada vez mais a aplicação de soluções tecnológicas capazes de promover a valorização, a reciclagem e, ou a poupança de recursos disponíveis.

Assim, a digestão anaeróbia aplicada aos resíduos sólidos de natureza predominantemente orgânica emerge como uma tecnologia que, para além dos aspectos ambientais, é capaz, de modo cada vez mais consistente, valorizar o potencial energético desses resíduos. Nestas condições, a digestão anaeróbia recicla os resíduos sólidos para que estes possam ser considerados como recursos endógenos não desprezáveis, numa perspectiva de matéria-prima fundamental a um processo energético.

Se se considerar o valor de cerca de 40 % para o teor de carbono orgânico degradável de um resíduo sólido urbano fresco (Marty *et al.*, 1987) e que a fracção dissimilável (SV), tendo como referência os valores de carbono orgânico degradável, esteja compreendida num intervalo de 50% a 95% (Palmowski e Müller, 1999), admitindo portanto um valor médio de 72,5% e uma produção de gás metano de 0,18 a 0,22 m³ CH₄/kg SV (Owens e Chynoweth, 1993; O'Keefe *et al.*, 1993), obtém-se, conforme se pode constatar através do Quadro 1.1 (adaptado do Eurostat, 2007) para o conjunto dos

países da U.E. a 27 membros, uma estimativa do potencial energético global da ordem de 9×10^6 TEP/ano.

Note-se que este valor corresponde à produção global de RSU, ou seja, sem ter em conta que apenas uma fracção será susceptível de utilização para recuperação de energia.

Quadro 1.1- Produção de energia a partir da matéria orgânica dos RSU

País	População 2005 (10^6)	Produção RSU (2004) (kg per capita/ano)	Produção RSU (10^3 t/ano)	Fracção SV (10^3 t/ano)	Produção CH ₄ (10^6 m ³ /ano)	Produção Equivalente Propano (10^6 kg/ano)	Produção Equivalente Petróleo (10^6 TEP/ano)
BÉLGICA	10,4	469	4878	1415	311	150	0,171
BULGÁRIA	7,8	278	2168	629	138	67	0,076
REPÚBLICA CHECA	10,2	471	4804	1393	307	148	0,168
DINAMARCA	5,4	696	3758	1090	240	116	0,131
ALEMANHA	82,5	600	49500	14355	3158	1524	1,730
ESTÓNIA	1,3	449	584	169	37	18	0,020
IRLANDA	4,1	869	3563	1033	227	110	0,125
GRÉCIA	11,1	433	4806	1394	307	148	0,168
ESPAÑA	43	662	28466	8255	1816	876	0,995
FRANÇA	60,6	567	34360	9964	2192	1058	1,201
ITÁLIA	58,5	538	31473	9127	2008	969	1,100
CHIPRE	0,7	730	511	148	33	16	0,018
LETÓNIA	2,3	311	715	207	46	22	0,025
LITUÂNIA	3,4	366	1244	361	79	38	0,044
LUXEMBURGO	0,5	668	334	97	21	10	0,012
HUNGRIA	10,1	506	5111	1482	326	157	0,179
MALTA	0,4	572	229	66	15	7	0,008
HOLANDA	16,3	624	10171	2950	649	313	0,356
ÁUSTRIA	8,2	627	5141	1491	328	158	0,180
POLÓNIA	38,2	256	9779	2836	624	301	0,342
PORTUGAL	10,5	434	4557	1322	291	140	0,159
ROMÉNIA	21,7	378	8203	2379	523	252	0,287
ESLOVÉNIA	2	435	870	252	56	27	0,030
ESLOVÁQUIA	5,4	274	1480	429	94	46	0,052
FILÂNDIA	5,2	455	2366	686	151	73	0,083
SUÉCIA	9	464	4176	1211	266	129	0,146
INGLATERRA	60	600	36000	10440	2297	1108	1,259
média/totais	489	509	259248	75182	16540	7980	9,063

A estimativa de produção global referida, correspondente a cerca de 68 milhões de barris de petróleo/ano, não é desprezável, tendo em atenção o baixo nível de recursos energéticos próprios da Europa, a 25 membros, em que a dependência externa em 2004 foi de 53,8 %. De facto, apenas a Dinamarca se apresenta como país exportador, com uma dependência externa de -53,5 %, e países como Inglaterra, Alemanha, França, Itália e Espanha, economias de grandes consumos

energéticos, apresentam dependências externas de energia respectivamente de 5,2%, 64,6%, 54,3, 87,7 e 81%. Portugal apresenta uma dependência externa de cerca de 97% (Gikas e Keenan, 2006).

1.4. Tecnologias e processos de digestão anaeróbia aplicadas a resíduos sólidos

1.4.1. Pré-tratamentos

De uma maneira geral qualquer resíduo sólido orgânico apresenta um elevado grau de complexidade, tendo em perspectiva a sua utilização num processo de digestão anaeróbia. Referem-se seguidamente algumas opções de pré-tratamentos que utilizam meios mecânicos, térmicos, biológicos ou químicos com o objectivo fundamental de otimizar o referido processo, designadamente através da melhoria da operacionalidade dos reactores e da solubilização da matéria orgânica particulada biodegradável, visando portanto o aumento da respectiva eficiência e, conseqüentemente, a maximização da rendibilidade do correspondente investimento.

De facto, enquanto na digestão anaeróbia de efluentes líquidos a fase limitante do processo biológico é, normalmente, a fase metanogénica, uma vez que os sólidos orgânicos se encontram dissolvidos ou em suspensão no meio líquido, na digestão anaeróbia húmida os sólidos orgânicos estão muitas vezes na forma de partículas sólidas, geralmente de grandes dimensões, pelo que a fase limitante do processo biológico é a fase hidrolítica (Hartmann *et al.*, 1999; Nopharatana *et al.*, 2007), pela morosidade da solubilização da matéria orgânica.

A aplicação de um pré-tratamento pode aumentar as condições de solubilização e, deste modo, otimizar a produção de biogás melhorando as condições de biodegradação ao nível de substrato, permitindo passar de produções típicas de 220 L CH₄/kg SV para produções de 400 L CH₄/kg SV (Hartmann *et al.*, 1999). Por exemplo, uma fracção elevada da matéria orgânica não biodegradada, cerca de 25% (Hartmann *et al.*, 1999), pode ser aproveitada se se conseguir tornar acessível a celulose ao processo de hidrólise (Fan *et al.*, 1982), conforme ilustra a Figura 1.1.

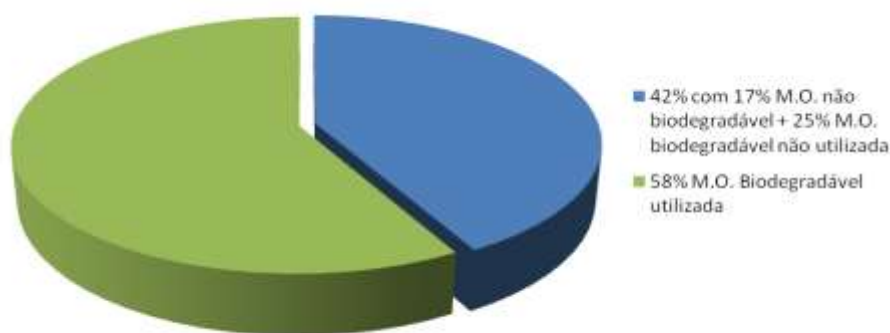


Figura 1.1 - Fracções orgânicas potencialmente biodegradáveis (adaptado de Hartmann *et al.*, 1999)

Chynoweth e Jerger (1985) e Sharma *et al.* (1988) concluíram que, regra geral, o potencial de produção de biogás aumenta com a redução da dimensão das partículas e com o aumento da respectiva área de contacto, ou seja, da correspondente superfície específica. Embora Lissens *et al.* (2001) considerem que as etapas de pré-tratamento resultam na perda de 15-25% de SVT com reduções da produção de biogás na mesma proporção, admitem o pré-tratamento como uma inevitabilidade para a remoção de partículas pesadas que podem danificar equipamentos.

Apesar da divergência de opiniões sobre esta matéria, pode-se considerar que um pré-tratamento que actue na redução da dimensão das partículas, no aumento da superfície de contacto da matéria orgânica insolúvel biodegradável ou na remoção de partículas que possam vir a afectar o sistema, será sempre positivo porque potencia condições de solubilização, acelerando a fase hidrolítica e favorecendo as condições biológicas do processo. Assim, de entre outros pré-tratamentos, salientam-se:

a) Acção mecânica

- *Separação da componente orgânica dos resíduos*

Basicamente é constituída por um conjunto de crivos rotativos, normalmente dois ou três, com malhas de dimensões diferentes, que separam os vários componentes dos RSU em função do tamanho das partículas, incluindo a componente orgânica. Esta solução justifica-se sempre que a tecnologia de digestão anaeróbia utilizada exija a separação da componente orgânica. Mas, sempre que possível, é aconselhável a substituição desta solução pela implementação de sistemas de recolha selectiva.

- *Trituração mecânica*

A trituração mecânica consiste na utilização, antes do reactor, de um equipamento mecânico que através de um sistema de trituração e/ou corte permite reduzir o tamanho das partículas ou aumentar a sua superfície de contacto. Esta acção é particularmente interessante para as biofibras, em que a ruptura da estrutura lenhino-celulósica aumenta a superfície de contacto, permitindo a utilização da celulose como matéria orgânica biodegradável para a produção de biogás (Palmowski e Müller, 1999; Hartmann *et al.*, 1999).

b) Acção térmica

- *Termoquímico*

Este pré-tratamento consiste basicamente na adição de um composto químico (ex. Na OH) para regularização do pH, de modo a aumentar a solubilização da CQO através de um aumento de temperatura. As condições de funcionamento desenvolvem-se a pH constante (pH=12), variando a temperatura entre 90°C e 200°C, num período de 20 a 40 minutos. (Haug *et al.*, 1983; Li e Noike, 1992).

O processo desenvolve-se em sistema de autoclave, onde é introduzido o substrato com pH previamente controlado através de adição do composto químico. O aumento da temperatura é feito muito rapidamente (20 a 40 minutos) até aos 200 °C (máximo), verificando-se depois um arrefecimento lento, podendo demorar duas horas nesta fase (Delgenès *et al.*, 1999).

- *Hidrólise térmica*

Este conceito combina a temperatura e a pressão como agentes catalisadores do processo hidrolítico, a fim de promover a solubilização da matéria orgânica dos resíduos para acelerar o processo enzimático. A operação do sistema depende da composição dos resíduos. No caso de restos de alimentos, o processamento efectua-se a temperaturas entre 160°C e 200°C e pressões acima de 40 bar durante 60 minutos (Schieder *et al.*, 1999).

Estas condições, para além de satisfazerem os requisitos higiénicos exigidos em alguns países europeus, permitem que mais de 70% da matéria orgânica seja solubilizada e esteja disponível para os microrganismos da fase hidrolítica, com valores de biodegradação de matéria orgânica de 60 a 80% para tempos de retenção da ordem de 10 dias (Schieder *et al.*, 1999).

c) Acção biológica

- *Compostagem*

A compostagem é um processo biológico aeróbio que, em condições controladas, decompõe os constituintes orgânicos. As reacções de oxidação, que permitem aos microrganismos a biodegradação da matéria orgânica, libertam calor que é utilizado para a síntese da biomassa, água e dióxido de carbono. Para manter o meio em condições aeróbias há que introduzir um sistema de arejamento que garanta o oxigénio indispensável ao processo para que este elemento não seja limitante para os microrganismos aeróbios.

A aplicação deste pré-tratamento, antes do processo de digestão anaeróbia, visa a biodegradação de matéria orgânica insolúvel melhorando as suas condições de solubilização, para que a fase de hidrólise se inicie mais rapidamente e com menos limitações. O grau de compostagem, para este objectivo, deve estar compreendido entre 10,4% e 20,8%. Valores superiores vão originar perdas de produção de biogás (Capela *et al.*, 1999).

Utilizando-se o regime mesófilo, os parâmetros de funcionamento devem satisfazer os seguintes valores: temperatura 40°C, caudal de arejamento 100 L/kg SV. min e relação C/N entre 20 a 40. O controlo é feito através de monitorização da produção de CO₂, uma vez que a partir da produção deste composto se pode quantificar o grau de compostagem adquirido (Capela *et al.*, 1999). Hasegawa e Katsura (1999) obtiveram, com base na utilização de bactérias termófilas (55 °C e 75°C) e variação de pH (5,5 a 8,5), valores de solubilização de matéria orgânica de 40% para períodos de processamento de 1 a 2 dias.

d) Acção química

- *Adição de reagentes (alcalinos ou ácidos)*

A utilização de um pré-tratamento por via química com a adição de reagentes, para melhorar as condições de solubilização da matéria orgânica num processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos, depende da possibilidade de tornar a celulose e a hemicelulose, presente nos resíduos por vezes com teores superiores a 50% (peso seco), num substrato capaz de ser utilizado por enzimas e microrganismos da fase de hidrólise e acidogénica (Beccari *et al.*, 1993).

O processo consiste na adição de um reagente (básico ou ácido), conforme ensaio prévio, que determina qual o melhor reagente a aplicar a cada tipo de resíduo durante um determinado período de tempo e temperatura, numa relação de 5 g de matéria orgânica de resíduos sólidos por 80 ml de solução (Beccari *et al.*, 1993).

1.4.2. Técnicas de otimização do processo biológico

1.4.2.1. Co-digestão

O princípio subjacente a um processo de co-digestão consiste na digestão anaeróbia da matéria orgânica disponível de um resíduo em associação com outros resíduos. São exemplos de co-digestão, a utilização de lamas residuais de efluentes domésticos e resíduos industriais, em particular de indústria alimentar (Kübler e Nimmrichter, 1999) ou de lamas residuais de efluentes domésticos e fracção orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU).

Relativamente aos resíduos sólidos urbanos a qualidade da respectiva fracção orgânica é muito variável e está intrinsecamente associada às actividades rurais, industriais e comerciais das populações e ao grau de urbanização da área geográfica (Mata Alvarez *et al.*, 1990) que envolve o perímetro de recolha.

Por outro lado, a fracção orgânica dos resíduos sólidos têm, principalmente, as seguintes proveniências: i) recolha selectiva, ii) recolha selectiva em unidades de produção intensiva de resíduos, tais como, mercados, cantinas, talhos e restaurantes e iii) unidades de tratamento de resíduos sólidos urbanos com separação da matéria orgânica (Di Palma *et al.*, 1999).

Assim, a matéria orgânica apresenta uma grande diversidade de características em função da sua proveniência, o que nalguns casos pode implicar limitações, necessitando, por exemplo, da adição de outro substrato que, de forma complementar, disponibilize características fundamentais para que os microrganismos se possam desenvolver de modo a que o processo ocorra sem constrangimentos ou limitações.

Também o efeito da sazonalidade nos resíduos sólidos urbanos que se reflecte na variação da respectiva composição ao longo do ano e na produção final de biogás (Kübler e Nimmrichter, 1999), pode ser atenuada com a introdução de um co-substrato que não apresente esse efeito de sazonalidade e, por isso, garanta uma maior homogeneidade nas características do substrato final, contribuindo para uma maior estabilidade na produção de biogás.

O aspecto mais significativo da co-digestão consiste na potenciação do processo biológico, através da obtenção de um substrato final que favoreça as características de biodegradabilidade do conjunto de substratos, que aumente o teor de SV de fácil solubilização e, subsequentemente, que torne menos limitante a fase de hidrólise do processo.

Esta co-associação de diferentes fontes de substrato, na maior parte dos casos com teor de humidade muito superiores aos de qualquer resíduo sólido, em particular dos resíduos sólidos urbanos, permite um efluente final com teores de sólidos mais baixos, potenciando principalmente o princípio da digestão anaeróbia semilíquida (Brinkman, 1999; Cecchi *et al.*, 1988).

A variação da composição do substrato final composto por matéria orgânica dos resíduos sólidos urbanos e lamas de águas residuais domésticas influencia as produções de biogás de forma significativa, tanto em termos quantitativos como qualitativos. A composição de substrato final com 30/70 de lamas/matéria orgânica de resíduos sólidos urbanos apresenta-se como a melhor relação num processo de co-digestão, no que respeita a produção de biogás em termos de qualidade e quantidade. Um aumento no teor de matéria orgânica dos resíduos sólidos urbanos implica um aumento da produção de biogás, mas um decréscimo no teor de CH₄ (Di Palma *et al.*, 1999).

As condições de operação de um processo de co-digestão tendo como substrato uma mistura de resíduos sólidos urbanos e lamas de águas residuais domésticas, podem variar entre 0,376 e 8,96 kg SVT/m³.d sendo o valor óptimo, em termos de aumento da produção de biogás, 6,38Kg SVT/m³.d (Di Palma *et al.*, 1999).

Na Dinamarca concretizou-se uma importante experiência de co-digestão com mais de 20 unidades centralizadas com funcionamento em co-digestão que utilizam como substrato matéria orgânica de resíduos sólidos de cozinhas e matadouros e lamas flotadas da indústria de carne e peixe (Brinkman, 1999).

No caso do processamento em co-digestão dos resíduos orgânicos de cozinhas (recolha selectiva) com lamas flotadas de matadouros, as condições de operação do processo de digestão anaeróbia em regime termófilo apresentam uma eficiência média de biodegradação de 72% e uma média de produção de biogás de 30 m³/m³ de efluente com 65% de CH₄. A estabilização do processo verifica-se para valores de carga média de 3,5 kg CQO/m³ reactor.d (Brinkman, 1999).

No Quadro 1.2 (Cecchi *et al.*, 1993) comparam-se as condições de operação de um reactor, num caso, exclusivamente com a fracção orgânica de resíduos sólidos urbanos e, no outro, num processo de co-digestão de matéria orgânica de resíduos sólidos urbanos/algas (de processos de eutrofização de lagoas numa relação 9/1) (Cecchi *et al.*, 1993).

Quadro 1.2 - Resultados operacionais do reactor

	FORSU +ALGAS (9:1 ST base)	CONTROLO (100% FORSU)
CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO:		
TRH, d	7,50	8,50
kg SVT/ m ³ .d	13,40	13,40
ST resíduo fresco, g/kg	204,80	177,10
SVT, %ST	48,80	60,10
RESULTADOS DO REACTOR:		
Produção de biogás (m ³ / m ³ .d)	4,62	4,31
Produção biogás (m ³ /kg SVT)	0,35	0,32
CH ₄ , %	60,60	58,80
CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES FINAIS:		
ST, g/Kg	138,90	141,70
SVT, %ST	50,20	48,60
pH	7,53	7,23
gCaCO ₃ /L	4,95	4,06
Ácidos voláteis, mg CH ₃ COOH/L	461,20	430,30

Verifica-se, da análise do Quadro 1.2, que embora o reactor em co-digestão (FORSU+ALGAS) apresente condições de operação, nomeadamente TRH e teores de SVT mais desfavoráveis, os resultados, quer relativos à produção de biogás e teores de metano, quer relativos às características do efluente final, são melhores que os resultados apresentados pelo reactor a operar apenas com FORSU. Pode-se, portanto, concluir que a co-digestão apresenta, nestes aspectos, algumas vantagens competitivas.

Todavia, a co-digestão apresenta como principal condicionante à sua aplicabilidade a disponibilidade próxima de um substrato que possa valorizar as características da matéria orgânica dos resíduos sólidos urbanos, sem que isso implique um custo de transporte superior ao ganho do potencial metanogénico esperado pela sua utilização.

1.4.2.2. Separação de fases

O processo da digestão anaeróbia tanto pode ser desenvolvido num único reactor, sem separação de fases, como em dois reactores com separação de fases. Neste último caso, no primeiro reactor processa-se a fase hidrolítica/acidogénica, que consiste na solubilização da matéria orgânica complexa e respectiva transformação em ácidos orgânicos voláteis, e, no segundo reactor, processa-se as restantes fases, acetogénica/metanogénica, com a transformação de ácidos orgânicos voláteis em acetato e hidrogénio e, consequentemente, em CH_4 e CO_2 (Ghosh *et al.*, 1999).

Embora os resíduos sólidos possam ser processados em reactores que funcionam num único estágio contemplando em si mesmo todas as fases do processo, a separação das fases hidrolítica/acidogénica da acidogénica/metanogénica em resíduos complexos pode ser interessante, se atendermos a que a concentração de compostos insolúveis desses resíduos é normalmente elevada, podendo atingir concentrações mínimas de 150 kg CQO/ t (IHEAUW, 1989).

Por outro lado, e como já foi referido, a fase de hidrólise é a fase limitante do processo de digestão anaeróbia húmida, por isso, exige um grande controlo, uma vez que só uma produção intensiva, na fase hidrolítica/acidogénica, pode levar a uma produção elevada de ácidos orgânicos voláteis (Ghosh *et al.*, 1999). Assim, os ácidos orgânicos voláteis produzidos na fase hidrolítica/acidogénica passarão ao segundo estágio do processo (2º reactor), constituindo o substrato para a fase metanogénica (IHEAUW, 1989).

No Quadro 1.3 (IHEAUW, 1989) indicam-se os valores limite de pH e de concentração de ácidos orgânicos voláteis para os quais o processo biológico não é inibido.

Quadro 1.3 – Valor limite do pH e da concentração dos ácidos orgânicos voláteis

Produto	pH	Concentração (ppm)
H COO ⁻	5,0-6,0	100-1000
CH ₃ COO ⁻	4,0-5,0	5000-10000
CH ₃ CH ₂ COO ⁻	5,0-6,0	1000
CH ₃ CH OH COO ⁻	5,0-6,0	5000-10000

Num sistema com fases separadas a operar com resíduos sólidos urbanos em regime mesófilo, na primeira fase o tempo de retenção hidráulica óptimo é de 2-3 dias e na segunda é de 8-9 dias, com uma produção específica de gás de aproximadamente $0,6 \text{ m}^3/\text{kg SVT}$ (Pavan *et al.*, 1999).

Segundo Lissens *et al.* (2001), cerca de 90% das estações de tratamento de resíduos sólidos urbanos que operam na Europa, à escala real, são apenas de um estágio. Aqueles autores referem que, o número de estágios conjuntamente com o teor de sólidos são dois aspectos importantes pela relevância que têm no custo, no desempenho e na viabilidade do processo.

1.4.2.3. Recirculação de lixiviados

A recirculação de lixiviados nos sistemas de tratamento anaeróbio de resíduos sólidos urbanos, nos processos semilíquido ou húmido, pode ser interessante, quer como elemento líquido a incorporar na componente sólida para adequação do teor de sólidos ideal ao processo, quer como agente inoculante do reator para a formação de biomassa, quer, ainda, como sistema de agitação do processo.

Contudo, Stroot *et al.* (2001) verificaram que num sistema, sem separação de fases e alimentação semi-contínua de resíduos sólidos orgânicos a elevada carga, a agitação mecânica contínua promovia a inibição do processo bastando, por vezes, a simples paragem da agitação mecânica para garantir a sua estabilização. Por exemplo, observaram que para teores de ST de 21% e cargas de $9,4 \text{ kg SVT}/\text{m}^3.\text{d}$, os reactores com reduzida agitação mecânica se mantinham estáveis com ligeira alteração de pH e baixa concentração de propionato, enquanto que, para as mesmas condições de substrato, mas operando o reator com agitação mecânica contínua se verificava oscilação de pH entre 6-8 e acumulação de propionato.

Libânio *et al.* (2003) avaliaram a influência da recirculação e do tratamento do lixiviado na digestão anaeróbia de RSU. Na experiência foram utilizados três reactores de 700 L durante 450 dias. O primeiro operou sem recirculação, o segundo operou com recirculação de lixiviado bruto e o terceiro operou com recirculação de lixiviado tratado associado a um reator UASB de 30 L. A produção de biogás ao fim de 140 dias do terceiro reator foi de 4 m^3 , o primeiro reator atingiu a mesma produção ao fim de 360 dias e o segundo reator não atingiu esta produção ao

fim do período experimental. O valor da CQO do lixiviado filtrado, dos três reactores no final da experiência foi de 10 g/L.

Salgado (2003) investigou as taxas e as frequências de recirculação óptimas para digestores (3,45 L) de FORSU, com 13% ST e temperatura mesófila, inoculados com lixiviado de um aterro sanitário com menos de um ano de operação. O estudo apontou para uma taxa de 10% de recirculação do volume de inóculo a cada 48h como sendo a de digestão mais estável. Note-se que esta taxa de recirculação foi a que produzia maior percentagem de CH₄ no biogás (63%).

Picanço *et al.* (2003) estudaram a digestão anaeróbia da FORSU em dois reactores (semilíquido e líquido) à temperatura mesófila, utilizando um reactor de 3,45 L para a componente sólida (FORSU e inóculo com 13% ST) e outro reactor de 28,8 L (filtro anaeróbio de fluxo ascendente) para a componente líquida (lixiviado e inóculo, sendo o inóculo constituído por lixiviado de aterro sanitário com menos de 1 ano de operação). O sistema obteve a maior percentagem de CH₄ (77%), operando com uma taxa de recirculação de 20% do volume de inóculo a cada 48h.

Vavilin *et al.* (2002) concluíram que a reduzida taxa de transferência de massa inicial (difusão de AV) diminuía o período de latência no início do processo de digestão, enquanto altas taxas de transferência de massa aceleravam a digestão de resíduos sólidos em estágios posteriores. A proposta de Vavilin *et al.* (2003) para satisfazer as condições verificadas na análise anterior é a de introduzir no processo um aumento progressivo de recirculação do lixiviado.

1.4.3. Desenvolvimento científico e tecnológico de reactores

1.4.3.1. Estado da tecnologia

Na sequência da crise do petróleo nos anos setenta, a União Europeia, em 1978, desenvolveu um programa de financiamento para apoio a projectos na área das energias renováveis, o qual contemplava as tecnologias de aproveitamento de biogás. Este programa proporcionou um desenvolvimento significativo da investigação e da aplicação prática dessas tecnologias aos resíduos sólidos urbanos.

Em Novembro de 1986 foi aprovado o financiamento de 153 projectos de sistemas de tratamento com utilização da digestão anaeróbia que visavam a produção de biogás, alguns dos quais previam a utilização dos resíduos sólidos urbanos como substrato (Cecchi *et al.*, 1988).

A história da digestão anaeróbia na Europa, para Nichols (2004), pode ser dividida em três fases: 1^a) décadas de 60 a 80, com pesquisas académicas financiadas pelos estados; 2^a) décadas 80 a 90, desenvolvimento de sistemas às escalas piloto e de demonstração e 3^a) décadas 90 a 2000, comercialização de sistemas desenvolvidos, devendo salientar-se que as limitações à separação de matéria orgânica em aterros provocou uma acentuada procura de tecnologias alternativas, a que no caso da digestão anaeróbia se associa a vantagem da recuperação de energia.

Para Grommen e Verstraete (2002) até ao início de 1990 a biotecnologia não tinha papel relevante no tratamento de resíduos sólidos. Posteriormente a recolha de resíduos com a separação na origem de materiais não biodegradáveis contribuiu para possíveis aplicações biotecnológicas, uma vez que a fracção remanescente de resíduo já possuía características orgânicas predominantes.

Em finais de 2002, havia na Europa 67 unidades de tratamento com recurso à digestão anaeróbia, com capacidade para tratar cerca de $1,675 \times 10^6$ t/ano (Uhlar Heffner, 2003). Só na Dinamarca existiam 9 estações com um processamento de 50×10^3 t/ano, tendo como objectivo para 2004 a existência de 20 estações centralizadas, em sistema de co-digestão, para poder processar 100×10^3 t de FORSU (Hartmann *et al.*, 2005). Presentemente, a capacidade instalada na Europa é de cerca de 3×10^6 t/ano (Macé *et al.*, 2005) e no mundo, com 152 unidades de tratamento, é de cerca de $5,9 \times 10^6$ t/ano (Feasibility Study Concerning Anaerobic Digestion in Northern Ireland, s. d.).

Os projectos realizados deram origem a soluções de grande interesse, quer ao nível da investigação e demonstração, quer da aplicação a casos reais. O desenvolvimento científico e tecnológico permitiu fazer emergir novas soluções no domínio da digestão anaeróbia, capazes de darem uma resposta eficaz ao problema dos resíduos sólidos, em particular dos urbanos, tanto numa perspectiva ambiental com a destruição da fracção orgânica, redução de emissões gasosas para a atmosfera, eliminação de cheiros e estabilização/mineralização de matéria orgânica, como numa perspectiva energética com a produção de biogás e consentânea transformação em energia eléctrica.

Segundo Nichols (2004), as tecnologias de digestão anaeróbia podem caracterizar-se por: a) número de estágios, 1 ou 2; b) ST do substrato, sendo semilíquido < 20% ou húmido > 20%; c) temperatura operacional, mesófila, 34-37°C, ou termófila, 55-60°C; d) sistema de agitação, por injeção de biogás, mecânico, ou por recirculação; e) geometria do reactor; f) regime contínuo, ou fechado e g) hidrodinâmica do reactor, mistura completa ou fluxo pistão.

Diversos projectos têm procurado esclarecer a influência das variáveis citadas, como é indicado no Quadro 1.4 (Davidsson *et al.*, 2007).

Quadro 1.4 – Resultados obtidos com reactores experimentais

Autor	Substrato	ST (%)	SV (%)	TR (dias)	carga (kg SV/m ³)	regime temperatura	Produções	CH ₄ (%)	Degradação (% de SV)
Davidsson <i>et al.</i> (2007)	FORSU	5,0	81-92	15,0	2,8	termófila	275-410 m ³ CH ₄ /t SVin	62,0	81,0
Bolzonella <i>et al.</i> (2003)	FORSU separado mecanicamente+ fracção "putrescible" do FORSU	20,0	62	13,5	9,2	termófila	230 m ³ CH ₄ /t SVin	68,7	n.d
Weiland (2000)	RSU	30,0	58	19,0	n.d	mesófila	380-420 m ³ CH ₄ /t SVin	nd	50-55
Fruteau de Lacroix <i>et al.</i> (1997)	FORSU (comida+resíduos de jardim)	30,0	n.d	20-55	n.d	mesófila	210-290 m ³ CH ₄ /t SVin	nd	n.d
Gallert e Winter (1997)	FORSU separado manualmente	18,0	90	19,0	9,7	termófila	350 m ³ CH ₄ /t SVin	59,0	65,0
Gunaseelan (1997)	FORSU separado mecanicamente	n.d	baixo teor	n.d.	n.d	termófila	128-319 m ³ CH ₄ /t SVin	nd	36-50
Rintala e Ahring (1994)	FORSU	n.d	n.d	n.d.	n.d	termófila	400-590 m ³ CH ₄ /t SVin	nd	n.d
Pauss <i>et al.</i> (1984)	FORSU separado manualmente	3-5,6	82-87	14-20	4,0	mesófila	430 m ³ CH ₄ /t SVin	nd	n.d

1.4.3.2. Tecnologias comerciais

1.4.3.2.1. Principais tecnologias disponíveis

No panorama internacional existem pelo menos 45 empresas que têm experiência de execução de projectos com utilização de resíduos sólidos orgânicos (Anexo III). Contudo, destas 45 tecnologias no Quadro 1.5, (Adaptado de “Feasibility Study Concerning Anaerobic Digestion in Northern Ireland” (s. d.)), identificam-se as nove soluções tecnológicas que só por si representam mais de 50% de toda a capacidade instalada de digestão anaeróbia de resíduos sólidos.

Quadro 1.5 – Capacidade instalada de algumas soluções tecnológicas de digestão anaeróbia

Tecnologia	Krüger	Valorga	AAT	Kompogas	LINDE	RPA	SPI	Dranco*	Entec**
Nº instalações	13	12	11	25	10	1	1	15	8
Capacidade instalada (10 ³ t/ano)	717	664,1	470,4	350	315,9	300	300	194,5	64,5
% total instalado	11,03	10,22	7,24	5,38	4,86	4,62	4,62	2,99	0,99

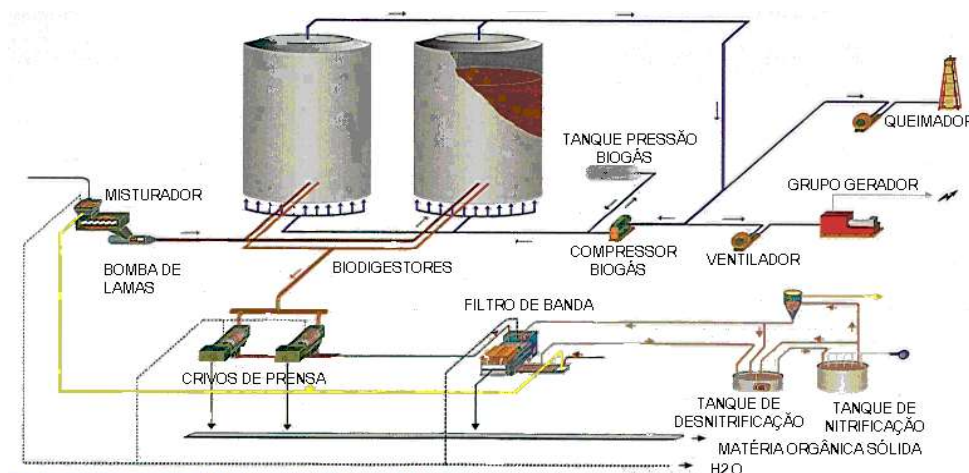
*Esta tecnologia apresenta três instalações de que não se conhecem as capacidades instaladas

**Esta tecnologia apresenta uma instalação de que não se conhece a capacidade instalada

As nove soluções tecnológicas de digestão anaeróbia de resíduos sólidos que se identificam no Quadro 1.5 resumem a informação constante dos quadros apresentados no Anexo III e tiveram como requisitos de selecção dois princípios: capacidade instalada superior a 4,5% dos 5,9x10⁶ t/ano da capacidade mundial instalada ou mais de 5 instalações em operação. Seguidamente, apresentam-se sumariamente quatro das nove soluções tecnológicas apresentadas no Quadro 1.5.

1.4.3.2.2. Tecnologia Valorga

Esta tecnologia que se identifica como “Tecnologia de fermentação seca [húmida] Valorga” consiste num reactor de alimentação contínua (Membrez e Nicolet, 1985; De Boosere *et al.*, 1986) que pode funcionar tanto em regime de temperatura mesófila como termófila, 37° e 60° respectivamente, com tempos de retenção que variam entre 12 e 15 dias, em função da temperatura, e com um teor de sólidos de 35% (Cecchi *et al.*, 1988). A Figura 1.2 ilustra esquematicamente o sistema.



Fonte: Reprodução catálogo Valorga

Figura 1.2- Esquema da tecnologia “Valorga”

No Quadro 1.6 (Cecchi *et al.*, 1988) mostram-se as condições de funcionamento do processo.

Quadro 1.6 - Condições de funcionamento da tecnologia “Valorga”

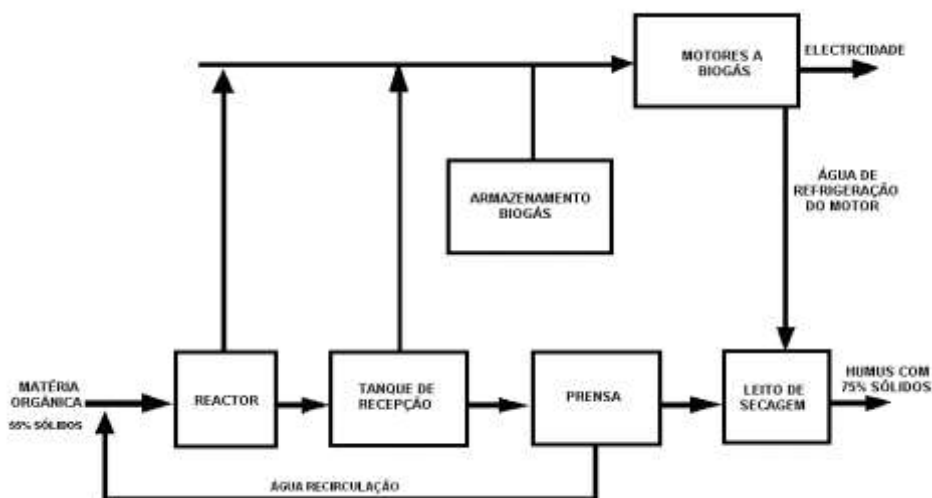
Condições	Regime Mesófilo ⁽¹⁾	Regime Termófilo ⁽²⁾
Tempo retenção (dias)	15	9
Carga orgânica (kg SVT/m ³ .d)	13,7	18-20
Produção gás (m ³ /m ³ .d)	4	6,5-8,0
Produção específica de CH ₄ (m ³ /kg SVT inicial)	0,23	0,22
Teor CH ₄ (%)	65	56
Sólidos Voláteis totais removido (% SVT removida)	45	50
Teor de sólidos totais no reactor (%)	35	35

(1) instalação piloto à escala semi-industrial

(2) instalação piloto à escala laboratorial

1.4.3.2.3. Tecnologia Dranco

Designado de Dranco, “**DRy ANaerobic COMposting**”, este sistema foi desenvolvido em parceria com a Universidade de Gent (Bélgica), para a aplicação à fracção orgânica de resíduos urbanos (IHEAUW, 1989). O sistema é constituído como se mostra no esquema que se apresenta na Figura 1.3 (IHEAUW, 1989).

**Figura 1.3 - Esquema da tecnologia “Dranco”**

A tecnologia pode funcionar em regime mesófilo (Cecchi *et al.*, 1988) e termófilo (De Baere, 1999), com tempos de retenção hidráulico que variam de 12 a 18 dias, sendo o teor de sólidos variável de 25 a 35% (Cecchi *et al.*, 1988), com sistema de alimentação contínua (Membrez *et al.*, 1985; De Boosere *et al.*, 1985). No Quadro 1.7 (Cecchi *et al.*, 1988) indicam-se as condições de operação da tecnologia.

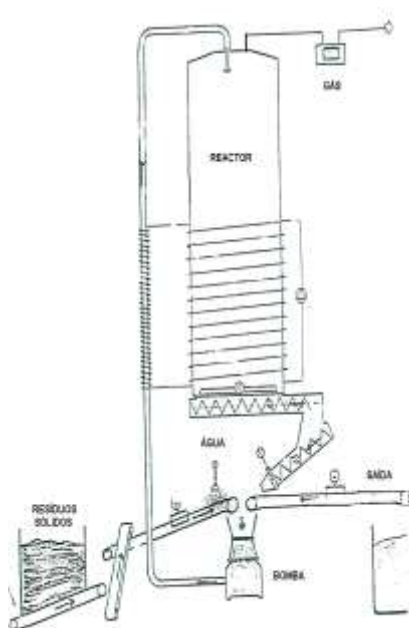
Quadro 1.7 - Condições de funcionamento da tecnologia “Dranco”

Condições	Regime Mesófilo ⁽¹⁾	Regime Termófilo ⁽²⁾
Carga orgânica (kg CQO/m ³ .d)	21,3	21,2
(kg SVT/m ³ .d)	15	15
Tempo retenção (dias)	14-21	16-21
Temperatura de funcionamento (°C)	35-40	50-55
Teor de sólidos (g ST/litro)	250-350	250-350
Produção de gás (m ³ /m ³ .d)	5,2	8,4
Produção CH ₄ (m ³ /m ³ .d)	2,8	-
Produção específica CH ₄ (m ³ /kg m. o. inicial)	-	104

(1) instalação piloto à escala semi-industrial

(2) instalação piloto à laboratorial

Na Figura 1.4 mostram-se aspectos desta tecnologia.



Reprodução: IHEAUW, 1989



Reprodução: catálogo tecnologia “DRANCO”

Figura 1.4 - Tecnologia “Dranco”

1.4.3.2.4. Tecnologia Kompogas

Nesta tecnologia de digestão húmida da fracção orgânica de resíduos sólidos urbanos o processo desenvolve-se na faixa termófila, com alimentação descontínua a um teor de sólidos totais de 30%. Utiliza um pré-tratamento por trituração mecânica, antes de os resíduos serem armazenados em silo adequado, sendo depois enviados para o biodigestor. A Figura 1.5 (Franke *et al.*, 1999) mostra esquematicamente o princípio de funcionamento de uma estação da “Kompogas”.

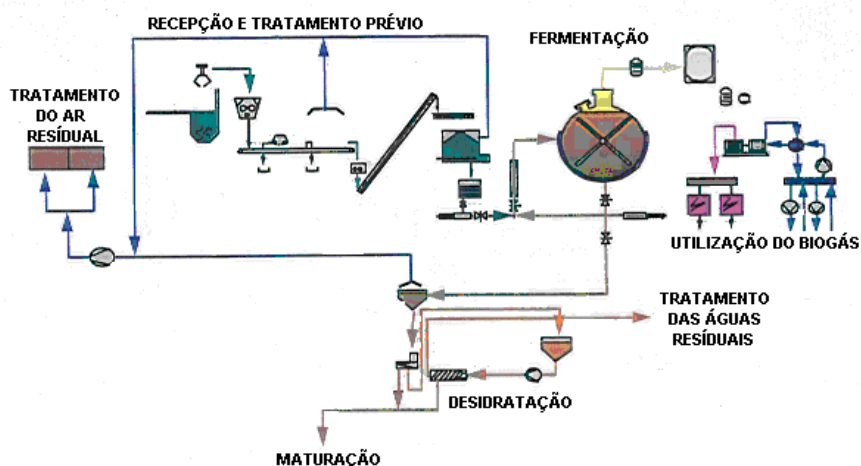


Figura 1.5 - Esquema da tecnologia “Kompogas”

Na Figura 1.6 (Franke *et al.*, 1999) mostram-se algumas das características fundamentais da referida tecnologia.

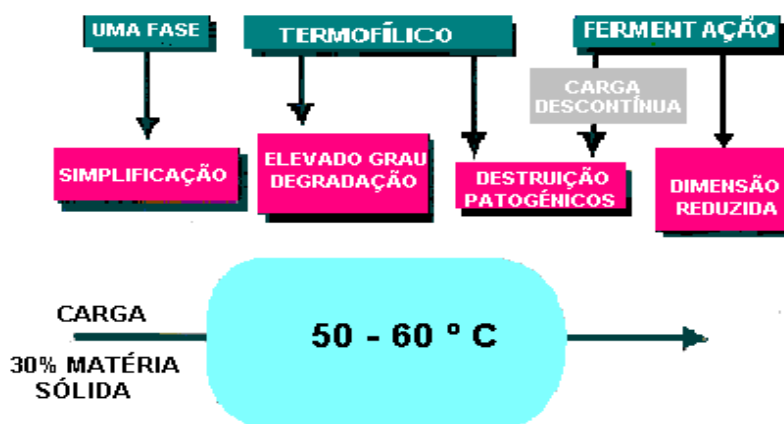


Figura 1.6 - Características da tecnologia “Kompogas”

1.4.3.2.5. Tecnologia Kruger

A tecnologia “Kruger” utiliza um processo de digestão anaeróbia semilíquida. Este sistema tem tido um enorme desenvolvimento na Dinamarca para processamento da fracção orgânica de resíduos sólidos urbanos. A Figura 1.7 mostra um diagrama do sistema.

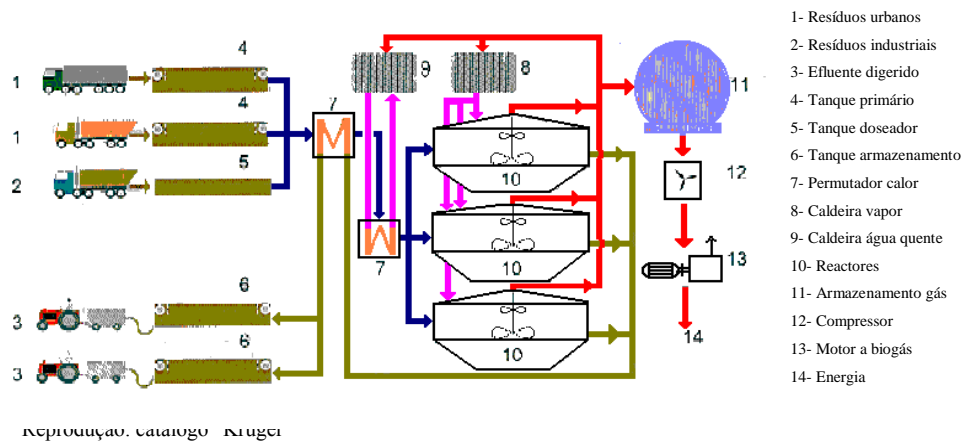


Figura 1.7 - Esquema da tecnologia “Kruger”

Na Figura 1.8 mostra-se a implantação do sistema com a utilização de três reactores.



Figura 1.8 - Aspecto geral de uma instalação de biogás da tecnologia “Kruger”

1.5. Aspectos fundamentais da digestão anaeróbia

1.5.1. Factores ambientais

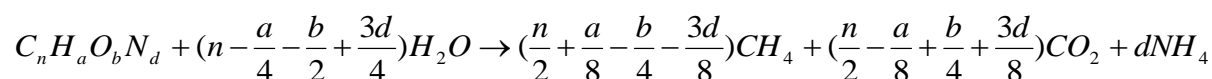
1.5.1.1. Teor de sólidos

Um dos interesses fundamentais da digestão anaeróbia semilíquida e/ou húmida, aplicada a resíduos sólidos, consiste em possibilitar processar biologicamente substratos com elevados teores de sólidos.

Esta característica permite utilizar toda a matéria orgânica sólida residual disponível, promovendo a sua utilização como recurso energético endógeno de grande valia, numa perspectiva de energia renovável, e reduzir impactes ambientais.

Outro aspecto, não menos importante, resulta do processo se desenvolver com menores teores de H₂O, permitindo reduzir o volume do reactor e, conseqüentemente, diminuir a ocupação de espaço e os custos de investimento envolvidos.

Contudo a diminuição de água no processo biológico pode, no limite, conduzir à sua instabilização e até inibição (Zauner e Küntzel, 1986; Baader, 1985), na medida em que as reacções bioquímicas dependem da H₂O para o seu desenvolvimento. A equação a seguir indicada mostra a relevância da H₂O no processo de biodegradação da matéria orgânica por digestão anaeróbia (Ehrig, 1987).



Por exemplo, para hidratos de carbono como a sacarose, lactose e maltose, que apresentam a mesma fórmula molecular, C₁₂H₂₂O₁₁, bem como a celulose, C₆H₁₀O₅, é necessária uma molécula de H₂O por cada molécula de qualquer destes substratos. Para a lisina, C₆H₁₄O₂N₂, um dos aminoácidos constituintes das proteínas, por cada molécula deste substrato são necessárias três moléculas de H₂O.

Para garantir o equilíbrio entre o teor de sólidos de 30% e o teor de humidade de 70% no reactor, há que caracterizar os resíduos e determinar a respectiva humidade. Com efeito a variação destes

teores pode ser considerável dependendo fundamentalmente do tipo de resíduo, da sua sazonalidade e do período de recolha. Nestas condições, quando o teor de humidade do resíduo for inferior a 70% deve ser ajustado previamente ao seu processamento biológico.

Por outro lado, há que considerar as perdas de H₂O do processo, em particular a que está contida no gás produzido, na forma de vapor, que se liberta sempre que o biogás é retirado do reactor. Estas perdas podem ser quantificadas considerando os regimes de funcionamento, mesófilo e termófilo, sendo as perdas de humidade mais importantes no regime termófilo.

1.5.1.2. pH

A estabilização do pH na digestão anaeróbia é, entre outras, uma das condições básicas para o desenvolvimento do processo, estando os valores óptimos compreendidos numa gama de 6,8 a 7,4 (Malina, 1992), valores que normalmente se aplicam para soluções de estágio único.

Se se considerar um sistema com duas fases (dois reactores independentes), no primeiro reactor, fase hidrolítica e acidogénica, o pH deve ser mantido numa gama de valores compreendidos entre 5,0 e 6,5, valores considerados óptimos para o desenvolvimento das bactérias hidrolíticas e fermentativas. No segundo reactor, fase acetogénica e metanogénica, o pH deve ser mantido numa gama de valores compreendidos entre 6,8 e 7,4, valores adequados à sensibilidade das bactérias metanogénicas (Zehnder, 1978).

A estabilização do pH no processo biológico é sobretudo influenciada pela composição do substrato, uma vez que a rápida acumulação de ácidos orgânicos voláteis não compensada pelo processo biológico pode promover um abaixamento de pH para níveis de inibição. Nestes casos a correcção do pH poderá efectuar-se pela adição de produtos químicos alcalinos (Stafford *et al.*, 1981).

Nesta medida, a análise dos valores de pH é muito importante, seja qual for o regime do processo, sendo um parâmetro fundamental para o controlo dos sistemas.

1.5.1.3. Temperatura

O efeito de temperatura no processo da digestão anaeróbia condiciona o desenvolvimento do tipo de microrganismos intervenientes, e que discrimina a habitual classificação em três gamas: i) psicrófila (temperatura ambiente), ii) mesófila (20 a 40°) e termófila (40 a 60°) (Blanchard e Gill, 1987).

O aspecto mais relevante relacionado com as várias gamas de temperaturas de funcionamento e a categoria de microrganismos a elas associadas prende-se com a alteração do nível de especialização das bactérias, podendo aumentar ou reduzir a eficiência do processo biológico e, conseqüentemente, a produção de biogás. No Quadro 1.8 (Wang e Banks, 1999) apresentam-se alguns dados sobre os valores médios obtidos para uma gama de temperatura compreendida entre 20°C e 35°C.

Quadro 1.8 – Influência da temperatura no processo de digestão anaeróbia

Parâmetro	Temperatura (°C)	35	30	25	20
pH		6,27	5,75	5,71	5,65
ST %		3,91	4,50	5,70	8,19
SVT %		3,16	3,64	4,77	6,89
CQO (mg/L)		8301	10827	11193	14961
Ácidos Voláteis (mg/L)		4050	4206	5840	7161
ST redução (%)		60,9	54,8	46,6	23,7
SVT redução (%)		64,1	58,7	49,6	27,1
ST remoção (kg ST/m ³ .d)		6,30	5,45	5,04	2,54
Gás prod. (m ³ /kg ST.d)		0,17	0,12	0,035	0,023
CH ₄ (%)		53,3	38,9	25,9	25,7
Carga (kg ST/m ³ .d)		10	10	10	10

O aumento da temperatura influencia igualmente o processo de higienização, obtendo-se, no regime termófilo, uma elevada eliminação de microrganismos patogénicos relevando o aspecto sanitário do processo (Malina, 1992).

De uma maneira geral, os estudos desenvolvidos por vários autores, utilizando resíduos sólidos urbanos, concluem que o regime termófilo apresenta rendimentos mais elevados que qualquer um dos outros regimes, embora requeira maiores exigências ao nível da análise do respectivo balanço energético, designadamente da verificação da sua auto-suficiência.

Cooney e Wise (1975) e IHEAUW (1989) concluíram que a produção de gás em regime termófilo, comparativamente com o funcionamento em regime mesófilo, é superior em 50% para um período de retenção de 30 dias.

Pfeffer (1973) e IHEAUW (1989), ao compararem a eficiência para cada um dos regimes de temperatura com o tempo de retenção, constataram que a eficiência do regime termófilo aumenta com a redução do tempo de retenção, atingindo eficiências superiores a 200% (produções parciais e não totais) para tempos de retenção muito baixos (3 dias).

Por sua vez, Ghosh *et al.* (1999) verificaram que num processo de duas fases (dois reactores independentes) o aumento da produção de gás do regime mesófilo para o termófilo não era muito significativo, apresentando apenas um acréscimo de 7%.

Macé *et al.* (2003) verificaram que a digestão de FORSU, em sistemas de um estágio, com alimentação semi-contínua, operando com cargas de 7,9 kg SVT/m³.d para tempos de retenção de 12 dias, em regime mesófilo (35°C) e termófilo (55°C), apresentou produções de metano de 0,224m³ CH₄/kg SVT e de 0,245m³ CH₄/kg SVT respectivamente, valores cujo diferencial para os dois registos de temperatura são pouco significativos, vistos apenas na perspectiva energética.

De qualquer modo, a influência do regime de temperatura é sempre um factor condicionante da taxa de crescimento dos microrganismos envolvidos no processo e, consequentemente, da respectiva eficiência.

1.5.1.4. Tempo de retenção

O tempo de retenção é também um dos factores que interfere no processo biológico e que mais directamente condiciona o funcionamento dos reactores anaeróbios (Zhang e Noike, 1994). Por outro lado, condiciona igualmente aspectos construtivos, nomeadamente a concepção tridimensional do reactor.

Num processo de digestão anaeróbia importa considerar o tempo de retenção para as fases líquida e sólida, designadamente, o tempo de retenção hidráulica (TRH) e o tempo de retenção de sólidos (TRS) (Sanna *et al.*, 1987). O primeiro é o tempo médio em que o fluxo líquido afluyente fica retido no sistema. Por isso, o TRH é definido em função do volume útil do reactor e do caudal afluyente, podendo expressar-se pela seguinte equação:

$$\text{TRH} = \text{Volume do reactor/Caudal afluyente.}$$

Nestas condições, o TRH condiciona o dimensionamento dos sistemas, implicando maiores ou menores custos de investimento em função do volume do reactor (Sanna *et al.*, 1987).

O tempo de retenção de sólidos (TRS) decorre da capacidade do reactor, através de meios físicos e mecânicos, para reter a biomassa do processo por períodos mais longos do que os que se verificam para o escoamento hidráulico, sem provocar o desenvolvimento de zonas mortas ou caminhos preferenciais no interior do reactor (Lema *et al.*, 1991).

Assim, um princípio fundamental a reter para o desenvolvimento do processo biológico consiste na redução dos tempos de retenção hidráulica, desde que isso não implique a perda de biomassa (Sanna *et al.*, 1987) por arrastamento nas descargas, o que origina a redução do volume do reactor e a minimização dos respectivos custos de investimento, bem como o aumento do tempo de retenção de sólidos que garante condições essenciais do funcionamento.

Por isso, a relação $TRH < TRS$ é a mais desejável e deve, sempre que possível, ser equacionada para os sistemas de digestão anaeróbia de efluentes líquidos. No caso da digestão anaeróbia de resíduos, dado que os substratos contêm elevados teores de sólidos (30%), verifica-se praticamente sempre a relação $TRH=TRS$, uma vez que não há qualquer fluxo de H_2O .

A influência do tempo de retenção no processo biológico centra-se, essencialmente, em dois aspectos: o desenvolvimento da população bacteriana e a produção de biogás (Zhang e Noike, 1994). Vários investigadores têm desenvolvido trabalho de pesquisa acerca da correlação destes dois aspectos, concluindo que a importância do tempo de retenção resulta do condicionamento que materializa a selecção de espécies microbianas predominantes (Ghosh e Pohland, 1974; Cohen *et al.*, 1980; Chartrain *et al.*, 1987; Li e Noike, 1989).

1.5.1.5. Características do substrato

Os resíduos sólidos orgânicos são muito variáveis quanto à sua composição, tendo por base compostos de gorduras, hidratos de carbono, proteínas (Zeikus, 1979; Hawkes, 1980; Ehrig, 1987), variando a sua proporção qualitativa em função da proveniência e da sazonalidade da recolha daqueles resíduos.

No Quadro 1.9 (Kayhanian e Hardy, 1994) apresentam-se algumas características físicas mais importantes dos resíduos para o desenvolvimento do processo, bem como para o dimensionamento dos reactores anaeróbios.

Quadro 1.9 - Características físicas da fracção orgânica dos resíduos sólidos

Parâmetro	Unidades	Gama de Valores	Típico
Características físicas			
Capacidade de absorção de humidade	%	18-25	21
Densidade	kg/m ³	480-600	560
Tamanho das partículas	mm	5-100	51

Outros parâmetros fundamentais relativamente aos resíduos sólidos urbanos são: CQO, ST, SV, CQO/SV, cinzas e CaCO₃, indicando-se no Quadro 1.10 alguns valores médios obtidos para estes parâmetros (Becker *et al.*, 1986).

Quadro 1.10 - Valores médios característicos da FORSU

	Valor médio (*)	Coefficiente de variação(*)	Intervalo de confiança (*)
CQO	263 g CQO/kg	3,2%	± 7.5%
ST	650 g ST /kg	2,2%	± 4.4%
SV	221 g SV /kg	2,1%	± 4.5%
CQO/SV	1,20	4,2%	± 8.7%
Cinzas	383 g cinza /kg	4,0%	± 8.2%
CaCO ₃	27 g CaCO ₃ /kg	17,0%	± 34.8%

(*) :baseada em valores não aberrantes

No Quadro 1.11 (Marty *et al.*, 1987) mostra-se a composição química de um resíduo sólido urbano cujos teores de carbono orgânico degradável (COD) podem representar cerca de 40% do resíduo sólido fresco e cerca de 50% dos ST, podendo variar numa gama de valores compreendidos entre 50% e 80% relativamente aos ST (O'Keefe *et al.*, 1993). A fracção dissimilável (SV), tendo como referência os teores de COD, está compreendida numa gama de valores de 50% a 95% (Palmowski e Müller, 1999) da COD, com valores médios de 72,5%. Estes dados devem apenas ser tomados como indicativos em virtude da sua grande variabilidade.

Quadro 1.11 - Composição química média de resíduos sólidos urbanos

	% Resíduo fresco	% Matéria seca
Orgânicos	23,80	39,80
Celulose	5,70	9,50
Azoto amoniacal	0,59	0,98
Hemicelulose	3,10	5,20
CaCO ₃	8,70	14,50
Carbono	11,90	19,90
P ₂ O ₅	0,73	1,22
K ₂ O	0,25	0,42
CaO	5,50	9,20
MgO	0,42	0,70
Enxofre	2,80	4,65
H ₂ O	36,50	-

Da análise da composição e características dos resíduos sólidos urbanos há aspectos fundamentais que interessa verificar de modo a controlar o processo de digestão anaeróbia, nomeadamente: i) o teor de humidade, ii) o teor de matéria orgânica e iii) a granulometria das partículas.

Relativamente ao teor de humidade verifica-se, conforme Quadro 1.11, a existência de teores de H₂O muito baixos para funcionamento do processo de digestão anaeróbia húmida, que exige teores de humidade de 70%, devendo, portanto, ser adicionada H₂O ao processo.

Um recurso interessante, para compensar a falta de H₂O no substrato, pode ser constituído pelos líquidos lixiviados resultantes da decomposição orgânica dos resíduos sólidos urbanos, os quais poderão igualmente funcionar como inóculo do processo, como, já referido anteriormente.

No que respeita à matéria orgânica, verificam-se teores de COD da ordem de 50% relativamente ao ST, conforme indicado no Quadro 1.10, o que se pode considerar um teor aceitável para o processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos. Em termos globais, e admitindo 50% de COD dos ST, a fracção dissimilável, SV, pode representar 25% (valor mínimo) ou 47,5% (valor máximo) de um resíduo urbano. Contudo, este aspecto tem uma relação, por vezes, muito directa com a dimensão das partículas e para a obtenção dos valores máximos há, quase sempre, que proceder a processos de pré-tratamento dos afluentes.

No que concerne aos requisitos nutricionais dos microrganismos, num processo de digestão anaeróbia deverá observar-se a seguinte relação: CQO : N : P - 100 : 0,44 : 0,08 (Ehrig, 1987).

Refira-se que os substratos provenientes de resíduos sólidos urbanos são muito diversificados quanto à sua composição porque resultam de desperdícios de processos industriais e domésticos e, por isso, contêm normalmente a maior parte dos nutrientes fundamentais para o metabolismo dos microrganismos. Os valores médios da matéria orgânica de resíduos sólidos urbanos são da ordem de CQO:N:P-100:1,5:0,5, portanto superiores aos requisitos exigidos, sendo por isso suficientes para o desenvolvimento do processo (Ehrig, 1987).

Há também que considerar alguns elementos que, apesar de serem requeridos em quantidades muito reduzidas, são fundamentais para o desenvolvimento dos microrganismos e respectiva actividade metabólica. Entre estes elementos incluem-se o ferro, o níquel, o magnésio, o cálcio, o sódio, o bário, o tungsténio, o molibdénio, o selénio e o cobalto, dos quais há a destacar o selénio, tungsténio e o níquel, visto que são elementos que estão directamente implicados no sistema enzimático das bactérias acetogénicas e metanogénicas (Pohland, 1992).

1.5.2. Cinética do processo

1.5.2.1. Os mecanismos da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo bioquímico complexo em que a estabilização da matéria orgânica é conseguida através da actividade biológica de microrganismos específicos na ausência de oxigénio livre com a concomitante produção de gás metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) (Golueke, 1977). O desenvolvimento de biodigestores com aquecimento e agitação tornou-a o processo mais comum de estabilização de lamas de águas residuais (Pavlostathis e Giraldo-Gomes, 1991), sendo a fase inicial do arranque biológico fundamental para aclimação dos microrganismos, com vista à estabilização do processo (Kroeker *et al.*, 1979).

Na digestão anaeróbia podem distinguir-se várias fases (Kaspar e Wuhmann, 1978; Zehnder, 1978; Bryant, 1979; Zehnder *et al.*, 1982; Gujer, 1983; Zinder, 1984), em função da natureza e nível de processamento do substrato, cuja utilização e transformação pelos agentes biológicos em presença formam quatro grupos de microrganismos diferentes e distintos entre si (Marchaim, 1994).

Todavia, os diversos grupos de microrganismos especializados que interferem no processo manifestam-se de forma ecológica, formando um ecossistema simbiótico heterogéneo e com forte interdependência (Edeline, 1993), em que todos os produtos de uma fase metabólica anterior são convertidos para a fase seguinte.

Por isso, para que a biodegradação da matéria orgânica, na forma de proteínas, lípidos e hidratos de carbono (Zeikus, 1979; Hawkes, 1980), se verifique de forma eficaz, é necessário uma coordenação total da actividade metabólica entre as várias espécies de microrganismos intervenientes, pertencentes aos vários grupos tróficos em presença, que catabolizam o carbono de forma diferente (Marchaim, 1994), podendo ser modelada por desenvolvimento matemático (Moletta *et al.*, 1986; Costello *et al.*, 1991), dada a interdependência existente entre as várias fases do processo (Siegrist *et al.*, 1993).

Desta forma, podemos identificar, através da Figura 1.9 (Champiat e Larpent, 1994) as fases referidas anteriormente, nomeadamente: hidrolítica, acidogénica, acetogénica e metanogénica (Marty *et al.*, 1987; Champiat e Larpent, 1994; Marchaim, 1994).

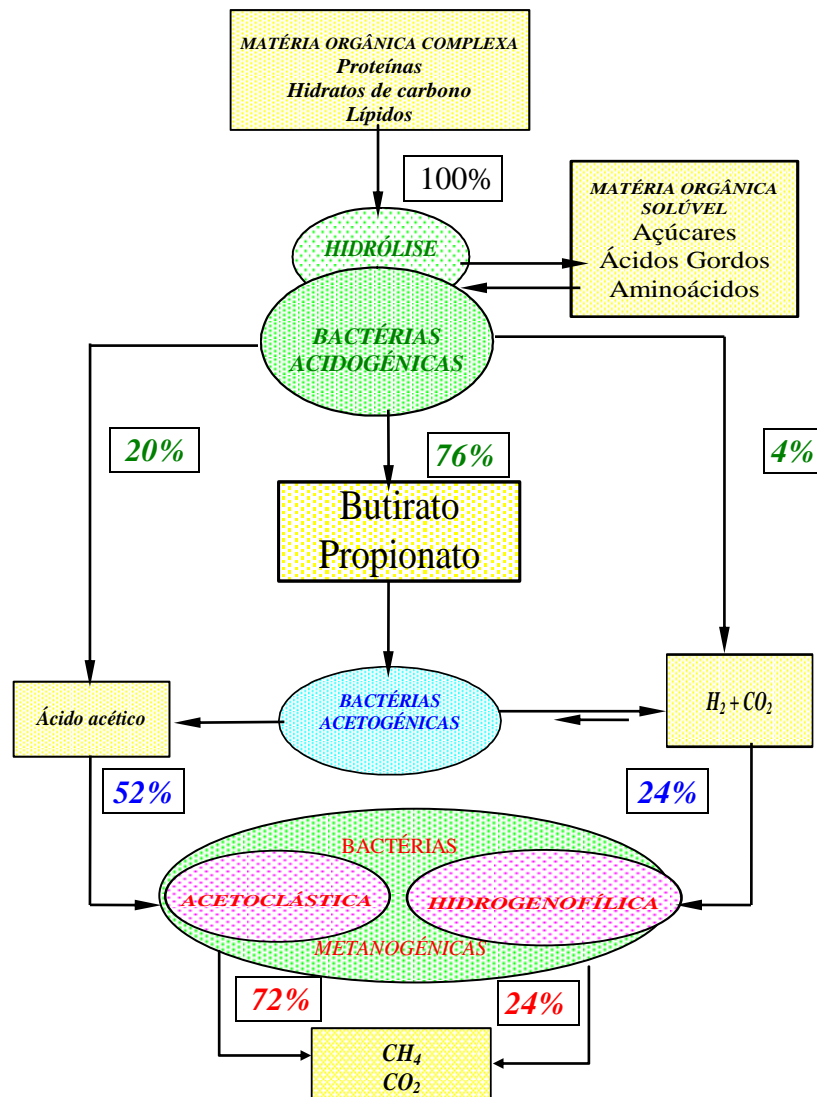


Figura 1.9 - Esquemática do processo de digestão anaeróbia

1.5.2.2. Fase hidrolítica e acidogénica ou fermentativa

Nesta fase as bactérias hidrolíticas e fermentativas, através da acção de enzimas extracelulares catabolizam a matéria orgânica complexa, hidratos de carbono, proteínas e gorduras, transformando-a em moléculas orgânicas solúveis (Edeline, 1993; Fox e Pohland, 1994) que, por sua vez, fermentam através da acção de bactérias acidogénicas que as transformam em elementos ou compostos de cadeias mais simples, como o ácido acético, H₂, CO₂ e ácidos gordos (Pavlostathis e Giraldo-Gomes, 1991; Marchaim, 1994).

Estas bactérias distinguem-se pela sua grande diversidade em termos de espécies e pelo longo espectro que caracteriza o seu metabolismo, permitindo uma actividade pouco exigente relativamente às condições do meio no que respeita aos valores de pH e potencial redox (Dubourguier *et al.*, 1985). A flora bacteriana que caracteriza esta fase é formada por vários tipos de microrganismos, nomeadamente bactérias anaeróbias facultativas e anaeróbias estritas.

No primeiro caso, bactérias anaeróbias facultativas, podem ser identificadas as *Pseudomonas*, a *Streptococcus*, a *Bacillus* e a *Micrococcus* (Toerien, 1967). Contudo, as bactérias anaeróbias estritas predominam relativamente às anteriores numa proporção de 100 a 1000 vezes mais, sendo normalmente a colónia mais importante a *Clostridium* (Garcia, 1983; Edeline, 1993).

De modo geral, a população de bactérias estritamente anaeróbias num biodigestor em funcionamento à temperatura mesófila é de cerca de 10⁸ bactérias/ml (Mah e Sussman, 1967; Toerien, 1967). O rendimento de assimilação e a taxa de crescimento destas bactérias é relativamente elevado na ordem de 0,175 e 1,25 /h (Edeline, 1993).

Para a digestão anaeróbia semilíquida e húmida, esta fase do processo biológico apresenta-se, de modo geral, como o passo limitante (Palmowski e Müller, 1999), nomeadamente para os substratos que se apresentam na forma particulada (Veeken *et al.*, 2000), podendo verificar-se a inibição do processo pela acumulação excessiva de ácidos orgânicos voláteis (Zauner, 1989), dado que a elevada dimensão das partículas reduz a sua superfície de contacto com os microrganismos.

1.5.2.3. Fase acetogénica

1.5.2.3.1. Considerações gerais

As bactérias da fase acetogénica assimilam e metabolizam os produtos obtidos no desenvolvimento da primeira fase, formando-se acetato e hidrogénio (Kim *et al.*, 1994) que servirão na fase seguinte para a obtenção do biogás. Entre as várias espécies de bactérias que podem ser identificadas têm-se as *Selenomonas*, *Clostridium*, *Ruminococcus* e as *Desulfovibrio*.

Porém, nesta fase, há que distinguir dois grupos tróficos importantes, quando prevalecem culturas mistas, designadamente bactérias acetogénicas e homoacetogénicas (Marty *et al.*, 1987).

1.5.2.3.2. Bactérias acetogénicas

Este grupo de bactérias, designadas de acetogénicas produtoras obrigatórias de hidrogénio (APOH), são microrganismos estritamente anaeróbios, responsáveis pela transformação de alguns produtos intermédios, como os ácidos propiónico, butírico e o etanol (Edeline, 1993), obtidos na primeira fase (hidrolítica e acidogénica) e designados de precursores directos de produção metano-acetato, CO₂ e H₂ (Marchaim, 1994). As espécies mais recentemente descritas nesta classe são a *Syntrophobacter wolini*, a *Syntrophomonas wolfei* e a *Syntrophus buswelii* (Marty *et al.*, 1987).

Quadro 1.12- Reacções de acetogenese

REACÇÃO	$\Delta G_o'$ (Kcal/mol)	[H ₂]máx (atm)
PROPIONATO \rightleftharpoons ACETATO		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	+ 76,1	$9 \cdot 10^{-5}$
BUTIRATO \rightleftharpoons ACETATO		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$	+ 48,1	$2 \cdot 10^{-3}$
ETANOL \rightleftharpoons ACETATO		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$	+9,6	0,15
LACTATE \rightleftharpoons ACETATE		
$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	-4,2	

No Quadro 1.12 (Edeline, 1993; Fox e Pohland, 1994) indicam-se as várias reacções em que as bactérias acetogénicas intervêm, podendo observar-se que, do ponto de vista termodinâmico, as reacções apresentam, na maioria dos casos, pequenas necessidades de energia. Todavia, relativamente à pressão parcial de hidrogénio, essas mesmas reacções estão fortemente condicionadas (Zauner, 1989), conforme se pode constatar pela Figura 1.10 (McCarty, 1981), devendo estas estar compreendidas entre valores de $10^{-6} < [H_2] < 10^{-4}$ atm. (Edeline, 1993).

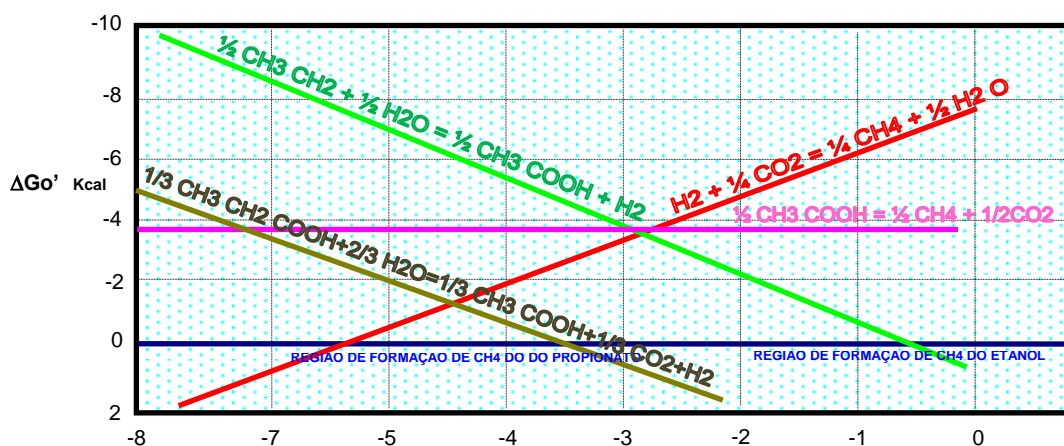


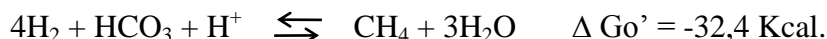
Figura 1.10 - Diagrama do efeito da pressão parcial do hidrogénio

Comprova-se que somente para pressões muito baixas de H_2 se verifica a transformação do propionato em acetato, o que pode originar a acumulação de propionato no reactor (Reis, 1987), podendo ocorrer, por isso, inibições do processo. Ecke e Lagerkvist (2000) explicam que, sob condições padrão (298 K e $1,013 \times 10^5$ Pa), essas reacções passam a ser exotérmicas ($\Delta G_o' < 0$) se o H_2 for removido e a sua pressão parcial se mantiver a níveis reduzidos (6-400 Pa).

O processo de regulação da pressão parcial do hidrogénio (Costello *et al.*, 1991) é feito através da associação sintrófica das bactérias metanogénicas utilizadoras de hidrogénio, designadas hidrogenofílicas (Fox e Pohland, 1994), com as acetogénicas ou ainda pelas sulfato redutoras (McInerney *et al.*, 1980; Harada *et al.*, 1994). Bryant *et al.* (1967) demonstraram que a metabolização do etanol em metano resultava de uma associação de duas bactérias, uma produtora de acetato e hidrogénio por desidrogenação do etanol e designada de organismo “S”, através da reacção:



e outra metanogénica, *Methanobacterium*, que utiliza o hidrogénio libertado para a redução do CO_2 em metano segundo a reacção:



As reacções da associação sintrófica entre bactérias são indicadas no Quadro 1.13 (Laroche, 1983).

Quadro 1.13 - Reacções de associação sintrófica de bactérias

	REACÇÃO	$\Delta G_o'$ (Kcal/mol)
APOH + Metanogénica	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-27,8
APOH + Sulfato redutora	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	-31,8
APOH + Metanogénica	$2\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{CH}_4$	-34,3
APOH + Sulfato redutora	$2\text{CH}_3\text{COCOO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$	-38,2
APOH + Metanogénica	$4\text{CH}_3\text{COCOO}^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{HCO}_3^- + 3\text{H}^+ + \text{CH}_4$	-77,5
APOH + Sulfato redutora	$4\text{CH}_3\text{COCOO}^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{HCO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{S}$	-81,5
APOH + Metanogénica	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{CH}_4$	-9,4
APOH + Sulfato redutora	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 4\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + \text{HS}^-$	-13,3
APOH + Metanogénica	$4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 12\text{H}_2 \rightleftharpoons 4\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{CH}_4$	-24,5
APOH + Sulfato redutora	$4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 4\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{HS}^-$	-36,2

Num biodigestor em regime de temperatura mesófila as bactérias acetogénicas são quantificadas em cerca de 4×10^6 bactérias/ml (McInerney *et al.*, 1980).

1.5.2.3.3. Bactérias homoacetogénicas

Fundamentalmente, estas bactérias reduzem o CO_2 a acetato conforme a reacção:



a sua actividade num biodigestor é reduzida sendo quantificadas em cerca de 10^5 - 10^6 bactérias/ml (McInerney *et al.*, 1980).

1.5.2.4. Fase metanogénica

1.5.2.4.1. Considerações gerais

Nesta fase, as bactérias metanogénicas, através de uma acção enzimática endógena, tal como na segunda fase da digestão, transformam os produtos das fases anteriores, nomeadamente o acetato, o hidrogénio e o CO_2 em CH_4 e CO_2 , e só um grau adequado de actividade metanogénica permite uma remoção aceitável de matéria orgânica (Ince *et al.*, 1995).

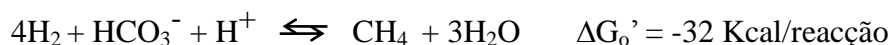
As bactérias metanogénicas são microrganismos anaeróbios estritos podendo subdividir-se em dois grupos tróficos distintos, dadas as suas características morfológicas e de utilização de substrato, designadamente as bactérias hidrogenofílicas e acetoclásticas (Ince *et al.*, 1995).

Para a determinação da actividade específica metanogénica (AEM) têm sido desenvolvidas várias técnicas (Montegia, 1991; James *et al.*, 1990; Concannon *et al.*, 1988; Reynolds, 1987; Dolfig e Bloemen, 1985; Shelton e Tiedje, 1984; Valcke e Verstraete, 1983; Owen *et al.*, 1979; Van den Berg *et al.*, 1974), das quais se salientam a da contagem directa por microscopia, a do número mais provável (NMP) e a da coenzima F420 (Ince *et al.*, 1995).

Dentro destas técnicas destaca-se a da coenzima F420, uma vez que apenas existe nas espécies metanogénicas (Cheeseman *et al.*, 1972; Keltjens e Vogels, 1981), podendo, por isso, traduzir uma grande fiabilidade de resultados. Porém, qualquer destas técnicas são de tratamento complexo para análise de rotina (Colleran *et al.*, 1992), embora o recurso às variações da produção de biogás seja um parâmetro fundamental de aferição dos sistemas de controlo avançado dos processos (Barnett e Andrews, 1992).

1.5.2.4.2. Bactérias hidrogenofílicas

As bactérias hidrogenofílicas, através do seu processo metabólico são responsáveis, pela formação de cerca de 30% do biogás, basicamente utilizando hidrogénio e CO₂ para produzirem CH₄ segundo a equação:



Esta via de produção de biogás é termodinamicamente bastante favorável, apresentando ainda algumas vantagens relativamente à via do acetato, porque permite tempos de duplicação francamente mais curtos (horas vs dias, para a via do acetato) (Tursman e Cork, 1989; Fox e Pohland, 1994).

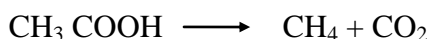
A sua função reguladora da formação de ácidos voláteis permite controlar o potencial redox do processo, cujos valores não devem exceder os -300 a -400 mV (Postegate, 1984) e simultaneamente, removem o hidrogénio do sistema, o que permite baixar a pressão parcial do

mesmo de forma eficaz (Costello *et al.*, 1991), funcionando como uma válvula de segurança no processo da digestão anaeróbia.

Entre as bactérias hidrogenofílicas refere-se, por exemplo, a *Methanospirillum* (Zehnder e Wuhrmann, 1977), que tem como temperaturas de funcionamento valores compreendidos entre 33 e 40 °C e pH ótimo de 7 (Pavlostathis e Giraldo-Gomes, 1991).

1.5.2.4.3. Bactérias acetoclásticas

As bactérias acetoclásticas são as principais responsáveis pela produção de biogás, podendo através da reacção a seguir indicada representar cerca de 70% da produção do metano, dependendo fundamentalmente da actividade metanogénica do reactor com valores típicos de 2 a 5 gCQO/g SSV.d (Harper e Suidan, 1991).



Esta reacção é a última e a mais significativa do processo da digestão anaeróbia (McCarty e Mosey, 1991), em que o acetato é o substrato mais importante para estas bactérias, com consumos específicos de 35,21 mg/L de sólidos voláteis por hora (Koster e Cramer, 1987).

Nas bactérias acetoclásticas podem encontrar-se em termos morfológicos, duas espécies de bactérias, nomeadamente as sarcinas (*Methanosarcina*) e as filamentosas (*Methanothrix*), ambas utilizadoras do acetato (Zehnder, 1988).

As primeiras apresentam, relativamente às segundas, velocidades de crescimento aceitáveis, com tempos de duplicação mínimos de 24h em regime de temperatura mesófila e baixas constantes de afinidade para o acetato (Zehnder *et al.*, 1982).

As filamentosas, com tempos de duplicação mínimos de 3 dias, apresentam, pois, baixas velocidades de crescimento e uma constante de afinidade para o acetato de cerca de dez vezes menor do que as sarcinas.

Deste modo, em biodigestores onde as concentrações de acetato sejam limitativas predominam as espécies de sarcinas, e, ao contrário, quando as concentrações de acetato são elevadas, verifica-se a predominância das espécies filamentosas.

Uma das funções fundamentais das bactérias acetoclásticas na sua actividade metabólica, além da produção do CH₄, é a de controlo do valor de pH da fase de fermentação, através da utilização do ácido acético e a formação de CO₂ que, uma vez dissolvido, forma uma solução tampão de bicarbonato (Mosey, 1983), fazendo com que o valor de pH seja próximo da neutralidade.

1.5.2.5. Bactérias sulfato-redutoras

As bactérias sulfato-redutoras são microrganismos anaeróbios estritos e muito exigentes relativamente ao meio, designadamente valores de pH $\cong 7$ e de potencial redox em gamas compreendidas entre os -390 a -440 mV (Postgate, 1984).

Estas bactérias desenvolvem-se por oxidação anaeróbia do H₂ e em concomitante redução do sulfato a sulfureto, disputando a utilização do hidrogénio com as metanogénicas para transformação em acetato.

No Quadro 1.14 (Tursman e Cork, 1989) mostram-se as principais reacções de competição dos dois grupos tróficos referidos e, da análise termodinâmica, constata-se que as reacções de redução do sulfato são muito favoráveis. Por essa razão, em meios excedentários em sulfato e em que os teores de H₂ e acetato são limitantes, poderá verificar-se uma inibição das bactérias metanogénicas, uma vez que a redução a sulfato é, como referido, termodinamicamente mais favorável (Tursman e Cork, 1989).

Quadro 1.14 - Reacções das bactérias sulfato redutoras e metanogénicas

BACTÉRIAS	REACÇÃO	CONSTANTE	
		SATURAÇÃO (Ks)	ΔG_0 (Kcal/mol)
Sulfato reduzora	$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^- + 4H_2O$	1,30 M	-36,5
	$CH_3COO^- + SO_4^{2-} \rightleftharpoons 2HCO_3^- + HS^-$	0,23 mM	-17,1
Metanogénica	$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CH_4 + 3H_2O$	6,60 M	-32,4
	$2CH_3COO^- + 2H_2O \rightleftharpoons 2CH_4 + 2HCO_3^-$	3,00 mM	-14,8

Assim, o controlo do processo de inibição passa pelo aumento da velocidade de produção de acetato e hidrogénio e a conseqüente redução da velocidade de consumo destes produtos pelas sulfato-redutoras, o que depende basicamente da adição de sulfato ao sistema.

1.6. Modelação do processo de crescimento biológico

1.6.1. Aspectos condicionantes da modelação

A modelação de um processo biológico é uma área de pesquisa consolidada que está a conhecer um grande impulso com vista à padronização de parâmetros e da estrutura do modelo que visam a análise operacional, o desenvolvimento tecnológico e a concepção (Batstone, 2006). Tem igualmente fornecido dados para a compreensão de importantes padrões de inibição e proporcionado directrizes para a operação e optimização de reactores anaeróbios (Angelidaki *et al.*, 1999).

Um modelo matemático que descreva de forma adequada um dado sistema pode constituir uma ferramenta muito importante para a obtenção de dados que teriam de ser obtidos experimentalmente, o que pode proporcionar a avaliação de sistemas de tratamento, minimizando riscos inerentes à sua implementação. Importa, pois, que, no respectivo domínio de aplicação, um modelo possa estimar a realidade com um erro aceitável e conhecido, o que implica testá-lo no que poderão ser os seus limites de aplicabilidade.

Através de um modelo reduzem-se tempos de avaliação e custos, mas como se infere do que anteriormente se referiu, a calibração e validação do modelo são imprescindíveis para a sua utilização, circunstância que normalmente, determina um mínimo de evidência experimental.

A digestão anaeróbia, como mencionado, é um processo complexo que se inclui nos processos biológicos de tratamento de resíduos (líquidos ou sólidos) de natureza predominantemente orgânica e que, geralmente, não é descrito por cinéticas de expressão linear, ainda que esta possa, nalguns casos, ser de ordem zero (Batstone, 2006). Este aspecto deve-se, porventura, à complexidade do processo que se desenvolve em várias fases de modo sequencial e interdependentes, mobilizando, em cada fase, diferentes comunidades de microrganismos com exigências específicas, sendo a complexidade ainda acrescida pela heterogeneidade e natureza das matrizes químicas dos substratos a biodegradar.

Assim, as várias comunidades de microrganismos têm, por vezes, características cinéticas intrínsecas diferentes, que são fortemente condicionadas e afectadas de forma diversa por factores ambientais (ex. pH, temperatura, compostos inibidores e outros) (Stronach, 1987; Castillo *et al.*, 1999; Batstone, 2006).

Também os produtos intermédios do processo, dada a sequência de fases que suporta, em produções desajustadas, quer por excesso quer por defeito, podem criar situações de desregulação e inibição do metabolismo dos microrganismos envolvidos.

Factores físicos e químicos, tais como o regime de carga, a dimensão do reactor e respectivo tempo de residência, a reologia do substrato, a densidade e dimensão das partículas, a solubilidade dos compostos constituintes do substrato, entre outros, podem igualmente afectar de forma significativa a taxa de conversão dos processos biológicos.

Em qualquer caso, muitos dos factores enunciados anteriormente, que afectam o processo da digestão anaeróbia, estão sempre associados às características do substrato, à concepção do reactor e às respectivas condições de operação (Hawkes, 1980; Fischer *et al.*, 1986).

Todos estes aspectos, individual ou conjuntamente, determinam o que se pode designar por passo limitante que condiciona a taxa de conversão global do processo (Pavlostathis e Giraldo-Gomes, 1991). Por isso, não se podendo considerar que a limitação do sistema seja exclusivamente resultante dos microrganismos, embora estes desempenhem uma função determinante na conversão do substrato em CH₄ e CO₂, pode-se admitir que a etapa mais lenta de um sistema, de natureza biológica, química ou física, será sempre a que condiciona o desempenho global do processo.

Além dos aspectos enunciados, um factor que se considera importante para a modelação do processo e que será o objecto central deste estudo, tem a ver com a geometria do reactor, em particular com a relação entre a área de contacto reactor/biomassa e a área de interface gás/biomassa.

A variação da área de contacto com a área de interface, para um volume constante, implica um ajustamento de dimensões no plano tridimensional, em que os parâmetros comprimento, largura e altura se alteram promovendo, em consequência, alterações físicas importantes no sistema, que

podem interferir com a cinética das reacções. Para Castillo *et al.* (1999), é muito importante conhecer todos os parâmetros que podem influenciar a cinética do processo biológico para que se possa dispor de uma correcta concepção de um reactor.

A experiência profissional do autor, no âmbito da construção de reactores em fluxo pistão, permitiu verificar, por exemplo, quão importante é a relação do **comprimento/largura/altura**. Esta relação, da ordem de 5/1/1, adoptada como referência construtiva para redução de custos e de espaços, teve para algumas construções, em particular para biodigestores de maior dimensão, relações comprimento/largura/altura superiores, chegando a atingir valores de 10/1/1.

Para o mesmo volume, um aumento da referida relação induz um acréscimo da área de interface gás/biomassa, uma redução da altura do reactor e uma diminuição da área de contacto biomassa/reactor. Constatou-se, à posteriori, que estes reactores apresentavam melhores condições de operação do que os reactores com relações menores, parecendo, assim, que as maiores relações apresentavam ganhos de eficiência quando comparadas com as relações inferiores.

De notar que o reactor anaeróbio de fluxo pistão, patenteado pelo autor (Patente n.º 93745C), é constituído por um reservatório de forma paralelepípedica rectangular, com a base a terminar na forma de V. Normalmente é enterrado no solo em quase toda a sua altura, implantando-se a um nível inferior à cota de escoamento do fluxo, de modo a que as cargas de afluente se possam fazer por gravidade num dos topos do biodigestor e a respectiva descarga de efluente no topo oposto (Vicente-Ferreira, 1997). Mantendo-se o volume constante o aumento da área de interface gás/biomassa diminui a altura e, conseqüentemente, a área de contacto biomassa/reactor.

É, pois, o aprofundamento do estudo desta constatação que se pretende realizar com o presente trabalho. Porém, quando se trata de resíduos sólidos orgânicos, com variações de composição, concentração e temperatura, em consequência da própria sazonalidade da recolha, importa observar a maior prudência nas propostas de generalização de modelos que possam ser desenvolvidos. Por isso, uma descrição matemática muito precisa da taxa de conversão do processo biológico é apenas virtualmente possível, mesmo quando aplicada a substratos menos complexos (Lettinga, 1989).

Apesar das condicionantes enunciadas, os modelos cinéticos podem ser classificados como se mostra no Quadro 1.15, que apresenta uma classificação proposta por Cazeaudumec (1983), que deriva da enumeração efectuada por Roques *et al.* (1982), sistematizada por Santana (1986).

Quadro 1.15 - Classificação dos modelos cinéticos (Santana, 1986)

MODELOS CINÉTICOS				
GRUPO	SUB-GRUPO	DESCRIÇÃO SUMÁRIA	AUTORES	
NÃO ESTRUTURADOS	TIPO MONOD	Modelos utilizando um formalismo generalizado $\mu = \frac{\mu_{\max} S^n}{S_n + K_s^{n-p} S_0^p}$	$n = 1 ; p = 0;$ $\mu_{\max} = \text{constante}$ $K_s = \text{constante}$	MONOD MOSEY IRVINE-SHAEZLER YOUNG-BRULLEY KESHAVAN REVELLE STORER POWELL
	Derivados modelo de Monod		$S^n \ll K_s^{n-p} S_0^p$; apenas as constantes μ_{\max} e n intervêm no formalismo	ECKENFELDER FAIR-GEYER VAVILIN GRAU HERMIER
	Relativos a substratos incluindo um inibidor		Consideram efeitos de inibição para fortes concentrações de substrato	ANDREW-HALDANE YANO WEBB ORHON-TUNAY
	$K_s = \text{variável}$		K_s função da concentração de substrato à entrada do reactor	CONTOIS CHEN-HASHIMOTO ELMALEH-BEN AIM YUE-ROQUES
	Incluindo respiração endógena		Incluem, na expressão relativa à produção de biomassa um factor substractivo para ter em conta a respiração endógena	HERBERT MARTIN-WASHINGTON GATES-GORSH
	Utilizando um formalismo diferente do de Monod	Formalismos desenvolvidos empiricamente ou a partir de hipóteses não derivadas de fenómenos biológicos	TESSIER EDWARDS EDWARDS-WILKE	
	Incluindo a formação de produtos	Formalismos desenvolvidos, tendo em conta a existência de metabolitos, inibidores do crescimento celular ou constituindo substratos secundários formados a partir do crescimento e/ou da autooxidação celulares.	LESCOURET LUEDEKING-PIRET SHU DAIGGER-GRADY RAMKRISHNA KONO-ASAI	
ESTRUTURADOS	Distinguindo biomassa viável de biomassa não viável	Admitem que o rendimento de depuração dos reactores biológicos é função da quantidade de células viáveis, presentes na biomassa	SINCLAR-TOPIWALA GRADY-ROPER JONES WESTBERG LEE-JACKMANN-SCHROEDEDER	
	Compartimentados	Descrevem a actividade da biomassa considerando separadamente duas fracções das células: ácidos nucleicos e protoplasma	RAMKRISHNA ESNER-VEERMAN	
RELATIVOS À BIOSORÇÃO		Consideram a biosorção como fase inicial do fenómeno de degradação dos substratos	NAITO VERHOFF TSUNOGODASOMIYA BUSBY-ANDREWS CIFFT-ANDREWS VAVILIN-VASILYE DAIGGER-GRADY	

Pela análise do Quadro 1.15, constata-se que os modelos cinéticos podem ser classificados, como já foi referido, em três grupos principais (Santana, 1986):

- Modelos não estruturados, que consideram a biomassa através de uma variável única (X), desprezando as variações de composição, de idade ou de viabilidade.
- Modelos estruturados, que têm em conta a composição da biomassa face às condições do meio, isto é, além da quantidade de células consideram também o respectivo estado fisiológico, exprimindo-o como função da composição celular.
- Modelos relativos à biosorção, que utilizam formalismos muito complexos, pretendendo incorporar diversos fenómenos (biosorção, armazenamento, metabolismo, respiração endógena, acções enzimáticas diversas e produtos intermediários ou finais, etc.).

1.6.2. Interpretação de alguns formalismos

O modelo proposto por Monod (Monod, 1942) é sem dúvida o mais conhecido dos formalismos existentes para a digestão anaeróbia e utiliza basicamente dois princípios:

1º Princípio

Considera que a cinética de crescimento microbiano é de 1ª ordem, utilizando um formalismo semelhante à lei de Michellis Menten, aplicada às reacções enzimáticas, ou seja:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (1.1)$$

X – concentração de microrganismos

μ – taxa específica de crescimento microbiano

em que a taxa específica de crescimento microbiano é dada por:

$$\mu = \mu_{\text{máx}} \frac{S}{K_s + S} \quad (1.2)$$

S – concentração de substrato

K_s – constante de saturação do Monod, concentração abaixo da qual a taxa de crescimento microbiano é muito dependente da concentração de substrato limitante e corresponde ao valor de S para o qual $\mu = \mu_{\text{máx}}/2$.

2º Princípio

Para Monod, a taxa de conversão substrato-biomassa, rendimento celular, que designa por (Y), mantém-se constante desde que não haja variações das condições ambientais do processo e da composição da biomassa. Assim tem-se:

$$\frac{dX}{dt} = Y \frac{dS}{dt} \quad (1.3)$$

$$\frac{1}{X} \frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\text{máx}}}{Y} \frac{S}{K_s + S} \quad (1.4)$$

$$r_{\text{XS}} = r_{\text{XSmáx}} \frac{S}{K_s + S} \quad (1.5)$$

r_{XS} – taxa de remoção específica de substrato

$r_{\text{XSmáx}}$ – taxa máxima de remoção específica de substrato

Pode-se constatar, da análise da equação (1.5), que para concentrações elevadas de substrato a taxa de crescimento microbiano é independente da concentração do substrato, uma vez que a constante de saturação (K_s) não está condicionada ao substrato limitante, tomando, por isso, valores praticamente desprezáveis e, conseqüentemente, a razão $S/(K_s + S)$ aproxima-se da unidade, tornando-se constante a taxa de crescimento microbiano, ou seja, a cinética é de ordem zero.

Ao contrário, se a concentração de substrato é baixa e a taxa de crescimento microbiano é muito dependente do substrato limitante, a taxa de crescimento microbiano é proporcional à concentração de substrato, logo a constante de saturação assume valores elevados e a cinética é de primeira ordem. No intervalo entre as situações indicadas, a taxa de crescimento é definida por uma cinética de saturação, conforme formalismo de Monod (Van Haandel e Lettinga, 1994).

Na Figura 1.11 (Edeline, 1993) mostra-se uma representação gráfica típica do modelo de Monod.

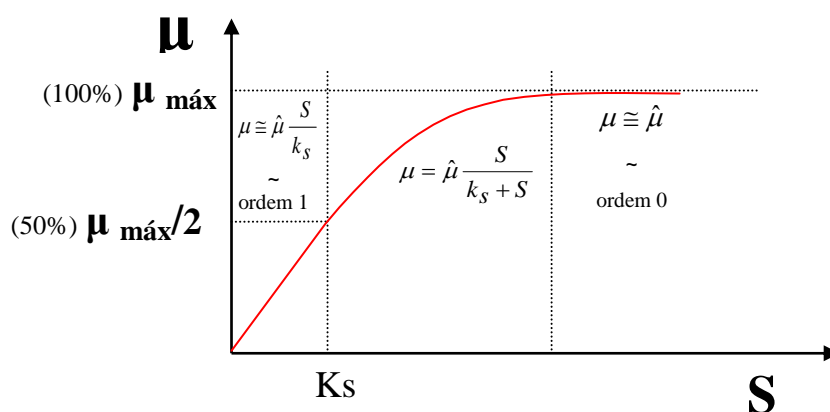


Figura 1.11 - Representação gráfica do modelo de Monod

Monod desenvolveu o formalismo descrito para relacionar a remoção do substrato com a respectiva concentração no meio, tendo em atenção que se aplicava a uma única espécie de bactérias que cresciam num único substrato em abundância, portanto, numa cultura pura sem limitações de substrato ou de nutrientes e ainda que os produtos da reacção não se acumulavam em quantidades suficientes para inibir a fermentação (Chiu *et al.*, 1972; McCarty e Mosey, 1991).

Deste modo, o modelo apresenta diversas limitações, nomeadamente: não reproduz efeitos de variação de pH, considera portanto que o pH é constante; não considera eventuais factores ou elementos de inibição do processo; não considera a morte ou decaimento dos microrganismos

devido à respiração endógena e/ou tendo em conta a lise bacteriana e, por último, não considera a manutenção de populações de microrganismos, em condições de crescimento lento, com utilização mínima de energia (McCarty e Mosey, 1991).

Pirt (1975) introduziu o conceito de energia de manutenção (McCarty e Mosey, 1991), dando ao formalismo de Monod a forma:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{Y dS}{dt} - m X \quad (1.6)$$

m – constante de manutenção

Por outro lado, MacCarty (1966) propôs uma equação similar para incorporar o decaimento e lise dos microrganismos, por limitações de substrato ou causa natural (McCarty e Mosey, 1991), dando ao formalismo de Monod a seguinte expressão:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{Y dS}{dt} - b X \quad (1.7)$$

b – taxa de decaimento

Para McCarty e Mosey (1991), pode aceitar-se que uma cinética de primeira ordem seja adequada para descrever a fase inicial de hidrólise de substratos complexos, ao passo que a cinética de Monod se aplica melhor à fase metanogénica, ainda que qualquer das fases possa limitar o processo.

Outros formalismos têm procurado generalizar o modelo de Monod, admitindo que K_s não é uma constante verdadeira, e procurando incorporar efeitos da concentração do substrato afluyente (S_0) ou de produtos resultantes do processo.

Quando Contois (1959) aplicou o modelo de Monod a um sistema em funcionamento com alimentação contínua, verificou que a concentração de substrato (S) era função da concentração do substrato afluyente (S_0). Esta constatação levou-o a considerar que K_s não era uma constante verdadeira, isto é, considerou-a função da concentração da biomassa dando ao formalismo de Monod a forma da equação (1.8).

$$-\frac{1}{X} \frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{máx}}{Y} \frac{S}{BX + S} \quad (1.8)$$

B - constante

Outro aspecto importante, sobretudo quando se utiliza o modo de cultura em “batch”, na interpretação do crescimento da biomassa e da remoção de substrato, ou rendimento celular (Chudoba *et al.*, 1991), é a relação entre as concentrações iniciais de substrato e de biomassa, S_0/X_0 (Simkins e Alexander, 1984; Hashimoto, 1989; Tritt e Kang, 1991; Chudoba *et al.*, 1992), tendo-se constatado, nos vários estudos, que as reacções eram influenciadas pelas concentrações iniciais da razão S_0/X_0 (Simkins e Alexander, 1984; Hashimoto, 1989; Tritt e Kang, 1991; Chudoba *et al.*, 1992; Amaral, 1997).

A cultura em “batch” tem sido muito utilizada para a determinação de constantes cinéticas de biodegradação de compostos orgânicos (Gates e Marlar, 1968; Cech *et al.*, 1985; Simkins e Alexander, 1984, 1985; Braha e Hafner, 1987; Templeton e Grady, 1988). Chudoba *et al.* (1992) referem mesmo que a razão S_0/X_0 constitui, para este tipo de cultura, o parâmetro mais importante na interpretação do crescimento de culturas mistas.

É igualmente relevante notar que a razão S_0/X_0 permite avaliar se há ou não multiplicação celular durante a remoção de substrato exógeno (Speece *et al.*, 1973; Cech e Chudoba, 1983; Chudoba, 1989; Pitter e Chudoba, 1990; Chudoba *et al.*, 1991). Amaral (1997) propôs um modelo que considera a razão S_0/X_0 na avaliação de substratos em culturas “batch” para a remoção específica de substrato, através da expressão 1.9, admitindo que $r_{xsmáx, v}$ e $K_{s, v}$ são constantes cinéticas verdadeiras.

$$r_{xs} = r_{xsmáx,v} \frac{S}{K_{s,v} + S \left(\frac{S_0}{X_0} \right)} \quad (1.9)$$

Muitos outros autores têm estudado a cinética das reacções biológicas e proposto modelos que traduzem matematicamente os fenómenos, mais ou menos complexos, que regem o processo da digestão anaeróbia. Pavlostathis e Giraldo-Gomez (1991) apresentam, de forma sintetizada, como se representa no Quadro 1.16, os vários formalismos utilizados para a digestão anaeróbia.

Quadro 1.16 - Formalismos cinéticos utilizados na digestão anaeróbia

Primeira ordem	$\mu = \frac{kS}{S_0 - S} - b$	$\frac{-dS}{dt} = kS$	$S = \frac{S_0}{1 + k\theta_c}$	(A)
Grau <i>et al.</i>	$\mu = \frac{\hat{\mu} S}{S_0} - b$	$\frac{-dS}{dt} = \frac{\hat{\mu} X S}{Y S_0}$	$S = \frac{S_0 (1 + b\theta_c)}{\hat{\mu} \theta_c}$	(B)
Monod	$\mu = \frac{\hat{\mu} S}{k_s + S} - b$	$\frac{-dS}{dt} = \frac{\hat{\mu} X S}{Y (k_s + S)}$	$S = \frac{k_s (1 + b\theta_c)}{\theta_c (\hat{\mu} - b) - 1}$	(C)
Contoi	$\mu = \frac{\mu_m S}{B X + S} - b$	$\frac{-dS}{dt} = \frac{\mu_m X S}{Y (B X + S)}$	$S = \frac{B Y S_0 (1 + b\theta_c)}{B Y (1 + b\theta_c) + \theta_c (\mu_m - b) - 1}$	(D)
Chen & Hashimoto	$\mu = \frac{\hat{\mu} S}{k S_0 + (1 - k) S} - b$	$\frac{-dS}{dt} = \frac{\hat{\mu} X S}{k X + Y S}$	$S = \frac{k S_0 (1 + b\theta_c)}{(k - 1)(1 + b\theta_c) + \hat{\mu} \theta_c}$	(E)
Para reactores CSTR em estado estacionário.				

2. OBJECTIVOS

Considerando a importância da modelação do processo de digestão anaeróbia enquanto ferramenta fundamental para avaliação dos sistemas que o materializam, com o presente trabalho pretende-se dar um contributo para o estudo da **modelação da digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos**, admitindo que a relação entre a **área de interface gás/biomassa** e a **área de contacto da biomassa/reactor** pode influenciar a cinética daquele processo.

Assim, os objectivos do trabalho centram-se na avaliação, e consequente incorporação na modelação do processo de digestão anaeróbia, da interferência das características geométricas dos reactores na cinética do referido processo, tendo presente eventuais limitações de utilização de substrato induzidas por condições de transporte e difusão na biomassa presente.

Para explicitação daquelas limitações, adopta-se uma grandeza que se convencionou designar por “**Constante de Inibição Geométrica**” (K_{cig}).

3. PLANO EXPERIMENTAL

3.1. Abordagem teórica

Através da Figura 3.1, constata-se que é na área da secção transversal (plano complementar ao sentido do escoamento) que se verifica a zona de interface gás/biomassa, ou seja onde se faz a libertação do gás produzido. Se se comparar o funcionamento do reactor R1 com o reactor R2, mantendo o volume constante em ambos os reactores, verifica-se que a área de libertação de gás é maior em R1, dada a comparação das respectivas áreas transversais $A_{s1} > A_{s2}$.

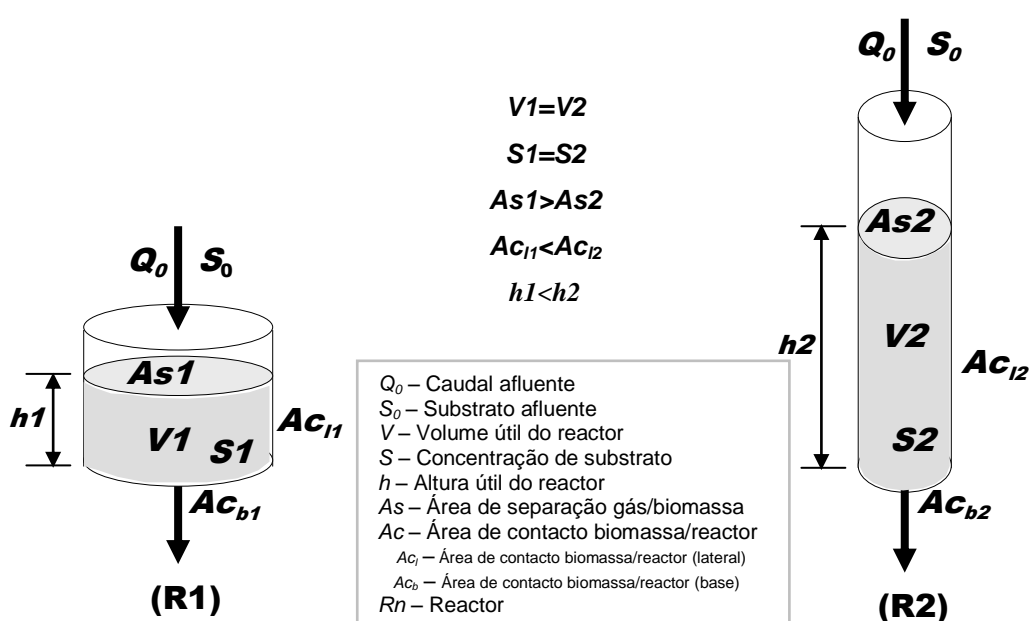


Figura 3.1- Interferência da geometria do reactor no crescimento bacteriano

Pode também verificar-se, considerando a expressão $As = 4\pi(V / Ac_l)^2$ deduzida em função do volume (V) do reactor, da área da secção transversal de separação gás/biomassa (As) e da área da secção lateral de contacto biomassa/reactor (Ac_l), que se tem um aumento da área lateral de contacto do reactor R2 relativamente ao reactor R1 para o mesmo volume de reactor. Esta situação altera o funcionamento de um reactor relativamente ao outro, promovendo condicionamentos de natureza termodinâmica e física (ex. perdas térmicas, atrito, perda de carga).

Também, no sentido longitudinal, ou seja, no sentido do escoamento, para R1 e R2 a volume constante, a altura do reactor R2 é maior que a altura do reactor R1 ($h_2 > h_1$). Por isso, há maior

volume de substrato por unidade de altura no reactor R1 do que no reactor R2, ou seja, se o volume de substrato ($S_{v,h}$) for igual à área de separação do gás (A_s) vezes a unidade incremental de altura de reactor (Δh), sendo $\Delta h_{R1} = \Delta h_{R2}$, tem-se $S_{v,h} = \Delta h * A_s$ e $\Delta h * A_{s1} > \Delta h * A_{s2}$.

É, pois, aceitável admitir-se que este maior volume de substrato por unidade de altura ($S_{v,h}$) possa, no reactor R1, promover a optimização dos fenómenos de difusão e transferência de biomassa e, conseqüentemente, um maior equilíbrio no desenvolvimento biológico do processo entre a fase acidogénica e metanogénica. Ao contrário, a redução da área de separação do gás ($A_{s2} < A_{s1}$) e o aumento da altura ($h_2 > h_1$) do reactor R2, para os mesmos volumes ($V_2 = V_1$), podem, no limite, levar à inibição do processo, por acumulação de produtos da reacção não utilizados pelos microrganismos ou por outros condicionamentos à actividade biológica do sistema.

Por outro lado, para o mesmo volume, $V_1 = V_2$, e características de substrato, $S_1 = S_2$, a pressão por unidade de área, A_s , é maior no reactor R2 que no reactor R1. De facto, sendo a pressão dada por $P = F / A$, com $F = (h * A_s * \delta)g$, e A , área da superfície em que a força F actua, igual à área de separação gás/biomassa, ($A = A_s$), em que $F_1 = F_2$ porque $h * A_s = V$ e $V_1 = V_2$ com δ (densidade do fluido) e g (aceleração da gravidade) constantes, tem-se $P_2 = \frac{F}{A_{s2}} > P_1 = \frac{F}{A_{s1}}$ porque $A_{s2} < A_{s1}$.

Assim, as condições de funcionamento dos reactores R1 e R2 podem ser diferentes porque têm pressões por unidade de área distintas, que poderão alterar as condições quer de processamento, quer de desenvolvimento dos microrganismos.

Os aspectos enunciados deverão estar na origem de fenómenos físicos, termodinâmicos, químicos e bioquímicos que podem alterar as condições de funcionamento do processo biológico, podendo de forma directa ou indirecta potenciar, ou restringir, o funcionamento dos ecossistemas e alterar o desenvolvimento microbiano do reactor. Especificando alguns desses fenómenos, pelos quais a geometria variável do reactor poderá ser responsável, considera-se que:

- a) Uma maior área de contacto biomassa reactor aumenta as trocas de calor entre o conteúdo do reactor e o exterior. Este aumento de trocas de calor ocasiona, no interior do reactor, um gradiente térmico que poderá provocar fenómenos de condução e convecção do fluido, promovendo uma

micro-agitação da biomassa, que será tanto maior quanto maior for o gradiente térmico, criando, assim, condições para a melhoria, ou não, da cinética do processo de digestão anaeróbia.

- b) Num reactor vertical, como o da Figura 3.1, a redução da área de separação do biogás (A_s), secção transversal, obriga ao aumento da velocidade de saída do biogás para o mesmo caudal de produção, ou seja, aplicando a equação de continuidade de Bernoulli para o escoamento de fluidos, temos $A_{s_2} * v_2 = A_{s_1} * v_1$, se $A_{s_2} < A_{s_1}$, imediatamente se constata que $v_2 > v_1$, sendo v a velocidade do escoamento. Este aumento de velocidade de transporte do biogás gera uma maior micro-turbulência no processo e, naturalmente, gera também uma maior micro-agitação da biomassa.
- c) A acção dos dois fenómenos descritos anteriormente, actuando em conjunto ou individualmente, deverão criar condições para que no processo se desenvolva um número ilimitado de zonas de micro-reacção, podendo admitir-se que cada uma dessas zonas actue como um reactor de mistura completa (Levenspiel, 2000), sendo o seu conjunto responsável pela aceleração da utilização do substrato. Assim, quanto maior for a área de contacto do reactor, melhor serão as condições de micro-agitação do sistema, maior será o número de micro-reactores de mistura completa que no limite tenderá para o infinito, e maior será a aceleração da cinética do processo.
- d) A aceleração do processo, resultante do aumento da área de contacto reactor/biomassa, por via do aumento do efeito de micro-agitação global do sistema, dissociada de maior volume de substrato por unidade de altura, que acontece nos reactores de secção transversal maior e que corresponde à área de separação de biogás (A_s), pode promover a acumulação de produtos de reacção da fase hidrolítica/acidogénica.

Esta acumulação, no limite, pode dar origem a um excesso de produção de AGV da qual pode resultar um efeito de inibição da fermentação dos detritos orgânicos (Noike e Mizuno, 2000), tal como foi constatado por Stroot *et al.* (2001), em que a agitação mecânica contínua promovia a inibição do processo com oscilação de pH entre 6-8 e acumulação de propionato.

Ou seja, a aceleração da fase hidrolítica/acidogénica nos reactores com menor área de separação (A_s) pode ser condicionada pelo menor desenvolvimento dos microrganismos da fase metanogénica que, ao inverso, parecem ter melhores condições de desenvolvimento para as situações em que há aumento da área de separação (A_s), criando-se um possível desfaseamento simbiótico entre a fase hidrolítica/acidogénica e metanogénica, transformando a fase metanogénica no passo limitante.

3.2. Desenvolvimento do plano experimental

Considerando que a relação entre a área da secção transversal de separação gás/biomassa (A_s) e a área da secção de contacto biomassa/reactor (A_c) pode interferir como factor exógeno condicionante do desenvolvimento dos microrganismos, importa avaliar em que medida os parâmetros dimensionais da geometria do reactor interferem na cinética do processo biológico, através de K_{cig} , como adiante se mostrará.

Para a verificação dos objectivos propostos foi definido um plano experimental de funcionamento em “batch” de três reactores de igual volume unitário R1, R2 e R3, para uma série de ensaios programados em duas fases, que permitissem avaliar o comportamento de cada reactor, nas mesmas condições ambientais, mas com relações geométricas diferentes.

Foi escolhido como agente inoculante as lamas digeridas de um reactor anaeróbio de uma ETAR, por estas apresentarem boa afinidade com os substratos utilizados, tendo mesmo este tipo de lamas sido empregue com sucesso em processos de co-digestão com a fracção orgânica de resíduos sólidos urbanos (Di Palma *et al.*, 1999). Outro aspecto relevante para a escolha foi o facto de ser um inóculo de grande disponibilidade e fácil recolha.

Sendo o estudo dirigido a resíduos sólidos orgânicos, optou-se pela utilização, como substrato, da fracção orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU), em particular restos de frutas e vegetais, obtidos a partir de resíduos urbanos da estação de tratamento da Valorsul, após escolha manual, em associação com relva de campo de golfe.

A relva, composta pela associação de duas espécies de gramíneas com metabolismo fotossintético do tipo C3, relva de frio, *Festuca arundinaceae*, e C4, relva de calor, *Paspalum vaginatum*, é originária do campo de golfe da Praia D’el Rei e visou potenciar um substrato cuja produção está a aumentar em Portugal e, conseqüentemente, a dificuldade do respectivo escoamento, estando, por isso, disponível para ser incorporada em processos de co-digestão.

Atendendo à natureza da investigação importou igualmente avaliar o funcionamento dos três reactores num processo de digestão com um substrato de fácil biodegradação, no caso a glucose,

para comparar o seu comportamento cinético com o da digestão de um substrato muito mais complexo como é a co-digestão da FORSU e da relva.

O programa experimental de avaliação incluiu a determinação dos valores de CQO, ST, SST, SV, SSV e pH do inóculo, do substrato, da mistura inóculo/substrato inicial e do efluente final. Foram também efectuadas medições diárias da produção de biogás e quantificação dos respectivos teores de CH₄, CO₂ e N₂.

Dada a natureza dos substratos utilizados, substrato menos complexo e substrato mais complexo, foram definidas, como já referido, duas fases distintas do funcionamento dos três reactores:

-Fase 1: *Utilização de glucose.*

-Fase 2: *Utilização de relva de campo de golfe e FORSU.*

3.3. Fase 1 – Ensaio com glucose

Nestes ensaios foi utilizado como inóculo lamas digeridas da ETAR de Sesimbra, em vários períodos de recolha, ao qual se adicionou a glucose.

Foram realizados nove ensaios, tendo a glucose sido misturada no inóculo em proporções diferentes de 10g, 15g, 25g, 30g, 36g, 40g e 50g por reactor de 2,5 L. Para os ensaios oito e nove reproduziram-se as mesmas condições operacionais de inóculo e glucose (30 g). O Quadro 3.1 apresenta os valores dos parâmetros iniciais para os ensaios da Fase 1.

Quadro 3.1 - Plano experimental – Fase 1.

Ensaio	CQO _i Inóculo	CQO _i mistura	SV mistura	SSV mistura	Mistura/Reactor	
	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	Glucose (g)	Inóculo (L)
1.1	0,838	6,588	22,900	19,450	15	2,5
1.2	0,838	12,868	27,750	23,550	36	2,5
1.3	1,057	36,325	19,075	25,850	50	2,5
1.4	0,634	10,824	23,625	18,800	25	2,5
1.5	5,075	6,431	17,000	13,750	15	2,5
1.6	1,365	5,232	18,100	15,700	10	2,5
1.7	1,365	15,924	28,875	23,150	40	2,5
1.8	0,652	12,380	24,550	19,050	30	2,5
1.9	0,652	12,380	24,550	19,050	30	2,5

Apesar de o inóculo, nos ensaios com glucose, ter tido sempre a mesma proveniência, apresentou valores diferentes nos vários ensaios realizados, devido ao desfasamento temporal das recolhas efectuadas, da ordem de 15 dias.

3.4. Fase 2 – Ensaios com FORSU e relva

Nestes ensaios foi também utilizado inóculo de lamas digeridas de ETAR. Os resíduos orgânicos urbanos e a relva de campo de golfe constituíam o composto que foi utilizado como substrato.

Nos primeiros quatro ensaios foi mantida uma relação de 50% de SV do inóculo e de 50% de SV do substrato, sendo este último constituído por 25% de relva de campo de golfe e 25% de FORSU. No ensaio cinco, adoptou-se uma relação de 75% de SV para o inóculo e 25% de SV para o substrato, com 12,5% de relva de campo de golfe e 12,5% de FORSU. No ensaio seis, utilizou-se uma relação de 25% de SV para o inóculo e 75% de SV para o substrato, com 37,5% de relva de campo de golfe e 37,5% de FORSU. O Quadro 3.2 apresenta a caracterização das condições do plano experimental para os ensaios da Fase 2.

Quadro 3.2 - Plano experimental – Fase 2

Ensaio	CQO _f	CQO _f	SV	SV	Relva	FORSU	Mistura Reactor		
	Inóculo	mistura	Inóculo	mistura			Inóculo	Relva	FORSU
	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)			(% SV)	(% SV)	(%SV)
2.1	0,605	1,951	6,36	11,75	233,4	194,5	50,0	25,0	25,0
2.2	0,810	2,835	5,07	10,95	233,4	194,5	50,0	25,0	25,0
2.3	0,471	9,176	26,07	35,03	782,1	651,75	50,0	25,0	25,0
2.4	1,910	12,179	31,23	31,35	782,1	651,75	50,0	25,0	25,0
2.5	0,646	2,583	15,40	16,50	154	128	75,0	12,5	12,5
2.6	0,646	12,484	15,40	30,48	1386	1155	25,0	37,5	37,5

Para os ensaios com FORSU e relva o inóculo apresentou também diluições diferentes, conforme período de recolha, dando origem a ensaios com diferentes cargas de teor de SV da mistura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instalação experimental

A Figura 4.1 esquematiza o funcionamento da unidade experimental.

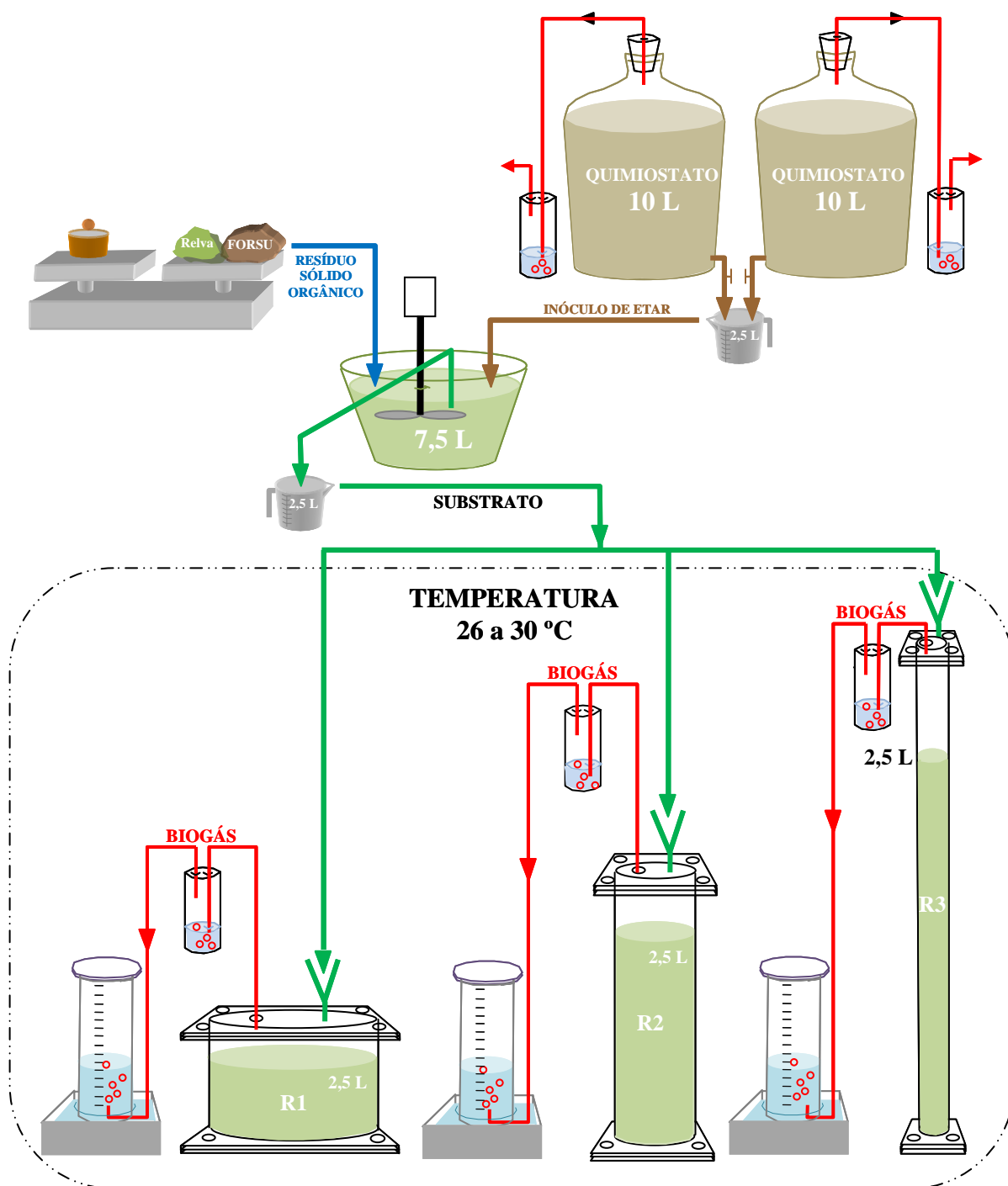


Figura 4.1- Esquema da instalação experimental

4.1.1. Reactores

Foram construídos três reatores, em duplicado, com volumes de três litros e meio cada, mas de diferentes relações entre diâmetro/altura, designadamente:

Reactor 1: Construção em tubo acrílico de diâmetro interior de 194 mm, com uma altura total útil de 84,6 mm e de enchimento de 118,5 mm, possuindo uma saída de gás no topo superior e três tomas laterais equidistantes no corpo do reactor para recolha de biomassa. O reactor era hermeticamente fechado no topo superior, na base e nas tomas laterais, por sistema de flanges e retentores com aperto por parafusos. Figura 4.2.

Reactor 2: Construção em tubo acrílico de diâmetro interior de 94 mm, com uma altura total útil de 360,2 mm e de enchimento 504,5 mm, possuindo uma saída de gás no topo superior e seis tomas laterais equidistantes no corpo do reactor para recolha de biomassa. O reactor era hermeticamente fechado no topo superior, na base e nas tomas laterais, por sistema de flanges e retentores com aperto por parafusos. Figura 4.3.

Reactor 3: Construção em tubo acrílico de diâmetro interior de 56 mm, com uma altura total útil de 1015 mm e de enchimento 1421 mm, possuindo uma saída de gás no topo superior e doze tomas laterais equidistantes no corpo do reactor para recolha de biomassa. O reactor era hermeticamente fechado no topo superior, na base e nas tomas laterais, por sistema de flanges e retentores com aperto por parafusos. Figura 4.4.



Figura 4.2- Reactor R1



Figura 4.3 - Reactor R2



Figura 4.4 - Reactor R3

Os três reactores, com a mesma forma geométrica mas com dimensões variáveis no plano tridimensional, operaram em simultâneo com cargas volumétricas de 2,5 litros cada, a uma temperatura exterior média compreendida entre 26 e 30 °C. Os valores das relações geométricas de funcionamento de cada um dos reactores são os constantes no Quadro 4.1:

Quadro 4.1 - Valores dos parâmetros geométricos para volume de 2,5 L

	R1	R2	R3
Volume (L)	2,5	2,5	2,5
Diâmetro (mm)	194	94	56
Altura (mm)	84,6	360,2	1015,0
Área separação (dm²)	3,0	0,7	0,2
Área contacto lateral (dm²)	5,2	10,6	17,9
As/(As+Ac_i)	0,364	0,061	0,014

As relações entre os parâmetros geométricos de cada reactor são as que se apresentam no Quadro 4.2:

Quadro 4.2 – Relação dos parâmetros geométricos entre os três reactores

Relações geométricas	R1: R2: R3
Volume (V)	$V_1=V_2=V_3$
Diâmetro (D)	$D_1=2,06D_2=3,46D_3$
Área separação (As)	$As_1=4,29As_2=15As_3$
Altura útil (h)	$12h_1=2,82h_2=h_3$
Área contacto lateral (Ac)	$3,44Ac_1=1,69Ac_2=Ac_3$

4.1.2. Recolha de biogás

Três reservatórios de gás graduados (Erlenmeyer de 5 L, para ensaios de maior produção de gás, e provetas de 2 L, para ensaios de menor produção de gás) eram cheios de água e, depois de invertidos, mergulhados em água levemente acidificada, com ácido sulfúrico, contida em recipientes apropriados, Figura 4.5.



Figura 4.5 - Sistema de recolha de biogás

O biogás produzido, em cada um dos três reactores, era canalizado, através de tubos de silicone de 6mm de diâmetro, para cada um dos três reservatórios graduados (ml), nos quais se efectuava a leitura diária da produção de gás em cada reactor.

Um selo de gás, colocado na tubagem entre o reactor e o reservatório, evitava perdas e mantinha a pressão de saída constante e igual em cada reactor. Foi também inserido no tubo, em cada um dos sistemas, uma toma para recolha diária de amostras para análise cromatográfica dos teores de CH₄, CO₂ e N₂.

4.1.3. Acondicionamento do inóculo

O inóculo, após recolha na ETAR, foi acondicionado à temperatura de 30°C, em dois quimiostatos de 10 L cada, e alimentado, quando necessário, de forma intermitente com ácido acético para manutenção da cultura. Três a quatro dias antes da utilização do inóculo era interrompida a alimentação para procurar que os microrganismos se encontravam em fase de manutenção.

Diariamente, era analisado o teor de metano do biogás, sendo sempre, para cada novo inóculo recolhido, analisados os teores de sólidos (ST, SV, SST e SSV), de CQO e o pH. Os quimiostatos foram envolvidos em plástico negro opaco, de modo a evitar a contaminação do inóculo, nomeadamente com o aparecimento de algas.

4.1.4. Acondicionamento do substrato

A relva e a FORSU foram armazenadas em sacos de plástico de 1 kg cada e congelados em arca frigorífica, marca “Electrolux” a -18 °C. A relva, proveniente de campo de golfe, apresentava um nível de trituração muito elevado não precisando, por isso, de nenhum tratamento complementar. A FORSU, após a separação da fracção orgânica da não orgânica, era sujeita a um pré-tratamento de trituração mecânica. A glucose foi acondicionada em recipiente de vidro devidamente fechado.

4.1.5. Regulação térmica dos reactores

A temperatura dos reactores foi mantida através de sala climatizada, com temperaturas que oscilaram entre 26 e 30 °C. As condições ambientais da sala foram garantidas com um aparelho de climatização fixo “Airwell” e por apoio, nos períodos mais frios, de um termoventilador “Princess Silver Oscillating Fan Heater Type 2441”. Ambos os aparelhos tinham comando termostático de máximo e mínimo. A temperatura da sala foi registada diariamente por termómetro electrónico.

4.1.6. Preparação da mistura e carga dos reactores

A mistura inóculo/substrato foi preparada em simultâneo para os três reactores num reservatório de 10 L, com um volume total de 7,5 L (3x2,5 L) de inóculo, ao qual se adicionava o substrato nas proporções pretendidas para cada ensaio. Os teores de substrato foram pesados em balança “METTLER PM 2000” e o teor de inóculo era medido em volume.

A glucose foi dissolvida em água destilada antes de ser misturada com o inóculo. A matéria orgânica dos resíduos urbanos e a relva de campo de golfe foram misturadas e homogeneizadas com o inóculo.

O enchimento dos três reactores foi feito em simultâneo e de forma homogénea, utilizando um recipiente apropriado de 2,5 L, fazendo pequenos vazamentos de cada vez em cada um dos reactores.

No início e no final de todos os ensaios, a mistura foi analisada quanto ao teor de sólidos (ST, SV, SST e SSV), à CQO e ao pH.

4.2. Métodos analíticos

4.2.1. Fase líquida

As determinações da CQO foram efectuadas segundo o procedimento descrito no Capítulo 5000, secção 5220 B do *Standard Methods* (APHA AWWA WEF, 1998), por digestão a quente (G. Vittadini Recod 6/test) com dicromato de potássio em meio ácido, sendo a titulação das amostras digeridas efectuada com solução de Sulfato de Ferro II e Amónio. Foram realizadas análises de CQO total e solúvel, sendo esta fracção obtida por centrifugação (Kubota 5800), seguida de filtração (membranas MN GF-3 da Macherey-Nagel).

Para as determinações de sólidos adoptou-se o procedimento descrito no Capítulo 2000, secção 2540 B e 2540 D do *Standard Methods* (APHA AWWA WEF, 1998). Para a determinação dos sólidos suspensos utilizaram-se filtros “Macherey-Nagel” de fibra de vidro (GF-3), com diâmetro de 4,5 cm, e as filtrações foram feitas recorrendo a unidades de filtração a vácuo. Nestas determinações utilizou-se uma estufa marca “SELECTA”, uma mufla marca “HERAEUS” e uma balança analítica marca “METTLER AE 200”.

As medições de pH do inóculo e da mistura (valores iniciais e finais) foram feitas com tiras indicadoras de pH universal da “Merck”.

4.2.2. Fase gasosa

As análises do gás produzido nos reactores e quimiostatos foram retiradas com seringa da “Precision Sampling Gas Tight, Dynatech, E. U. A.”, de 0,5 ml, com válvula de retenção para evitar entradas e saídas de ar que pudessem contaminar o gás recolhido. A composição do gás relativamente aos teores de metano (CH_4), de dióxido de carbono (CO_2) e de azoto (N_2), foi analisada num cromatografo gasoso, marca “Shimadzu GC-14^a” equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e com uma coluna “Carbosieve SII”. As condições de operação foram as seguintes: i) temperatura da coluna 130°C, ii) temperatura do detector 100°C, iii) temperatura do injector 60°C, sendo o hélio o gás de arraste a um fluxo de 50 ml/min.

Foram utilizados dois padrões de mistura (CH_4 , CO_2 e N_2), em proporções percentuais diversas, para estabelecer uma curva de calibração de padrão externo, fornecido pela empresa “AR Líquido Portugal”, com os quais foi efectuada a quantificação, em valor percentual, do gás produzido pelos

reactores e quimiostatos. No decurso do trabalho foram injectados com frequência os padrões para verificar e aferir a conformidade da resposta do detector face à curva de calibração.

4.3. Métodos de cálculo

As produções de metano foram transformadas no seu equivalente em Carência Química de Oxigénio (CQO), através da relação de conversão de 0,350 L (22,4 L/64 g) de CH₄ a 0°C e 760 mm Hg (STP), que equivale a 1g de CQO removido. No caso de temperaturas diferentes mas para as mesmas condições de pressão (atmosférica e vapor), o equivalente de CH₄ em CQO pode ser calculado, segundo proposta de Lettinga (1989), por um factor de correcção (FC) dado pela

expressão: $CH_4 [gCQO(T)] = CH_4 [L] \frac{1}{FC}$, sendo a temperatura (T) expressa em °C, tem-se:

$$FC = \frac{350(273+T)}{273}$$

Para o presente estudo, em que a temperatura oscilou entre 26 e 30 °C, considerou-se o valor médio de temperatura de 28°C nas condições normais de pressão atmosférica, tendo-se um FC=0,386, ou seja, 1 g de CQO equivale a uma produção de 0,386 L de CH₄.

As taxas de produção de metano e as taxas de consumo de substrato foram calculadas pelo declive máximo das curvas de produção de metano e respectivo equivalente de degradação de substratos em CQO. O cálculo das taxas específicas foi obtido pelo quociente entre as taxas determinadas anteriormente em equivalente CQO sobre a massa de SSV correspondente ao valor do inóculo no início do ensaio (Amaral, 1997).

4.4. Critérios para avaliação comparativa dos reactores

Para a avaliação qualitativa do comportamento dos reactores R1, R2 e R3, sujeitos às mesmas condições operacionais, tomaram-se como referência os dados dos parâmetros, CQO, SV, SSV e produção de CH₄. Paralelamente, definiu-se uma matriz, com vários níveis de eficiência, de modo a avaliar qualitativamente a prestação de cada reactor. A referida matriz incluía os níveis:

N7 – nível de eficiência **Excelente**.

N6 – nível de eficiência **Muito alta**.

N5 – nível de eficiência **Alta**.

N4 – nível de eficiência *Média*.
 N3 – nível de eficiência *Baixa*.
 N2 – nível de eficiência *Muito baixa*.
 N1 – nível de eficiência *Péssima*.

Os intervalos de apreciação de cada nível foram determinados em função da avaliação de cada parâmetro. Deste modo, para a matriz qualitativa de eficiência à prestação de cada reactor relativamente à Fase 1 (glucose) adoptaram-se os intervalos indicados no Quadro 4.3.

Quadro 4.3 - Intervalos relativos a níveis de eficiência – Fase 1

	Péssima	Muito baixa	Baixa	Média	Alta	Muito alta	Excelente
SV (%)	N1<25%	25%>N2<30%	30%>N3<35%	35%>N4<40%	40%>N5<45%	45%>N6<50%	N7>50%
CQO_t (%)	N1<75%	75%>N2<79,1%	79,1%>N3<83,2%	83,2%>N4<87,3%	87,3%>N5<91,4%	91,4%>N6<95,5%	N7>95,5%
CH₄ p/CH₄ t (%)	N1<10%	10%>N2<15%	15%>N3<20%	20%>N4<25%	25%>N5<30%	30%>N6<35%	N7>35%
CH₄/SV (ml/g)	N1<5	5>N2<10	10>N3<15	15>N4<25	25>N5<32,5	32,5>N6<37,5	N7>37,5
CH₄/SSV (ml/g)	N1<7,5	7,5>N2<12,5	12,5>N3<17,5	17,5>N4<27,5	27,5>N5<35	35>N6<40	N7>40

Para os ensaios da Fase 2 (FORSSU e relva) adoptaram-se os intervalos indicados no Quadro 4.4 de modo a manter os mesmos níveis de comparação entre os dois substratos utilizados.

Quadro 4.4 - Intervalos relativos a níveis de eficiência – Fase 2

	Péssima	Muito baixa	Baixa	Média	Alta	Muito alta	Excelente
SV (%)	N1<23,5%	23,5%>N2<28,5%	28,5%>N3<33,5%	33,5%>N4<38%	38%>N5<43,5%	43,5%>N6<47,5%	N7>47,5%
CQO_t (%)	N1<50%	50%>N2<55%	55%>N3<60%	60%>N4<65%	65%>N5<72,5%	72,5%>N6<80%	N7>80%
CH₄ p/CH₄ t (%)	N1<8%	8%>N2<12%	12%>N3<16%	16%>N4<20%	20%>N5<24%	24%>N6<28%	N7>28%
CH₄/SV (ml/g)	N1<0,75	0,75>N2<1,5	1,5>N3<2,5	2,5>N4<3,5	3,5>N5<5	5>N6<6,5	N7>6,5
CH₄/SSV (ml/g)	N1<1,1	1,1>N2<2,25	2,25>N3<3,5	3,5>N4<5	5>N5<6,5	6,5>N6<8	N7>8

4.5. Ajustamento paramétrico

As técnicas usadas para estimar os parâmetros dos modelos cinéticos são diversas e de entre elas destaca-se o método dos mínimos quadrados com aplicação a modelos lineares e não lineares (Sáez e Rittmann, 1992), cujo emprego tem sido amplamente utilizado (Morvai *et al.*, 1992; Gourdon *et al.*, 1989; Simkins e Alexander, 1984; Templeton e Grady, 1988; Dang *et al.*, 1989; Hashimoto, 1989; Kim *et al.*, 1994; Turick *et al.*, 1991).

A aplicação do método dos mínimos quadrados exige o recurso a técnicas de análise numérica para a resolução de equações diferenciais associadas aos modelos e a métodos de otimização, de modo a que existam diferenças mínimas e valores coerentes entre os resultados dos valores experimentais e os resultados dos valores estimados pelos modelos. Entre estes métodos referencia-se o de Gauss-Newton que tem sido adaptado para aplicação aos modelos cinéticos.

O algoritmo de Levenberg-Marquardt que, segundo Constantinides *et al.* (1970), é uma modificação do método de regressão não linear de Gauss-Newton, tem sido muito utilizado quer na forma original para estimar parâmetros cinéticos em sistemas biológicos (Constantinides *et al.*, 1970; Owens e Chynoweth, 1993; Cheng *et al.*, 1997; Simkins e Alexander, 1984, 1985), quer na forma modificada (Wen *et al.*, 1994).

Outros algoritmos que se suportam em modificações do método de Gauss-Newton podem ser citados, tais como: i) método “quasi-Newton” (Dinopoulou *et al.*, 1988); ii) método Hooke-Jeeves (Sayeb *et al.*, 1987; Santana, 1986; Belkhadir, 1986; Mano, 1996); iii) método de Runge-Kutta (Kalyuzhnyi, 1977; Aguilar *et al.*, 1995; Kleinstreuer e Poweigha, 1982).

Contudo, nem sempre, do ponto de vista físico ou da estimativa estatística, a utilização de técnicas de ajustamento linear proporciona soluções significativas (Dinopoulou *et al.*, 1988). A determinação de resultados por estes métodos depende sempre dos valores iniciais adoptados, exigindo que o processo de simulação seja aplicado para uma gama estatisticamente significativa (Amaral, 1997).

Neste trabalho, para o ajustamento paramétrico das constantes cinéticas do modelo proposto, utilizou-se a função do “SOLVER” da versão Excel 2003 da Microsoft, por minimização do somatório do quadrado das diferenças entre os valores observados e os valores estimados pelo modelo (Amaral, 1997). A Figura 4.5 sistematiza o procedimento adoptado.

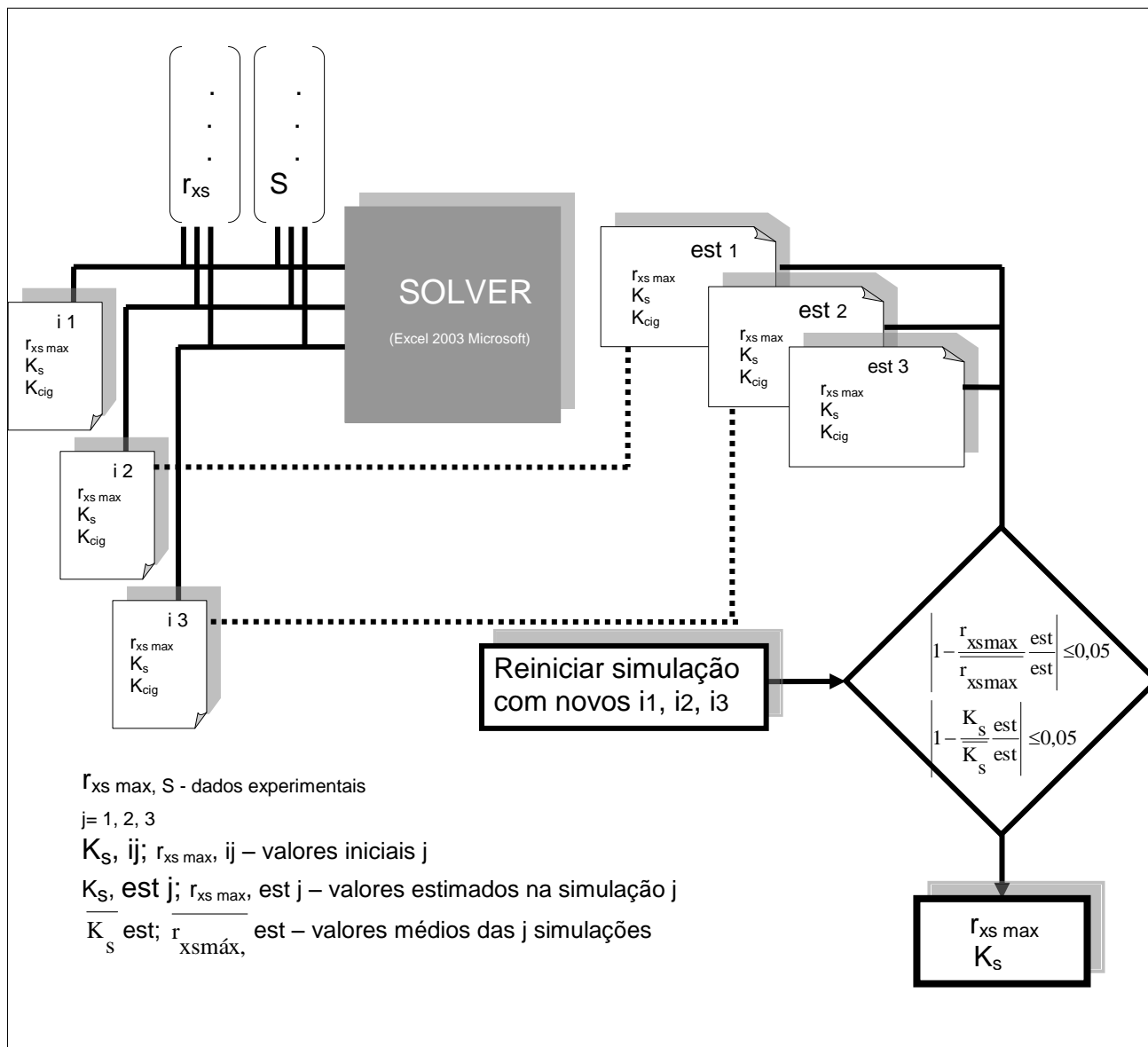


Figura 4.6 - Esquema de sistematização da metodologia para o ajustamento paramétrico

Para o ajustamento paramétrico adoptou-se a produtividade de metano em equivalente CQO. No Quadro 4.5 mostra-se, a título ilustrativo, um exemplo de ajustamento paramétrico aplicado aos ensaios da Fase 1 ao reactor R1, para determinação dos valores das constantes cinéticas, $r_{xs\ max}$ e K_s , do modelo proposto.

Quadro 4.5 – Exemplo de ajustamento paramétrico

Modelo: FORMALISMO PROPOSTO (Expressão 5.8)				
Reactor R1:		Fase 1: <i>glucose</i>		
	$A_s = 2,96 \text{ dm}^2$			
	$A_{c_l} = 5,15 \text{ dm}^2$			
	$K_{cig} = 0,7143$			
Ensaio	S (mg CQO/L)	$r_{xs \text{ max}}$ (Experimentais)	$r_{xs \text{ max}}$ (Estimados)	$\left 1 - \frac{r_{xs \text{ max est}}}{r_{xs \text{ max}}}\right \leq 0,05$
1.9	188,39	1,22E-02	1,42E-02	3,9631E-06
1.8	302,25	1,96E-02	2,23E-02	7,4865E-06
1.3	372,67	2,03E-02	2,72E-02	4,6891E-05
1.4	598,08	3,64E-02	4,19E-02	3,1087E-05
1.1	690,03	3,68E-02	4,76E-02	1,1756E-04
1.2	1124,30	5,99E-02	7,24E-02	1,5538E-04
1.6	940,13	6,01E-02	6,23E-02	5,1191E-06
1.5	1231,10	9,54E-02	7,80E-02	3,0315E-04
1.7	1655,50	1,06E-01	9,86E-02	5,2035E-05
RESULTADOS: $r_{xs \text{ max}} = 0,585$				
$K_s = 7500$				
0,0007				

4.6. Expressões do modelo de Monod utilizadas na exploração de resultados

$$r_{xs} = r_{xsmáx} \frac{S}{K_s + S} \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{r_{xs}} = \frac{K_s}{r_{xsmáx}} \cdot \frac{1}{S} + \frac{1}{r_{xsmáx}} \quad (\text{forma linearizada}) \quad (4.2)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados

Os resultados obtidos na avaliação dos parâmetros de controlo ST, SST, SV, SSV, CQO, pH e produção de biogás para os ensaios da Fase 1 (glucose) e para a Fase 2 (FORSU e relva), relativos ao funcionamento em “batch” dos reactores R1, R2 e R3 para um volume constante de 2,5 L, são apresentados nos pontos (5.1.1 a 5.1.7.). Estes resultados visam, em primeira análise, avaliar comparativamente o comportamento dos três reactores em funcionamento nas mesmas condições operacionais e ambientais.

Os dados relativos às taxas de remoção de substrato, apresentados em 5.1.8, servirão, numa segunda análise, para a avaliação da cinética do processo biológico.

5.1.1. ST

Fase 1: Glucose

O Quadro 5.1 apresenta os valores obtidos para os ST nos ensaios com glucose.

Quadro 5.1 - ST – Fase 1

Ensaio	Mistura (g ST/L)	Mistura por reactor (g ST/reactor)	Finais		
			R1 (g ST/L)	R2 (g ST/L)	R3 (g ST/L)
1.1	38,87	97,19	31,40	31,53	26,75
1.2	38,70	96,75	30,03	30,13	28,72
1.3	48,52	121,31	27,67	33,60	32,70
1.4	34,28	85,69	25,37	25,50	23,55
1.5	26,25	65,62	19,70	19,88	21,82
1.6	30,32	75,81	26,75	26,18	26,03
1.7	41,22	103,06	25,00	26,05	27,30
1.8	33,80	84,50	24,23	22,98	24,17
1.9	33,80	84,50	18,68	22,93	22,45

Como se pode constatar pela análise do Quadro 5.1, nos ensaios com glucose o teor de sólidos da mistura variou numa gama de valores compreendidos entre 26,25 g ST/L e 48,52 g ST/L. O valor médio de ST, no conjunto dos ensaios, foi de 36,2 g ST/L (glucose).

Fase 2: FORSU e relva.

O Quadro 5.2 apresenta os valores obtidos para ST nos ensaios com FORSU e relva.

Quadro 5.2 - ST – Fase 2

Ensaio	Inóculo (g ST/L)	Mistura (g ST/L)	Inóculo/reactor (g ST inoc./reactor)	Mistura/reactor (g STmist./reactor)	Finais		
					R1 (g ST/L)	R2 (g ST/L)	R3 (g ST/L)
2.1	10,17	16,15	25,42	40,37	12,45	9,35	9,30
2.2	6,87	12,60	17,19	31,50	8,37	4,95	8,37
2.3	43,83	52,03	109,58	130,08	48,48	47,92	51,18
2.4	47,08	55,28	117,71	138,21	52,55	45,78	56,95
2.5	28,50	29,33	71,25	73,31	22,55	21,18	18,30
2.6	28,50	41,90	71,25	104,75	35,23	32,15	30,97

Nos ensaios com FORSU e relva, os resultados tiveram ainda uma maior amplitude, variando numa gama de valores compreendida entre 12,60 g ST/L e 55,28 g ST/L. O valor médio de ST, no conjunto dos ensaios, foi de 34,55 g ST/L (FORSU e relva). O teor de sólidos nos três reactores, atendendo aos valores compreendidos entre 12,6 g ST/L e 55,28 g ST/L, variou entre 1,3% e 5,5 % (conjunto das Fases 1 e 2).

5.1.2. SST**Fase 1: Glucose**

O Quadro 5.3 apresenta os valores obtidos para SST nos ensaios com glucose.

Quadro 5.3 - SST– Fase 1

Ensaio	Mistura (g SST/L)	Mistura por reactor (g SST/reactor)	Finais		
			R1 (g SST/L)	R2 (g SST/L)	R3 (g SST/L)
1.1	34,20	85,50	29,05	32,00	24,75
1.2	33,80	84,50	31,90	31,05	29,15
1.3	37,25	93,13	24,85	32,40	32,40
1.4	30,30	75,75	25,60	25,90	23,50
1.5	22,60	56,50	17,30	19,35	20,30
1.6	28,00	70,00	25,75	25,90	25,45
1.7	35,55	88,88	24,49	25,80	27,75
1.8	28,15	70,38	22,25	22,50	24,85
1.9	28,15	70,38	18,15	22,40	22,55

O teor de SST da mistura variou, para os ensaios com glucose, entre 22,60 g SST/L e 38,80 g SST/L. Os valores médios, em valor percentual de remoção de SST para os ensaios com glucose, variaram de um mínimo de 6% a um máximo de 36%.

Fase 2: FORSU e relva.

O Quadro 5.4 apresenta os valores obtidos para SST nos ensaios com FORSU e relva.

Quadro 5.4 - SST– Fase 2

Ensaio	Inóculo (g SST/L)	Mistura (g SST/L)	Inóculo/reactor (g SST inoc./reactor)	Mistura/reactor (g SSTmist./reactor)	Finais		
					R1 (g SST/L)	R2 (g SST/L)	R3 (g SST/L)
2.1	8,84	8,30	22,11	20,75	9,65	6,93	6,08
2.2	4,87	7,83	12,17	19,58	5,50	4,10	5,40
2.3	38,25	50,15	95,63	125,38	46,90	41,65	47,03
2.4	32,10	50,30	80,25	125,75	52,70	41,95	54,55
2.5	26,70	26,55	66,75	66,38	19,90	20,45	15,15
2.6	26,70	26,10	66,75	65,25	32,85	27,55	26,35

Para os ensaios de FORSU e relva o teor de SST da mistura variou entre 7,83 g SST/L e 56,15 g SST/L. Os valores médios, em valor percentual, de remoção de SST para os ensaios de co-digestão de FORSU e relva foram de 16%, valor mínimo, e de 48%, valor máximo (excluindo os valores negativos).

5.1.3. SV

Fase 1: Glucose

O Quadro 5.5 apresenta os valores obtidos para SV nos ensaios com glucose.

Quadro 5.5 - SV– Fase 1

Ensaio	Mistura (g SV/L)	Mistura por reactor (g SV/reactor)	finais		
			R1 (g SV/L)	R2 (g SV/L)	R3 (g SV/L)
1.1	22,90	57,25	15,80	16,52	13,85
1.2	27,75	69,38	16,70	16,83	15,95
1.3	36,32	90,81	18,52	22,12	20,08
1.4	23,62	59,06	14,50	14,35	13,42
1.5	17,00	42,50	10,20	10,18	12,05
1.6	18,10	45,25	14,47	14,03	14,08
1.7	28,87	72,19	13,63	14,52	15,12
1.8	24,55	61,37	15,63	15,65	16,70
1.9	24,55	61,37	12,08	14,83	15,25

O teor de SV da mistura, para os ensaios com glucose, variou entre 17,0 g SV/L e 63,76 g SV/L. O valor médio dos SV, no conjunto dos ensaios, foi de 24,85 g SV/L (glucose).

Fase 2: FORSU e relva.

O Quadro 5.6 apresenta os valores obtidos para SV nos ensaios com FORSU e relva.

Quadro 5.6 - SV– Fase 2

Ensaio	Inóculo (g SV/L)	Mistura (g SV/L)	Inóculo/reactor (g SV inoc./reactor)	Mistura/reactor (g SVMist./reactor)	Finais		
					R1 (g SV/L)	R2 (g SV/L)	R3 (g SV/L)
2.1	6,36	11,75	15,89	29,37	8,45	6,52	6,73
2.2	5,07	10,95	12,69	27,37	5,68	4,02	6,10
2.3	26,07	35,03	65,17	87,58	28,88	28,57	30,75
2.4	31,23	31,35	78,08	78,37	33,68	28,70	35,50
2.5	15,40	16,50	38,50	41,25	11,70	10,73	9,53
2.6	15,40	30,48	38,50	76,19	22,35	20,65	21,05

Para os ensaios com FORSU e relva a variação da mistura verificou-se no intervalo entre 10,95 g SV/L e 35,03 g SV/L. O valor médio de SV, no conjunto dos ensaios, foi de 22,68 g SV/L (FORSU e relva).

Os valores médios de remoção de SV, considerando os dados obtidos nos três reactores para o conjunto dos ensaios com glucose e com FORSU e relva, foram, para a glucose de 53% (máximo) e 20% (mínimo) e para a co-digestão de FORSU e relva de 63% (máximo) e 8% (mínimo). Excluímos os valores negativos.

Os valores máximos obtidos nos ensaios da Fase 2 estão compreendidos na gama de valores no Quadro 1.4, ou seja numa faixa de valores compreendidos entre 58%-92% de remoção de SV (Pauss *et al.*, 1984; Rintala e Ahring, 1994; Gunaseelan, 1997; Gallert e Winter, 1997; Fruteau *et al.*, 1997; Weiland, 2000; Bolzonella *et al.*, 2003; Davidsson *et al.*, 2007). A relação SV/ST, tomando como referência o valor médio de SV e de ST do conjunto dos ensaios, apresentou valores de 68,6 % para os ensaios com glucose e de 65,6 % para os ensaios com FORSU e relva.

5.1.4. SSV

Fase 1: Glucose

O Quadro 5.7 apresenta os valores para SSV obtidos com os ensaios realizados com glucose.

Quadro 5.7 - SSV– Fase 1

Ensaio	Mistura (g SSV/L)	Mistura por reactor (g SSV/reactor)	Finais		
			R1 (g SSV/L)	R2 (g SSV/L)	R3 (g SSV/L)
1.1	19,45	48,63	12,95	15,80	14,30
1.2	23,55	58,88	15,00	15,95	16,30
1.3	25,85	64,63	21,95	21,75	17,15
1.4	18,80	47,00	12,80	13,70	13,70
1.5	13,75	34,38	11,05	9,85	8,80
1.6	15,70	39,25	13,55	13,60	13,50
1.7	23,15	57,88	14,55	13,80	13,00
1.8	19,05	47,63	15,20	13,60	13,55
1.9	19,05	47,63	13,85	13,55	11,05

O teor de SSV da mistura variou, para os ensaios com glucose, entre 13,75 g SSV/L e 25,85 g SSV/L. O valor médio obtido foi de 19,82 g SSV/L.

Fase 2: FORSU e relva.

O Quadro 5.8 apresenta os valores obtidos para SSV nos ensaios com FORSU e relva.

Quadro 5.8 - SSV– Fase 2

Ensaio	Inóculo (g SSV/L)	Mistura (g SSV/L)	Inóculo/reactor (g SSV inoc./reactor)	Mistura/reactor (g SSVmist./reactor)	Finais		
					R1 (g SSV/L)	R2 (g SSV/L)	R3 (g SSV/L)
2.1	5,88	6,33	14,69	15,81	4,73	5,15	6,95
2.2	3,42	6,65	8,54	16,63	4,73	5,50	4,83
2.3	23,05	37,65	57,63	94,13	28,90	24,95	28,45
2.4	20,08	29,08	50,19	72,69	34,45	26,10	33,15
2.5	14,05	15,20	35,13	38,00	8,15	10,70	10,30
2.6	14,05	18,25	35,13	45,63	18,75	19,40	23,70

Para os ensaios com FORSU e relva o teor de SSV da mistura variou entre 6,33 g SSV/L e 37,65 g SSV/L. O valor médio obtido foi de 18,86 g SSV/L.

Os valores médios de remoção de SSV, considerando os dados obtidos nos três reactores para o conjunto dos ensaios com glucose e com FORSU e relva, foram para a glucose de 44% (máximo) e 13% (mínimo) e para a co-digestão de FORSU e relva de 46% (máximo) e 10% (mínimo). Excluímos os valores negativos.

5.1.5. CQO_f

Fase 1: Glucose

O Quadro 5.9 apresenta os valores obtidos de CQO_f nos ensaios com glucose.

Quadro 5.9 - CQO_f – Fase 1

Ensaio	Inóculo (g CQO _f /L)	Mistura (g CQO _f /L)	Inóculo/reactor (g CQO _f inoc/reactor)	Mistura/reactor (g CQO _f mist/reactor)	Finais		
					R1 (g CQO _f /L)	R2 (g CQO _f /L)	R3 (g CQO _f /L)
1.1	0,84	7,15	2,35	16,47	0,68	0,91	0,68
1.2	0,84	12,87	2,35	32,17	0,89	1,12	0,89
1.3	1,06	21,88	2,64	54,70	11,29	14,55	12,60
1.4	0,63	10,20	2,94	27,06	0,46	0,70	0,93
1.5	5,07	6,43	12,69	16,08	0,23	0,46	4,36
1.6	1,36	5,23	3,41	13,08	0,21	0,42	0,42
1.7	1,36	15,92	3,41	39,81	1,17	2,80	1,40
1.8	0,65	12,38	1,63	30,95	2,56	4,43	4,19
1.9	0,65	12,38	1,63	30,95	3,01	3,48	3,48

O teor de CQO_f da mistura variou, para os ensaios com glucose, entre 5,23 g CQO_f/L e 21,88 g CQO_f/L. O valor médio obtido para a CQO_f foi de 11.61 g CQO_f/L (glucose).

Fase 2: FORSU e relva.

O Quadro 5.10 apresenta os valores obtidos para CQO_f nos ensaios com FORSU e relva.

Quadro 5.10 - CQO_f – Fase 2

Ensaio	Inóculo (g CQO _f /L)	Mistura (g CQO _f /L)	Inóculo/reactor (g CQO _f inoc/reactor)	Mistura/reactor (g CQO _f mist/reactor)	finais		
					R1 (g CQO _f /L)	R2 (g CQO _f /L)	R3 (g CQO _f /L)
2.1	0,61	1,95	1,51	4,88	0,24	0,76	1,31
2.2	0,81	2,84	2,03	7,09	3,28	2,94	4,08
2.3	0,47	9,18	1,18	22,94	3,20	2,74	6,17
2.4	1,91	12,18	4,78	30,45	11,28	11,28	14,16
2.5	0,65	2,58	1,61	6,46	0,70	0,70	0,70
2.6	0,65	12,48	1,61	31,21	16,23	17,83	15,77

Para os ensaios com FORSU e relva os valores variaram entre 1,95 g CQO_f/L e 12,48 g CQO_f/L. O valor médio obtido para a CQO_f foi de 6,87 g CQO_f/L (FORSU e relva). Wang e Banks (1999) referem como valores médios de remoção de CQO, para gamas de temperatura entre 25°C e 30°C, 10,83 g/L a 11,19 g/L.

Os valores médios de remoção de CQO_f , considerando os dados obtidos nos três reactores para o conjunto dos ensaios com glucose e com FORSU e relva, foram para a glucose de 96% (máximo) e 32% (mínimo) e para a co-digestão de FORSU e relva de 88% (máximo) e 7% (mínimo).

De notar que Nopharatana *et al.* (2007) verificaram nas suas experiências sobre digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos que aproximadamente 7% da CQO de uma amostra de 4,3 kg de resíduos se solubilizava e que desta fracção solúvel apenas 2% da CQO era transformada directamente em açúcares simples, glucose e maltose, e ácidos voláteis, como láctico e acético. Esta baixa proporção de açúcares e ácidos voláteis indicava que a maior parte da fracção solúvel era formada por moléculas complexas, que apenas se “partem” em moléculas mais simples após a intervenção dos microrganismos.

5.1.6. pH

Fase 1: Glucose

O Quadro 5.11 apresenta os valores de pH verificados nos ensaios com glucose.

Quadro 5.11 - pH – Fase 1

Ensaio	Inóculo	Mistura	Finais		
			R1	R2	R3
1.1	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
1.2	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
1.3	8,00	8,00	5,00	6,00	6,00
1.4	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
1.5	8,00	8,00	9,00	8,00	8,00
1.6	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
1.7	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
1.8	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
1.9	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00

Como se pode constatar, conforme Quadro 5.11, os ensaios apresentam valores de pH, quer para o inóculo, quer para a mistura inicial, iguais aos do efluente final dos reactores R1, R2 e R3, com excepção dos ensaios três e cinco.

Fase 2: FORSU e relva.

O Quadro 5.12 apresenta os valores de pH verificados nos ensaios com FORSU e relva.

Quadro 5.12 - pH – Fase 2

Ensaio	Inóculo	Mistura	Finais		
			R1	R2	R3
2.1	8,00	7,00	7,00	7,00	7,00
2.2	7,00	7,00	7,00	7,00	6,00
2.3	7,00	7,00	7,00	8,00	7,00
2.4	8,00	7,00	7,00	7,00	6,00
2.5	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
2.6	8,00	8,00	5,00	5,00	5,00

Verifica-se que nalguns ensaios se registaram variações do pH, observando-se após a digestão, em qualquer dos reactores, uma tendência de acidificação do meio (ensaio seis: pH=5). Note-se que para estabilização aceitável, através de um reactor anaeróbio, o valor de pH deve estar compreendido entre 6,8 e 7,4 (Malina, 1992; Elango *et al.*, 2007).

5.1.7. Produção de gás

Fase 1: Glucose

O Quadro 5.13 apresenta os valores dos teores e produções de CH₄, CO₂ e N₂ para os ensaios com glucose.

Quadro 5.13 - Produção de biogás – Fase 1

Ensaio	TR (dias)	R1			R2			R3											
		CH ₄		CO ₂		N ₂		CH ₄		CO ₂		N ₂							
		(ml)	(%)	(ml)	(%)	(ml)	(%)	(ml)	(%)	(ml)	(%)	(ml)	(%)						
1.1	8	1493	50	811	20	456	31	2652	50	2209	29	658	21	2657	50	1441	16	1001	35
1.2	8	5217	51	6331	38	1081	11	4598	48	5371	36	1007	17	0	27	0	5	0	68
1.3	9	531	5	4371	40	1097	55	288	3	5693	50	639	47	377	5	4467	33	1735	61
1.4	16	2865	54	4581	22	1164	25	3040	46	3518	16	1472	38	374	19	1652	5	1511	76
1.5	11	1294	40	1144	16	712	44	1861	43	3035	26	445	30	0	2	11	8	99	90
1.6	11	1407	44	1372	21	972	35	674	31	1085	19	292	51	960	19	954	8	586	73
1.7	11	1624	56	2576	28	600	16	2548	53	6841	35	611	12	1690	47	2554	24	656	20
1.8	3	667	34	2480	56	162	10	2333	38	4664	57	337	5	0	22	0	12	0	66
1.9	3	182	35	1362	49	256	16	620	36	3669	51	262	13	28	39	140	46	32	15

Os teores de CH₄ variaram numa gama de valores compreendida entre um mínimo de 2% (R3) e um máximo de 56% (R1). A produção máxima de CH₄ por litro de reactor, 2087 ml/L, foi obtida no reactor R1, no ensaio 1.2.

Fase 2: FORSU e relva.

O Quadro 5.14 apresenta os valores dos teores e produções de CH₄, CO₂ e N₂ para os ensaios com FORSU e relva.

Quadro 5.14 - Produção de biogás – Fase 2

Ensaio	TR (dias)	R1						R2						R3					
		CH ₄		CO ₂		N ₂		CH ₄		CO ₂		N ₂		CH ₄		CO ₂		N ₂	
		(ml)	(%)	(ml)	(%)	(ml)	(%)	(ml)	(%)	(ml)	(%)	(ml)	(%)	(ml)	(%)	(ml)	(%)	(ml)	(%)
2.1	30	249	30	244	14	996	56	102	22	155	13	771	64	27	5	27	2	1105	93
2.2	22	14	8	89	5	597	86	68	10	168	13	714	77	0	4	0	2	250	95
2.3	31	2527	51	2275	29	1365	20	778	43	1183	26	692	32	2	11	5	3	34	87
2.4	24	58	15	646	19	846	66	253	16	1220	31	747	53	93	5	681	11	906	83
2.5	9	0	32	0	10	0	58	642	38	398	19	660	43	565	31	179	8	1086	61
2.6	9	54	7	1051	59	645	34	37	6	1016	64	298	30	0	0	0	9	0	91

Para os ensaios com FORSU e relva a variação ocorreu numa gama de valores compreendida entre 0% (R3) e 51% (R1). A produção máxima de CH₄ por litro de reactor, 1011 ml/L, foi obtida no reactor R1, no ensaio 2.3.

O valor máximo obtido para a relação L CH₄/g VS foi de 0,188, nos ensaios da Fase 1 e de 0,0288 L CH₄/g SV nos ensaios da Fase 2. O valor máximo obtido para o conjunto dos ensaios da Fase 2 é um valor muito abaixo dos que constam do **Quadro 1.4**, cujos valores estão compreendidos num intervalo entre 0,128-0,590 L CH₄/ g SV (Pauss *et al.*, 1984; Rintala e Ahring, 1994; Gunaseelan, 1997; Gallert e Winter, 1997; Fruteau *et al.*, 1997; Weiland, 2000; Bolzonella *et al.*, 2003; Davidsson *et al.*, 2007).

Estas grandes oscilações podem ser justificadas, não só pelas condições operacionais do processo, nomeadamente a temperatura com variações entre 26-30 °C, em que, a maior taxa de conversão de substrato se verifica para temperaturas entre 35°C-40°C (Van Haandel e Lettinga, 1994), mas também pela variação de potencial metanogénico, que poderá ser influenciado pelo momento da recolha da amostra (Davidsson *et al.*, 2007).

Elango *et al.* (2007), utilizando como substrato RSU e águas residuais domésticas num reactor anaeróbio em regime fechado, constataram que para uma variação de carga entre 0,5 a 2,9 kg SV/m³.d, se obtinham produções que variavam entre 0,13-0,36 m³/kg SV, e que para cargas acima de 3,5 kg SV/m³.d se registava um decréscimo nas taxas de produção de biogás.

O TR, nos ensaios com glucose, variou de 3 dias a 16 dias. Para a FORSU e relva o intervalo do TR foi maior, num intervalo de 9 a 30 dias. O aumento do TR para a digestão do substrato FORSU e relva, comparativamente com o TR para a digestão do substrato glucose, deverá ser consequência da sua maior complexidade.

Em qualquer das fases e na maioria dos ensaios realizados, apesar da Fase 2 (FORSU e relva) ser ligeiramente maior que a Fase 1 (glucose), o período de fase “lag” foi relativamente curto, provavelmente pela boa adequação do inóculo e da boa aclimação dos microrganismos (Nopharatana *et al.*, 2007).

Nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram-se os resultados obtidos para os teores de CH₄, CO₂ e N₂ em cada ensaio, nos três reactores. As produções de CH₄, utilizando a glucose como substrato, são ilustradas na Figura 5.4 para cada um dos ensaios realizados.

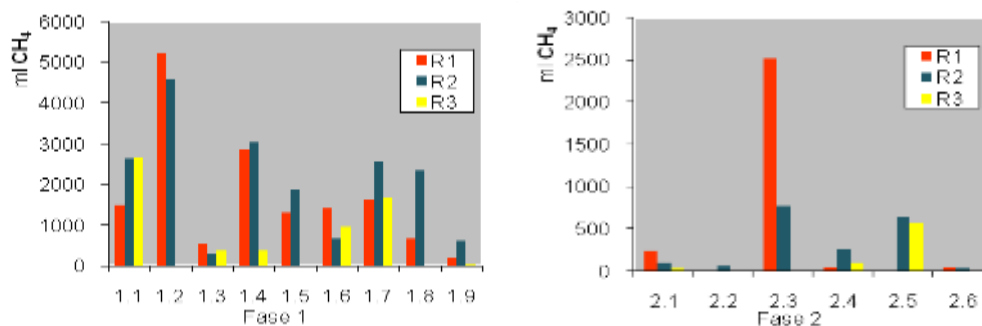


Figura 5.1 - Produção de CH₄

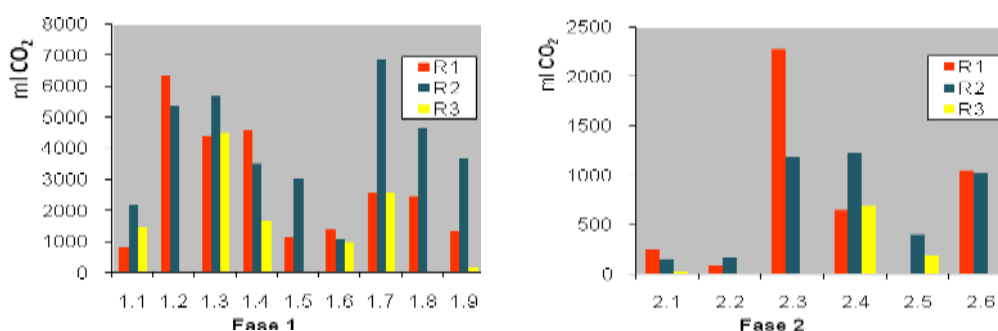


Figura 5.2 - Produção de CO₂

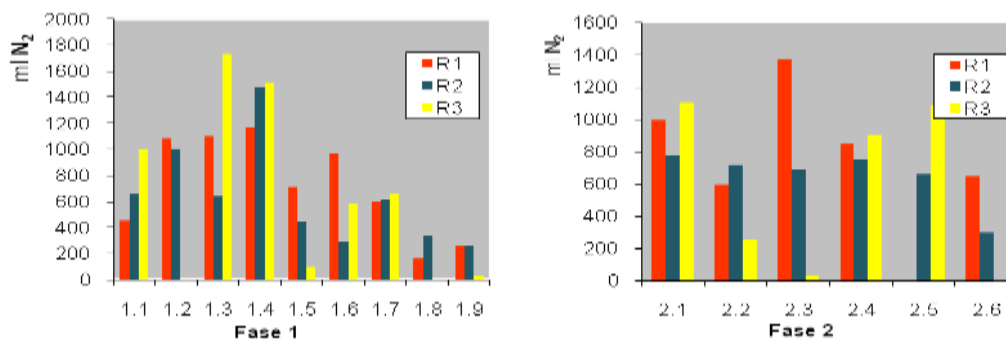
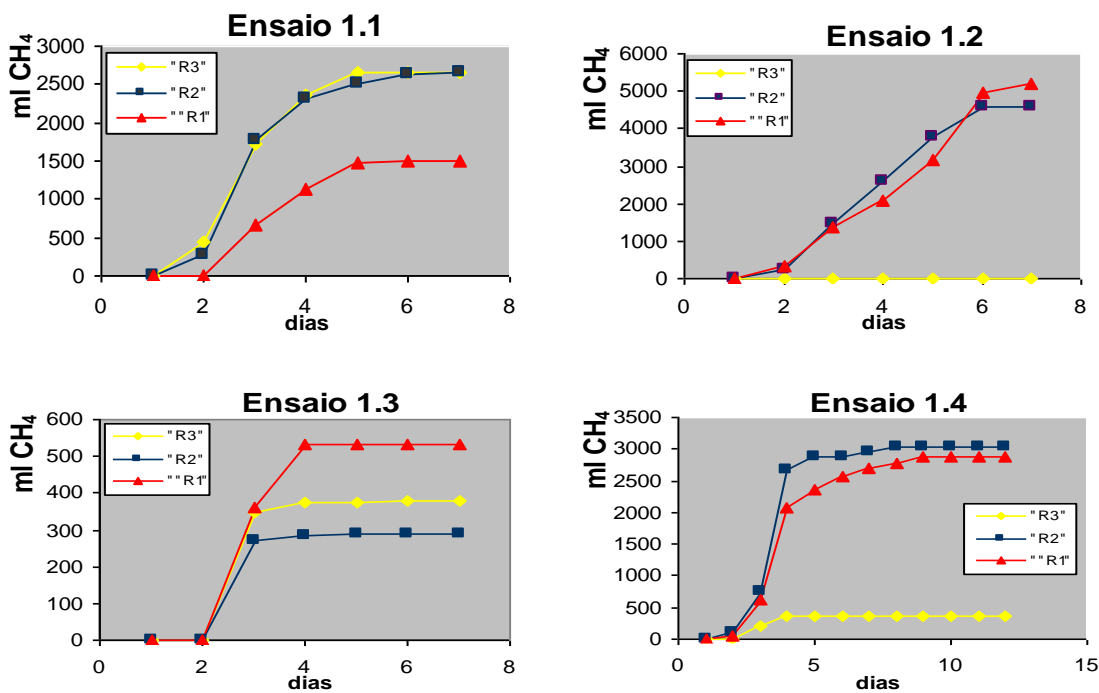


Figura 5.3 - Produção de N₂



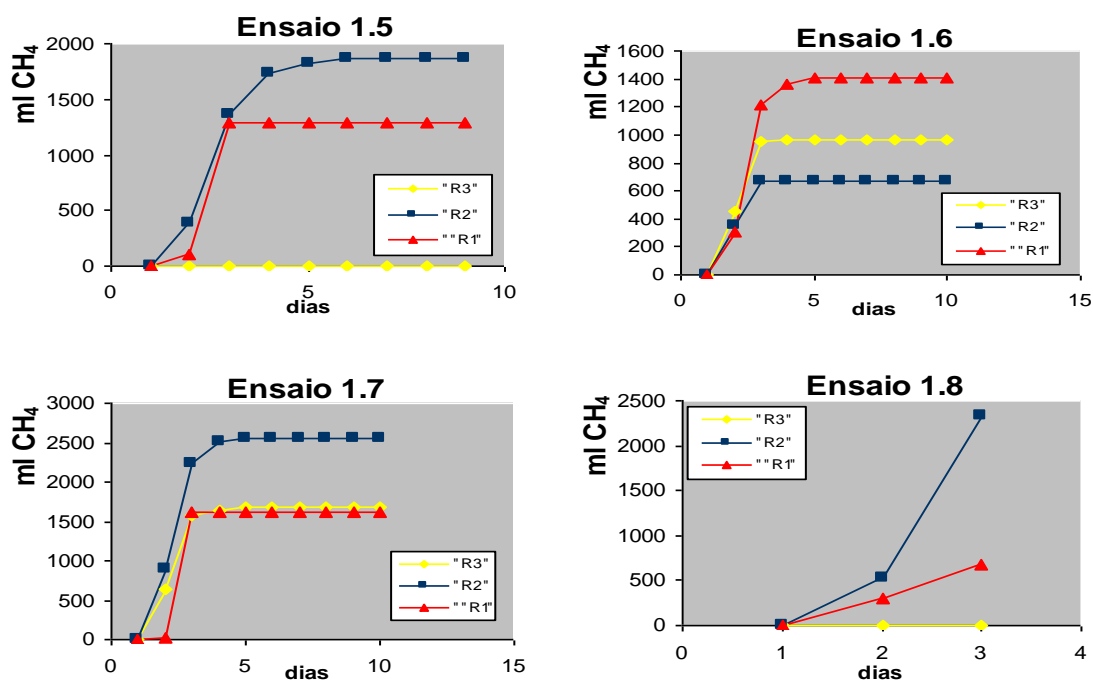
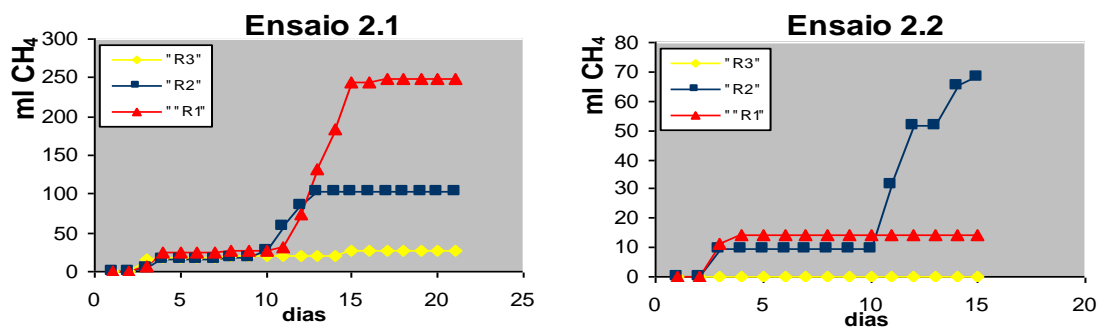


Figura 5.4 - Produção cumulativa de CH₄ – Fase 1

A Figura 5.5 ilustra as produções de CH₄ para os três reactores em cada um dos ensaios realizados para o substrato FORSU e relva, na Fase 2.



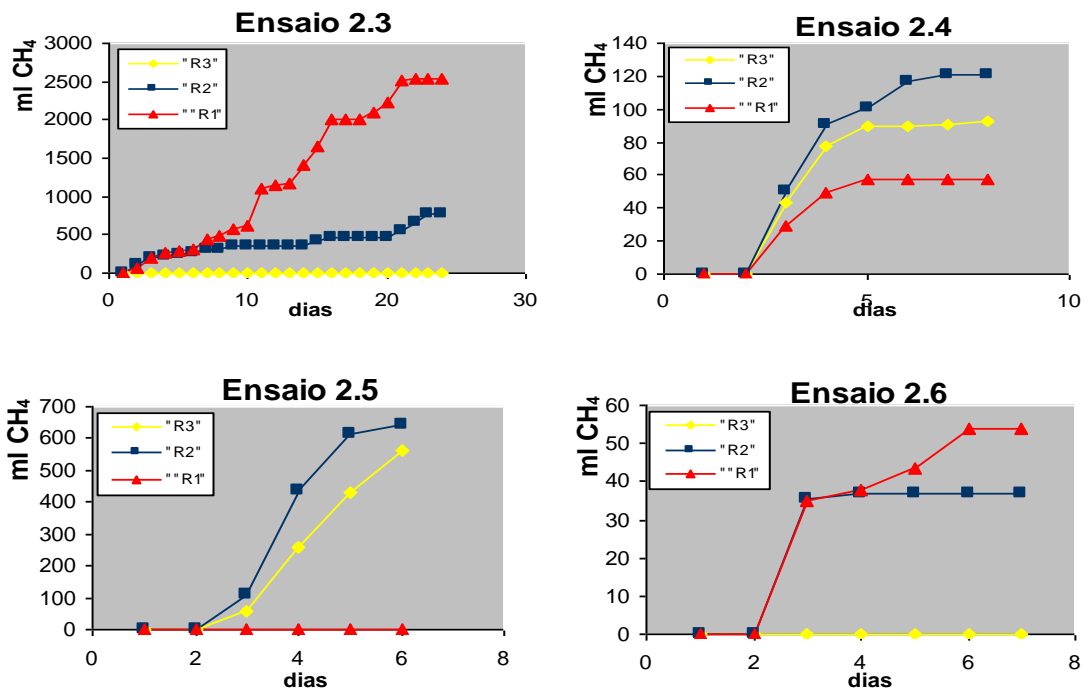


Figura 5.5 - Produção cumulativa de CH₄ – Fase 2

5.1.8. Taxas de remoção de substrato

A título exemplificativo, na Figura 5.6 mostra-se a produção cumulativa de CH₄ associada á remoção de substrato.

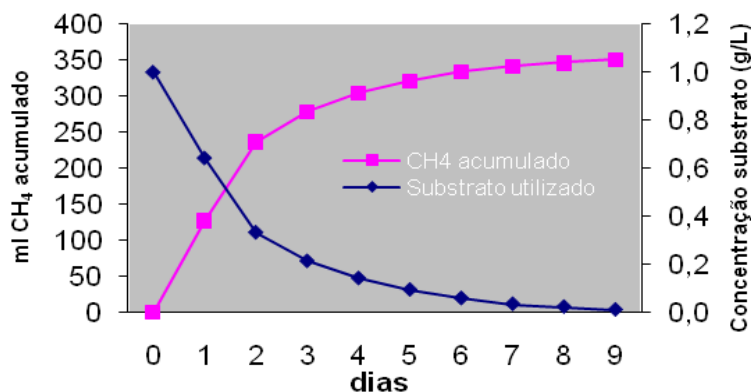


Figura 5.6 - Produção cumulativa de CH₄ e remoção de substrato.

Nos Quadros 5.15 e 5.16 indicam-se os valores das taxas específicas de remoção de substrato determinadas conforme referido no Capítulo Materiais e Métodos para os ensaios das Fases 1 e 2.

Quadro 5.15 - Taxas específicas de remoção de substrato – Fase 1

Ensaio	S ₀ /X ₀	R1				R2		R3	
		S ₀	X ₀	S	r _{xs}	S	r _{xs}	S	r _{xs}
		mg CQO/L	mg SSV/L	mg CQO/L	g CQO/g SSV.dia	mg CQO/L	g CQO/g SSV.dia	mg CQO/L	g CQO/g SSV.dia
1.1	0,339	6588	19450	690	0,037	1573	0,084	1316	0,070
1.2	0,546	12868	23550	1124	0,060	1266	0,068	0	0,000
1.3	0,846	21879	25850	373	0,020	281	0,015	359	0,020
1.4	0,576	10824	18800	598	0,036	671	0,041	227	0,014
1.5	0,468	6431	13750	1231	0,095	1016	0,079	0	0,000
1.6	0,333	5232	15700	940	0,060	367	0,023	514	0,033
1.7	0,688	15924	23150	1656	0,106	1402	0,090	959	0,061
1.8	0,650	12380	19050	302	0,020	1876	0,061	0	0,000
1.9	0,650	12380	19050	188	0,012	550	0,036	29	0,002

Como se pode constatar, o valor mais elevado da taxa específica de remoção de substrato foi obtido com o reactor R1, ou seja, 0,106 g CQO/ g SSV inóculo, no ensaio 1.7, circunstância que também ocorreu no reactor R2, com 0,09 g CQO/ g SSV inóculo. O reactor R3 apresentou como melhor taxa específica de remoção 0,07 g CQO/ g SSV inóculo, no ensaio 1.1.

Quadro 5.16 - Taxas específicas de remoção de substrato – Fase 2

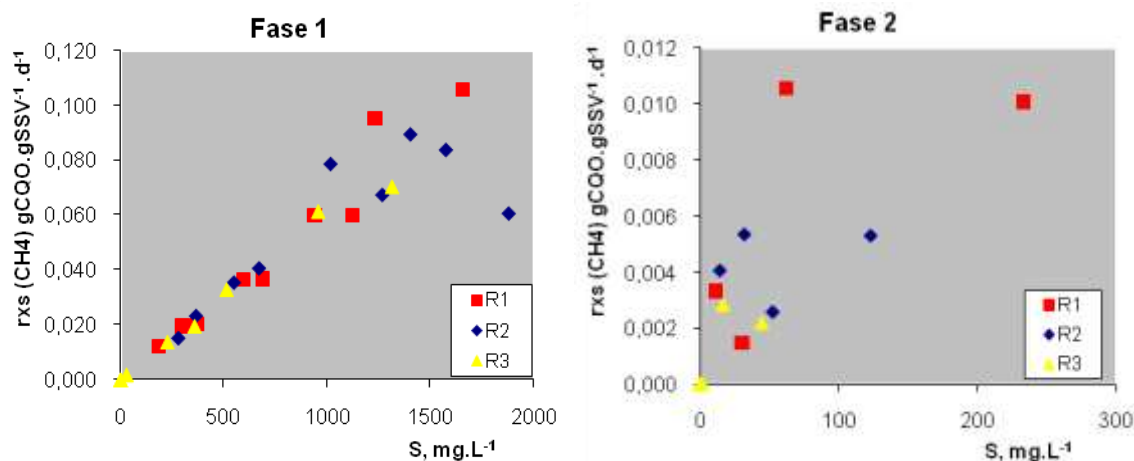
Ensaio	R1					R2		R3	
	S_0/X_0	S_0	X_0	S	r_{xs}	S	r_{xs}	S	r_{xs}
		mg CQO/L	mg SSV/L	mg CQO/L	g CQO/g SSV.dia	mg CQO/L	g CQO/g SSV.dia	mg CQO/L	g CQO/g SSV.dia
2.1	0,308	1951	6325	62	0,011	32	0,005	17	0,003
2.2	0,426	2835	6650	11	0,003	14	0,004	0	0,000
2.3	0,244	9176	37650	233	0,010	123	0,005	2	0,000
2.4	0,419	12179	29075	30	0,002	52	0,003	45	0,002

Os ensaios 2.5 e 2.6 não foram considerados nesta análise por terem sido realizados a cargas diferentes, conforme foi referido no Plano Experimental.

Para os ensaios com FORSU e relva também o reactor R1 teve a melhor prestação do conjunto dos três reactores, tendo apresentado como melhor resultado de taxa específica de remoção 0,011 g CQO/ g SSV inóculo, enquanto o reactor R2 apresentou como melhor resultado o valor de 0,005 g CQO/ g SSV inóculo e o reactor R3 teve como melhor resultado 0,003 g CQO/ g SSV inóculo. Todos estes resultados verificaram-se no ensaio 2.1.

Apresentam-se igualmente os valores, para cada ensaio, da relação S_0/X_0 tendo esta variado, para os ensaios da Fase 1 (glucose), num intervalo de 0,333 e 0,846 e, para os ensaios da Fase 2 (FORSU e relva), num intervalo entre 0,244 e 0,426. Constata-se, portanto, uma menor amplitude de valores para os ensaios da Fase 2.

A Figura 5.7 ilustra o comportamento dos ensaios das duas Fases para os reactores R1, R2 e R3, nomeadamente para as taxas específicas de remoção.

**Figura 5.7** - Taxas específicas de remoção

5.2. Exploração de resultados

5.2.1. Avaliação comparativa do comportamento dos três reactores

5.2.1.1. Referente aos SV

Fase 1: Glucose

Os resultados obtidos relativamente à remoção de SV, utilizando a glucose como substrato, são apresentados no Quadro 5.17.

Quadro 5.17 - Eficiência de remoção de SV – Fase 1

Ensaio	R1			R2			R3		
	Inicial (g/L)	Final (g/L)	Eficiência remoção (%)	Inicial (g/L)	Final (g/L)	Eficiência remoção (%)	Inicial (g/L)	Final (g/L)	Eficiência remoção (%)
1.1	22,90	15,80	31	22,90	16,52	28	22,90	13,85	40
1.2	27,75	16,70	40	27,75	16,83	39	27,75	15,95	43
1.3	36,32	18,52	49	36,32	22,12	39	36,32	20,08	45
1.4	23,62	14,50	39	23,62	14,35	39	23,62	13,42	43
1.5	17,00	10,20	40	17,00	10,18	40	17,00	12,05	29
1.6	18,10	14,47	20	18,10	14,03	23	18,10	14,08	22
1.7	28,87	13,63	53	28,87	14,52	50	28,87	15,12	48
1.8	24,55	15,63	36	24,55	15,65	36	24,55	16,70	32
1.9	24,55	12,08	51	24,55	14,825	40	24,55	15,25	38

Como se pode observar, os valores de remoção de SV para um mesmo ensaio não é idêntico para os três reactores, nalguns casos com diferenças significativas. Para Wang e Banks (1999) os valores médios de remoção de SV para gamas de temperatura entre 25°C e 30°C são da ordem de 49,6% a 58,7%.

Aplicando a matriz do Quadro 4.3 do Capítulo 4.4 a cada um dos ensaios, na análise qualitativa de nível de eficiência de remoção de SV, obtém-se a classificação definida no Quadro 5.18 para cada um dos reactores.

Quadro 5.18 - Matriz comparativa da eficiência dos reactores para os SV – Fase 1

Ensaio	N1<25%			25%>N2<30%			30%>N3<35%			35%>N4<40%			40%>N5<45%			45%>N6<50%			N7>50%					
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3			
1.1																								
1.2																								
1.3																								
1.4																								
1.5																								
1.6																								
1.7																								
1.8																								
1.9																								
	1R1	1R2	1R3	0R1	1R2	1R3	1R1	0R2	1R3	3R1	5R2	2R3	1R1	1R2	3R3	1R1	1R2	1R3	2R1	0R2	0R3			

Da análise do Quadro 5.18 verifica-se que o nível de eficiência N1 (*péssima*) obtido pelos reactores R1, R2 e R3 no ensaio 1.6 pode ter origem no reduzido teor de glucose utilizado (10 g/reactor). Do conjunto de experiências realizado 37% obtiveram o nível N4 (*média*), com valor entre 35% e 40%. Apenas o reactor R1 teve prestações, duas, de nível N7 (*excelente*), com valores acima dos 50%. A Figura 5.8 ilustra o comportamento dos três reactores R1, R2 e R3 para cada um dos nove ensaios realizados.

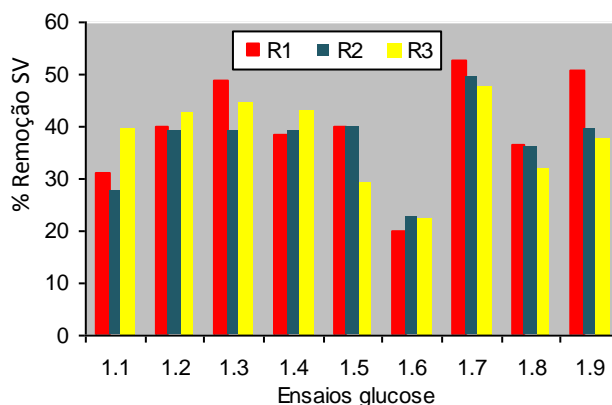


Figura 5.8 - Teores de remoção de SV – Fase 1

Fase 2: FORSU e relva.

Os resultados obtidos relativamente à remoção de SV, utilizando FORSU e relva como substrato, são apresentados no Quadro 5.19:

Quadro 5.19 - Eficiência de remoção de SV – Fase 2

Ensaio	Inóculo (g/L)	R1			R2			R3		
		Inicial (g/L)	Final (g/L)	Eficiência remoção (%)	Inicial (g/L)	Final (g/L)	Eficiência remoção (%)	Inicial (g/L)	Final (g/L)	Eficiência remoção (%)
2.1	6,36	11,75	8,45	28	11,75	6,52	45	11,75	6,73	43
2.2	5,07	10,95	5,68	48	10,95	4,02	63	10,95	6,10	44
2.3	26,07	35,03	28,88	18	35,03	28,57	18	35,03	30,75	12
2.4	31,23	31,35	33,68	-7	31,35	28,70	8	31,35	35,50	-13
2.5	15,40	16,50	11,70	29	16,50	10,73	35	16,50	9,53	42
2.6	15,40	30,48	22,35	27	30,48	20,65	32	30,48	21,05	31

Aplicando a matriz do Quadro 4.4 do Capítulo 4.4, a cada um dos ensaios na análise comparativa de eficiência de remoção de SV, obtém-se a classificação indicada no Quadro 5.20 para cada um dos reactores.

Quadro 5.20 - Matriz comparativa da eficiência dos reactores para os SV – Fase 2

Ensaio	N1<23,5%			23,5%>N2<28,5%			28,5%>N3<33,5%			33,5%>N4<38%			38%>N5<43,5%			43,5%>N6<47,5%			N7>47,5%			
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
2.1																						
2.2																						
2.3																						
2.4																						
2.5																						
2.6																						
	2R1	2R2	2R3	2R1	0R2	0R3	1R1	1R2	1R3	0R1	1R2	0R3	0R1	0R2	2R3	0R1	1R2	1R3	1R1	1R2	0R3	

A matriz classificativa, comparativamente com os ensaios da Fase 1 (glucose), apresentou resultados muito semelhantes.

Da análise do Quadro 5.20 verifica-se que os ensaios 2.3 e 2.4 apresentaram, para os reactores R1, R2 e R3, valores de remoção de SV muito reduzidos, com níveis de eficiência N1 (*péssima*). Os reactores R1 e R2 apresentaram o melhor resultado, ambos com o nível 7 (*excelente*), no ensaio 2.2. A Figura 5.9 ilustra o comportamento dos três reactores R1, R2 e R3 para cada um dos seis ensaios realizados.

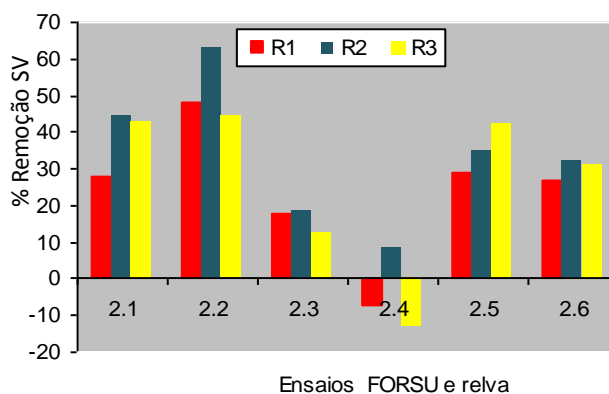


Figura 5.9 - Teores de remoção dos SV – Fase 2

5.2.1.2. Referente à CQO_f

Fase 1: Glucose

Os resultados obtidos relativamente à remoção de CQO_f utilizando a glucose como substrato são apresentados no Quadro 5.21.

Quadro 5.21 – Eficiência de remoção de CQO_f – Fase 1

Ensaio	R1				R2			R3			
	Inóculo (g/L)	Inicial (g/L)	Final (g/L)	Eficiência remoção (%)	Inicial (g/L)	Final (g/L)	Eficiência remoção (%)	Inicial (g/L)	Final (g/L)	Eficiência remoção (%)	
1.1	0,84	7,15	0,68	90	7,15	0,91	87	7,15	0,68	90	
1.2	0,84	12,87	0,89	93	12,87	1,12	91	12,87	0,89	93	
1.3	1,06	21,88	11,29	48	21,88	14,55	33	21,88	12,60	42	
1.4	0,63	10,20	0,46	95	10,20	0,70	93	10,20	0,93	91	
1.5	5,07	6,43	0,23	96	6,43	0,46	93	6,43	4,36	32	
1.6	1,36	5,23	0,21	96	5,23	0,42	92	5,23	0,42	92	
1.7	1,36	15,92	1,17	93	15,92	2,80	82	15,92	1,40	91	
1.8	0,65	12,38	2,56	79	12,38	4,43	64	12,38	4,19	66	
1.9	0,65	12,38	3,01	76	12,38	3,48	72	12,38	3,48	72	

Aplicando a matriz comparativa de eficiência à prestação de cada reactor na remoção da CQO_f e os intervalos propostos no Quadro 4.3, Capítulo 4.4, obtém-se a classificação indicada no Quadro 5.22 para cada um dos reactores.

Quadro 5.22 - Matriz comparativa da eficiência dos reactores para CQO_f – Fase 1

Ensaio	N1<75%			75%>N2<79,1%			79,1%>N3<83,2%			83,2%>N4<87,3%			87,3%>N5<91,4%			91,4%>N6<95,5%			N7>95,5%			
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
1.1																						
1.2																						
1.3																						
1.4																						
1.5																						
1.6																						
1.7																						
1.8																						
1.9																						
	1R1	3R2	4R3	1R1	0R2	0R3	1R1	1R2	0R3	0R1	1R2	0R3	1R1	1R2	3R3	3R1	3R2	2R3	2R1	0R2	0R3	

No ensaio 1.3 obtém-se para a remoção de CQO_f nos três reactores o nível de eficiência N1 (*péssima*). Este resultado pode ter origem no teor de glucose utilizado de 50g C₆H₁₂O₆/Reactor, (valor mais elevado), passível de ter condicionado o processo. Cargas superiores a 18,6 kg CQO/m³.d conduzem a decréscimo da produção de biogás (IHEAUW, 1989).

O ensaio 1.6, cuja eficiência de remoção de SV obteve a classificação de nível N1 (*péssima*) para os três reactores, no caso da CQO_f apresenta os níveis N7 (*excelente*) para o reactor R1 e N6 (*muito alta*) para os reactores R2 e R3. Considera-se que estes resultados deverão resultar de uma clara insuficiência de carga do substrato (10g C₆H₁₂O₆/Reactor).

Constata-se da análise dos Quadros 5.21 e 5.22 que R1 se destaca na eficiência de remoção de CQO_f, apresentando dois resultados (ensaios 1.5 e 1.6) com níveis N7 (*excelente*), valores acima de 95,5%, ao contrário dos reactores R2 e R3 que não apresentam nenhum ensaio com nível N7.

A Figura 5.10 ilustra o comportamento dos reactores R1, R2 e R3 para cada ensaio realizado, no que respeita à remoção de CQO_f.

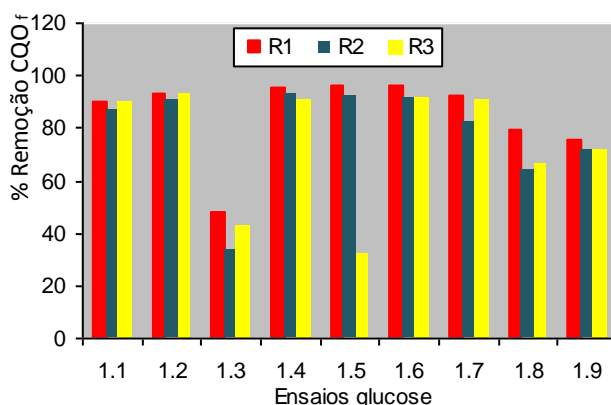


Figura 5.10 - Remoção de CQO_f – Fase 1

Fase 2: FORSU e relva

Os resultados obtidos relativamente à remoção do CQO_f, utilizando FORSU e relva como substrato, são apresentados no Quadro 5.23.

Quadro 5.23 – Eficiência de remoção de CQO_f – Fase 2

Ensaio	R1				R2			R3			
	Inóculo (g/L)	Inicial (g/L)	Final (g/L)	Eficiência remoção (%)	Inicial (g/L)	Final (g/L)	Eficiência remoção (%)	Inicial (g/L)	Final (g/L)	Eficiência remoção (%)	
2.1	0,61	1,95	0,24	88	1,95	0,76	61	1,95	1,31	33	
2.2	0,81	2,84	3,28	-16	2,84	2,94	-4	2,84	4,08	-44	
2.3	0,47	9,18	3,20	65	9,18	2,74	70	9,18	6,17	33	
2.4	1,91	12,18	11,28	7	12,18	11,28	7	12,18	14,16	-16	
2.5	0,65	2,58	0,70	73	2,58	0,70	73	2,58	0,70	73	
2.6	0,65	12,48	16,23	-30	12,48	17,83	-43	12,48	15,77	-26	

Aplicando a matriz comparativa, Quadro 4.4 do Capítulo 4.4., com ajustamento de escala, a cada um dos ensaios na análise comparativa de eficiência de remoção de CQO_f, obtém-se a classificação indicada no Quadro 5.24 para cada um dos reactores.

Quadro 5.24 - Matriz comparativa da eficiência dos reactores para CQO_f – Fase 2

Ensaio	N1<50%			50%>N2<55%			55%>N3<60%			60%>N4<65%			65%>N5<72,5%			72,5%>N6<80%			N7>80%		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
2.1																					
2.2																					
2.3																					
2.4																					
2.5																					
2.6																					
	3R1	3R2	5R3	0R1	0R2	0R3	0R1	0R2	0R3	0R1	1R2	0R3	1R1	1R2	0R3	1R1	1R2	1R3	1R1	0R2	0R3

Da análise do Quadro 5.24 verifica-se que o reactor R1 apresenta uma prestação superior à dos restantes reactores com ensaios 2.1, 2.5 e 2.3 a níveis respectivos de N7 (*excelente*), N6 (*muito alta*) e N5 (*alta*), o reactor R2 com ensaios 2.5 e 2.3 a níveis respectivos de N6 (*muito alta*) e N5 (*alta*) e o reactor R3 com ensaio 2.5 a nível N6 (*muito alta*).

A Figura 5.11 ilustra o comportamento dos reactores R1, R2 e R3 para cada ensaio realizado, no que respeita à remoção de CQO_f.

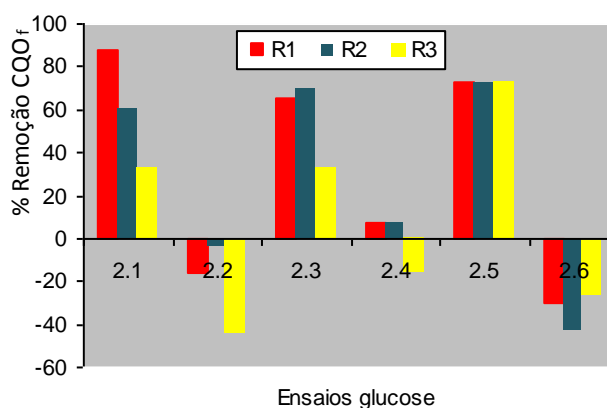


Figura 5.11 - Remoção de CQO_f – Fase 2

5.2.1.3. Referente à produção de CH₄

5.2.1.3.1. Avaliação da produção CH₄ por reactor

A relação, em percentagem, entre a produção de CH₄ e o valor teórico do potencial metanogénico da carga em função da CQO é determinada a partir do valor teórico do potencial metanogénico, que foi obtido conforme definido no Capítulo 4.3., conhecendo-se para a glucose a relação 1,07 g/g CQO (Van Haandel e Lettinga, 1994).

Fase 1: Glucose

No Quadro 5.25 apresentam-se os valores em percentagem da relação entre a produção de gás e o potencial metanogénico em função da carga em CQO para cada ensaio.

Quadro 5.25 - Produção de CH₄ – Fase 1

Ensaio	R1			R2			R3		
	Carga glucose	Carga reactor	CH ₄ teórico	CH ₄ produzido	L CH _{4p} /L CH _{4t}	CH ₄ produzido	L CH _{4p} /L CH _{4t}	CH ₄ produzido	L CH _{4p} /L CH _{4t}
	(g/L)	(g CQO)	(L)	(L)	(%)	(L)	(%)	(L)	(%)
1.1	6,0	16,05	6,19	1,49	24	2,65	43	2,66	43
1.2	14,2	38,06	14,69	5,22	36	4,60	31	0,00	0
1.3	20,0	53,50	20,65	0,53	3	0,29	1	0,38	2
1.4	10,0	26,75	10,32	2,87	28	3,04	29	0,37	4
1.5	6,0	16,05	6,19	1,29	21	1,86	30	0,00	0
1.6	4,0	10,70	4,13	1,41	34	0,67	16	0,96	23
1.7	16,0	42,80	16,52	1,62	10	2,55	15	1,69	10
1.8	12,0	32,10	12,39	0,67	5	2,33	19	0,00	0
1.9	12,0	32,10	12,39	0,18	1	0,62	5	0,03	0

Os valores de produção de CH₄ para as gamas de temperatura entre 25°C e 30°C são, respectivamente, de 25,9% e 38,9% (Wang e Banks, 1999), com produções típicas de 220 a 400 L CH₄/kg SV (Hartmann *et al.*, 1999).

Aplicando a matriz do Quadro 4.3 do Capítulo 4.4., a cada um dos ensaios na análise comparativa de eficiência entre a produção efectiva sobre a produção potencial teórica de CH₄, obtém-se a classificação indicada no Quadro 5.26 para cada um dos reactores e em cada um dos ensaios.

Quadro 5.26 - Matriz comparativa da eficiência dos reactores para o CH₄ – Fase 1

Ensaio	N1<10%			10%>N2<15%			15%>N3<20%			20%>N4<25%			25%>N5<30%			30%>N6<35%			N7>35%			
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
1.1																						
1.2																						
1.3																						
1.4																						
1.5																						
1.6																						
1.7																						
1.8																						
1.9																						
	4R1	2R2	6R3	0R1	0R2	1R3	0R1	3R2	0R3	2R1	0R2	1R3	1R1	1R2	0R3	1R1	2R2	0R3	1R1	1R2	1R3	

Como se pode verificar, qualquer dos três reactores apresenta nesta matriz comparativa resultados não muito diferenciados. Importa, por isso, analisar numa perspectiva mais detalhada,

alguns parâmetros complementares à taxa de produção de CH_4 , em particular nos ensaios que obtiveram eficiências com níveis N7 (*excelente*), N6 (*muito alta*) e N5 (*alta*).

A Figura 5.12 ilustra o comportamento dos reactores R1, R2 e R3 relativamente à relação entre a produção efectiva e teórica de CH_4 .

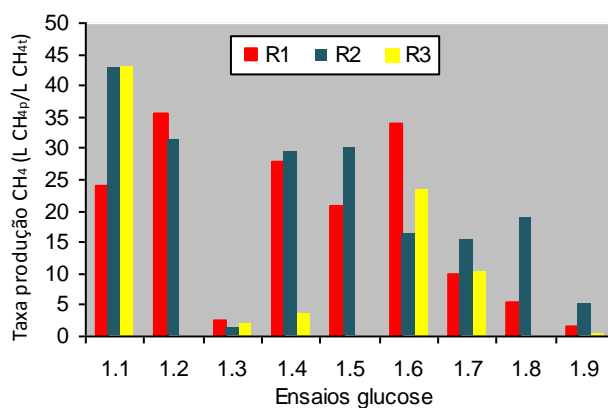


Figura 5.12 - Taxa de produção CH_4 – Fase 1

Fase 2: FORSU e relva.

O Quadro 5.27 apresenta os valores em percentagem da relação entre a produção de gás e o potencial metanogénico em função da carga em CQO para cada ensaio.

Quadro 5.27 - Produção de CH_4 – Fase 2

Ensaio	CQO (g CQO/L)	R1			R2		R3	
		CH_4 teórico (ml)	CH_4 produzido (ml)	$\text{LCH}_{4p}/\text{LCH}_{4t}$ (%)	CH_4 produzido (ml)	$\text{LCH}_{4p}/\text{LCH}_{4t}$ (%)	CH_4 produzido (ml)	$\text{LCH}_{4p}/\text{LCH}_{4t}$ (%)
2.1	1,95	1882,4	249,4	13,2	101,9	5,4	27,4	1,5
2.2	2,84	2735,5	14,1	0,5	68,2	2,5	0,0	0,0
2.3	9,18	8852,9	2526,6	28,5	778,1	8,8	1,7	0,0
2.4	12,18	11749,7	57,9	0,5	253,0	2,2	92,9	0,8
2.5	2,58	2491,9	0,0	0,0	642,0	25,8	565,1	22,7
2.6	12,48	12044,2	53,9	0,4	36,9	0,3	0,0	0,0

Aplicando a matriz do Quadro 4.4 do Capítulo 4.4, a cada um dos ensaios na análise comparativa de eficiência entre a produção efectiva sobre a produção potencial teórica de CH_4 , obtém-se a classificação indicada no Quadro 5.28 para cada um dos reactores.

Quadro 5.28 - Matriz comparativa da eficiência dos reactores para o CH₄ – Fase 2

Ensaio	N1<8%			8%>N2<12%			12%>N3<16%			16%>N4<20%			20%>N5<24%			24%>N6<28%			N7>28%			
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
2.1																						
2.2																						
2.3																						
2.4																						
2.5																						
2.6																						
	4R1	4R2	5R3	0R1	1R2	0R3	1R1	0R2	0R3	0R1	0R2	0R3	0R1	0R2	1R3	0R1	1R2	0R3	1R1	0R2	0R3	

Da análise do Quadro 5.28 pode-se verificar que o reactor R1 obteve a classificação mais elevada no ensaio 2.3 com nível N7 (*excelente*), seguido de R2 no ensaio 2.5 com nível N6 (*muito alta*) e R3 no ensaio 2.5 com nível N5 (*alta*). A Figura 5.13 ilustra o comportamento dos reactores R1, R2 e R3 relativamente à relação entre a produção efectiva e teórica de CH₄.

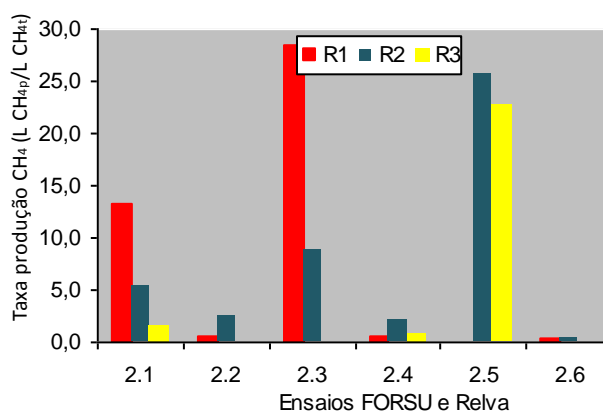


Figura 5.13 – Taxa produção CH₄ – Fase 2

5.2.1.3.2. Análise da produção CH₄

Fase 1: Glucose

No Quadro 5.29 avaliam-se os ensaios que obtiveram eficiências com níveis N7 (*excelente*), N6 (*muito alta*) e N5 (*alta*), na relação entre produção de gás e potencial metanogénico, Quadro 5.26.

Quadro 5.29 - Ensaios com melhores níveis de taxa de produção de CH₄ – Fase 1

Ensaio	TR com produção CH ₄ (dias)	Teor médio CH ₄ (%)	Teor médio CO ₂ (%)	Teor médio N ₂ (%)	Classificação face à produção de CH ₄ (Quadro 5.26)
1.1	5	50	16	35	R1 – N4 (<i>média</i>)
	6	50	29	21	R2 – N7 (<i>excelente</i>)
	7	50	20	31	R3 – N7 (<i>excelente</i>)
1.2	14	51	38	11	R1 – N7 (<i>excelente</i>)
	14	48	36	17	R2 – N6 (<i>muito alta</i>)
	0	27	5	68	R3 – N1 (<i>péssima</i>)
1.4	8	54	16	38	R1 – N5 (<i>alta</i>)
	8	46	22	25	R2 – N5 (<i>alta</i>)
	5	19	5	76	R3 – N1 (<i>péssima</i>)
1.5	3	40	26	30	R1 – N4 (<i>média</i>)
	7	43	16	44	R2 – N6 (<i>muito alta</i>)
	2	2	8	90	R3 – N1 (<i>péssima</i>)
1.6	4	19	21	35	R1 – N6 (<i>muito alta</i>)
	2	31	8	73	R2 – N3 (<i>baixa</i>)
	3	44	19	51	R3 – N4 (<i>média</i>)

Da análise do Quadro 5.29, associando os resultados do Quadro 5.25, pode-se inferir que R1 teve melhor desempenho nas situações de limites de carga quer superior (ensaio 1.2 e 1.4), quer inferior (ensaio 1.6). Apresentou tempos de retenção mais prolongados para os ensaios com cargas mais elevadas (ensaios 1.2 e 1.4), a que correspondeu um teor médio de CH₄ mais alto na composição do gás produzido.

Pode considerar-se que o comportamento de R2 é muito semelhante ao de R1, embora menos eficiente nas situações de carga limite. Ao contrário, o comportamento de R3 é o que apresenta as condições de maior sensibilidade aos parâmetros ambientais de funcionamento do reactor.

Pode também verificar-se que para TR superiores a 4 dias, R3 deu respostas muito negativas com três dos ensaios dos cinco considerados, praticamente ao nível de inibição (ensaios: 1.2, 1.4, 1.5), registando níveis de eficiência N1 (*péssima*).

Zhang e Noike (1994), no estudo desenvolvido para a análise dos efeitos do TR no desenvolvimento de diferentes grupos tróficos de população microbiana, concluíram que este aspecto é determinante ao nível das populações bacterianas, metanogénica, homoacetogénica e sulfato redutora, resultando um aumento significativo na produção de CH₄ para valores de 120 a 244,8 h (5 a 10 dias).

Fase 2: FORSU e relva

No Quadro 5.30 avaliam-se os ensaios que obtiveram eficiências com níveis N7 (*excelente*), N6 (*muito alta*) e N5 (*alta*), na relação entre produção de gás e potencial metanogénico, quadro 5.28.

Quadro 5.30 - Ensaios com melhores níveis de taxa de produção de CH₄ – Fase 2

Ensaio	TR com produção CH ₄ (dias)	Teor médio CH ₄ (%)	Teor médio CO ₂ (%)	Teor médio N ₂ (%)	Classificação face à produção de CH ₄ (Quadro 5.26)
2.3	31	51	29	32	R1 – N7 (<i>excelente</i>)
	31	43	26	32	R2 – N2 (<i>muito baixa</i>)
	3	11	3	87	R3 – N1 (<i>péssima</i>)
2.5	0	32	10	58	R1 – N1 (<i>péssima</i>)
	7	38	19	43	R2 – N6 (<i>muito alta</i>)
	7	31	8	61	R3 – N5 (<i>alta</i>)

Da análise do Quadro 5.30, associando com os resultados do Quadro 5.27, podemos inferir, tal como para os ensaios de glucose, que o reactor R1 teve melhor desempenho nas situações limite de carga (ensaio 2.3), com tempos de retenção mais prolongados (31 dias) e com maior teor de CH₄ na composição do gás produzido.

Os reactores R2 e R3 tiveram o seu melhor comportamento no ensaio 2.5. Contudo, este ensaio funcionou com um teor de inóculo muito elevado relativamente ao teor de substrato (75% inóculo e 25% substrato). Pode-se também verificar, tal como para os ensaios com glucose, que o reactor R3 tem um funcionamento deficiente para TR elevados.

5.2.1.3.3. TR mínimo por reactor no arranque da produção de CH₄

Fase 1: Glucose

Outro aspecto cuja análise é relevante para a apreciação dos resultados é o tempo mínimo de arranque de cada sistema necessário para a produção de CH₄. O Quadro 5.31 mostra as produções de CH₄ para os primeiros 4 dias de TR.

Quadro 5.31 - Produções de CH₄ nos primeiros quatro dias de TR – Fase 1

Ensaio	R1				R2				R3			
	1º dia (mlCH ₄)	2º dia (mlCH ₄)	3º dia (mlCH ₄)	4º dia (mlCH ₄)	1º dia (mlCH ₄)	2º dia (mlCH ₄)	3º dia (mlCH ₄)	4º dia (mlCH ₄)	1º dia (mlCH ₄)	2º dia (mlCH ₄)	3º dia (mlCH ₄)	4º dia (mlCH ₄)
1.1	0,0	665,9	454,8	346,0	264,7	1518,1	518,6	218,7	444,7	1270,2	655,7	278,7
1.2	324,1	1038,1	732,6	1085,0	226,5	1221,9	1169,9	1152,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1.3	359,6	171,7	0,0	0,0	271,4	15,0	1,3	0,0	346,6	27,5	1,6	1,5
1.4	50,9	577,1	1447,0	282,8	112,1	647,4	1903,5	203,5	219,3	154,7	0,0	0,0
1.5	106,0	1188,0	0,0	0,0	377,9	980,7	376,3	91,3	0,0	0,0	0,0	0,0
1.6	306,0	907,2	147,8	45,6	353,8	320,6	0,0	0,0	459,3	496,2	4,2	0,0
1.7	26,8	1597,6	0,0	0,0	884,2	1352,6	281,1	29,7	646,5	925,0	59,3	59,4
1.8	291,7	375,8	0,0	0,0	522,6	1810,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1.9	181,8	0,0	0,0	0,0	530,4	89,6	0,0	0,0	27,9	0,0	0,0	0,0

O Quadro 5.32 evidencia a incidência de maior produção de CH₄ para os três reactores nos primeiros quatro dias de TR de cada ensaio.

Quadro 5.32 - Comparação das produções de CH₄ nos primeiros quatro dias – Fase 1

Ensaio	1º DIA	2º DIA	3º DIA	4º DIA
1.1		R3	R2	R3 R1
1.2	R1		R2	R2 R2
1.3	R1		R1	R3 R3 R3
1.4		R3	R2	R2 R1
1.5		R2	R1	R2 R2
1.6		R3	R1	R1 R1
1.7		R2	R1	R2 R3
1.8		R2		R2
1.9		R2		R2

2R1 4R2 3R3 4R1 5R2 0R3 1R1 4R2 2R3 3R1 2R2 2R3

Como se pode verificar para o 1º dia R2>R3>R1, para o 2º dia R2>R1>R3, para o 3º dia R2>R3>R1 e para o 4º dia R1>R2>R3, indiciando melhor arranque biológico para os reactores com menores áreas de separação de biogás (*As*) e maior altura (*h*), mas uma maior sustentação operacional para os reactores com maiores áreas de separação (*As*) e menor altura (*h*).

Ou seja, esta análise parece indicar que a fase acidogénica apresenta maior desenvolvimento nos reactores que têm menores áreas de separação de biogás (*As*) e maior altura (*h*), parecendo não ter o desenvolvimento consequente na fase metanogénica ao contrário dos reactores com maior área de separação de biogás (*As*) e menor altura (*h*).

A Figura 5.14 ilustra o comportamento dos reactores para cada ensaio realizado relativamente aos valores obtidos de produção de CH₄ nos primeiros quatro dias de TR.

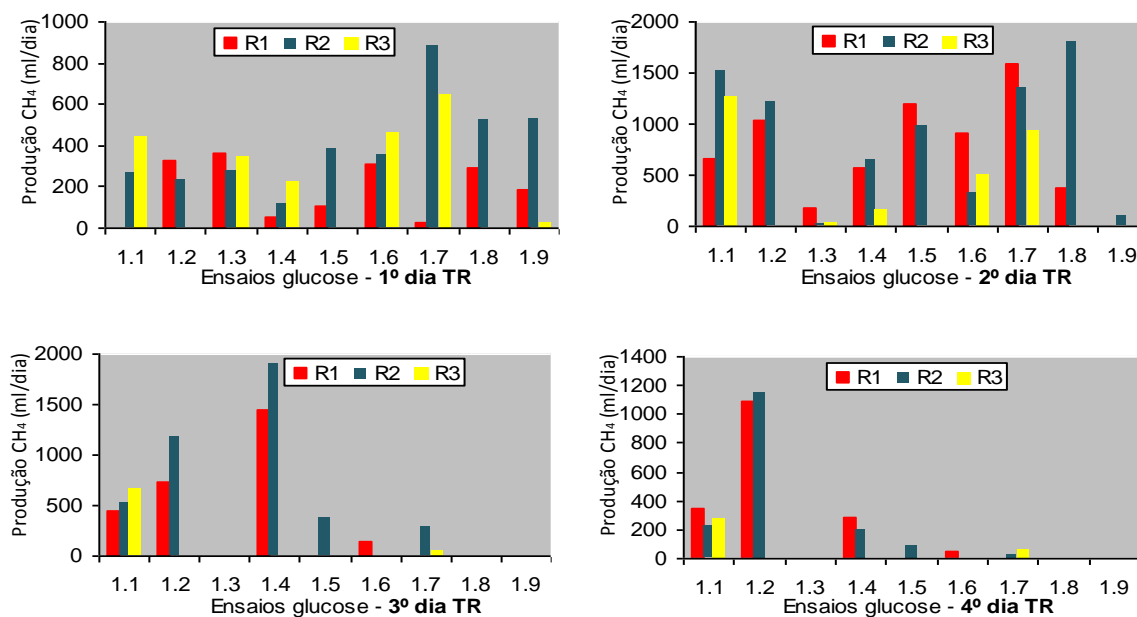


Figura 5.14 - Produção de CH₄ para R1, R2 e R3 nos primeiros quatro dias de TR – Fase 1

Fase 2: FORSU e relva

Fazendo o mesmo tipo de análise para o substrato FORSU e relva, obtêm-se os valores apresentados no Quadro 5.33.

Quadro 5.33 - Produções de CH₄ nos primeiros quatro dias de TR – Fase 2

Ensaio	R1				R2				R3			
	1º dia (mlCH ₄)	2º dia (mlCH ₄)	3º dia (mlCH ₄)	4º dia (mlCH ₄)	1º dia (mlCH ₄)	2º dia (mlCH ₄)	3º dia (mlCH ₄)	4º dia (mlCH ₄)	1º dia (mlCH ₄)	2º dia (mlCH ₄)	3º dia (mlCH ₄)	4º dia (mlCH ₄)
2.1	0,0	5,8	17,8	0,0	0,0	5,1	10,5	0,0	0,0	16,3	1,9	0,0
2.2	0,0	11,0	3,1	0,0	0,0	9,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2.3	73,8	134,5	58,5	14,6	105,7	95,2	27,3	12,6	0,1	1,6	0,0	0,0
2.4	0,0	29,2	20,2	8,4	0,0	50,1	40,6	10,0	0,0	43,1	34,5	11,6
2.5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	110,8	325,2	176,8	0,0	55,1	203,3	170,5
2.6	0,0	35,0	2,8	5,6	0,0	35,3	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

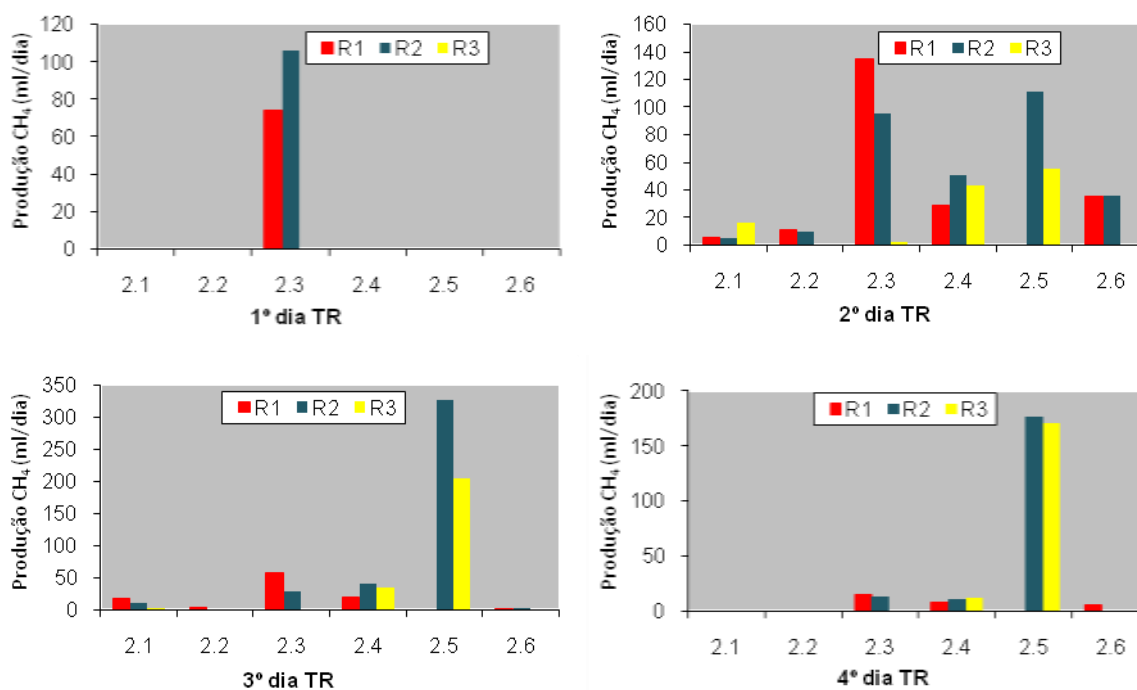
O Quadro 5.34 evidencia a incidência de maior produção de CH₄ para os três reactores nos primeiros quatro dias de TR de cada ensaio.

Quadro 5.34 - Comparação das produções de CH₄ nos primeiros quatro dias – Fase 2

Ensaio	1º DIA			2º DIA			3º DIA			4º DIA		
2.1						R3	R1					
2.2				R1			R1					
2.3	R2			R1			R1			R1		
2.4					R2			R2				R3
2.5					R2			R2			R2	
2.6					R2		R1			R1		
	0R1	1R2	0R3	2R1	3R2	1R3	4R1	2R2	0R3	2R1	1R2	1R3

Verifica-se que para o 1º dia $R2 > R1 = R3$, para o 2º dia $R2 > R1 > R3$, para o 3º dia $R1 > R2 > R3$ e para o 4º dia $R1 > R2 = R3$. O comportamento pouco interessante do reactor R3 no conjunto destes ensaios não permite fazer uma avaliação comparativa fácil. Contudo, se se comparar o comportamento de R1 e de R2 tendo presente os resultados do ensaio com a glucose, poder-se-ia com esta matriz classificativa para a análise dos ensaios de FORSU e relva chegar a conclusões muito idênticas às obtidas nos ensaios da Fase 1.

A Figura 5.15 ilustra o comportamento dos reactores R1, R2 e R3, para cada ensaio realizado relativamente aos valores obtidos de produção de CH₄ nos primeiros quatro dias de TR.

**Figura 5.15** - Produção de CH₄ para R1, R2 e R3 nos primeiros quatro dias de TR– Fase 2

5.2.1.3.4. Valores máximos da relação CH₄/SV do inóculo

Fase 1: Glucose

O Quadro 5.35 apresenta os valores máximos da relação entre a produção de CH₄ e os SV do inóculo. Verifica-se que em qualquer dos ensaios o valor máximo da relação ml CH₄ /g SV inóculo não ultrapassou o 2º dia de TR.

Quadro 5.35 - Valores máximos da relação ml CH₄/g SV inóculo – Fase 1

Ensaio	R1	TR	R2	TR	R3	TR
	(ml CH ₄ /g SV)	(dia)	(ml CH ₄ /g SV)	(dia)	(ml CH ₄ /g SV)	(dia)
1.1	13,28	2	30,29	2	25,34	2
1.2	20,71	-	24,38	2	0,00	2
1.3	7,54	1	5,69	1	7,27	1
1.4	14,03	1	15,74	2	5,33	2
1.5	35,86	-	29,60	2	0,00	2
1.6	22,06	2	8,60	1	12,07	2
1.7	38,85	2	32,89	2	22,49	2
1.8	7,64	-	23,71	2	0,00	1
1.9	4,76	1	13,89	1	0,73	1

Aplicando a matriz comparativa à prestação de cada reactor para os intervalos definidos no Quadro 4.3 do Capítulo 4.4., obtém-se a classificação indicada no Quadro 5.36.

Quadro 5.36 - Comparação da relação ml CH₄/g SV inóculo – Fase 1

Ensaio	N1<5			5 >N2<10			10>N3<15			15>N4<25			25>N5<32,5			32,5>N6<37,5			N7>37,5			
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
1.1																						
1.2																						
1.3																						
1.4																						
1.5																						
1.6																						
1.7																						
1.8																						
1.9																						
	1R1	0R2	4R3	2R1	2R2	2R3	2R1	1R2	1R3	2R1	3R2	1R3	0R1	2R2	1R3	1R1	1R2	0R3	1R1	0R2	0R3	

Fase 2: FORSU e relva.

O Quadro 5.37 apresenta os valores máximos da relação entre a produção de CH₄ e os SV do inóculo.

Quadro 5.37 - Valores máximos da relação ml CH₄/g SVinóculo – Fase2

Ensaio	R1	TR	R2	TR	R3	TR
	(ml CH ₄ /g SV)	(dia)	(ml CH ₄ /g SV)	(dia)	(ml CH ₄ /g SV)	(dia)
2.1	3,77	2	1,92	13	1,02	17
2.2	0,87	-	0,86	16	0,00	2
2.3	3,44	2	1,62	1	0,02	18
2.4	0,37	1	0,64	1	0,55	1
2.5	0,00	2	8,45	2	5,28	-
2.6	0,91	4	0,92	1	0,88	1

Aplicando a matriz comparativa à prestação de cada reactor para os intervalos definidos no Quadro 4.4 do Capítulo 4.4., obtém-se o Quadro 5.38.

Quadro 5.38 - Comparação da relação ml CH₄/g SVinóculo – Fase 2

Ensaio	N1<0,75			0,75>N2<1,5			1,5>N3<2,5			2,5>N4<3,5			3,5>N5<5			5>N6<6,5			N7>6,5			
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
2.1																						
2.2																						
2.3																						
2.4																						
2.5																						
2.6																						
	2R1	1R2	3R3	2R1	2R2	2R3	0R1	2R2	0R3	1R1	0R2	0R3	1R1	0R2	0R3	0R1	0R2	1R3	0R1	1R2	0R3	

5.2.1.3.5. Valores máximos da relação CH₄/SSVinóculo

Fase 1: Glucose

O Quadro 5.39 mostra os valores máximos da relação entre a produção de CH₄ e os SSV do inóculo.

Quadro 5.39 - Valores máximos da relação ml CH₄/g SSVinóculo – Fase 1

Ensaio	R1	TR	R2	TR	R3	TR
	(ml CH ₄ /g SSV)	(dia)	(ml CH ₄ /g SSV)	(dia)	(ml CH ₄ /g SSV)	(dia)
1.1	14,21	2	32,39	2	27,10	2
1.2	22,15	-	26,07	2	0,00	2
1.3	7,84	1	5,92	1	7,56	1
1.4	14,03	1	15,74	2	5,33	2
1.5	36,84	-	30,41	2	0,00	2
1.6	23,19	2	9,04	1	12,68	2

1.7	40,83	2	34,57	2	23,64	2
1.8	7,55	-	23,44	2	0,00	1
1.9	4,71	1	13,73	1	0,72	1

Aplicando a matriz comparativa à prestação de cada reactor para os intervalos definidos no Quadro 4.3 do Capítulo 4.4., obtém-se a classificação do Quadro 5.40.

Quadro 5.40 - Comparação da relação ml CH₄/g SSVinóculo – Fase 1

Ensaio	N1 <7,5			7,5 >N2<12,5			12,5>N3<17,5			17,5>N4<27,5			27,5>N5<35			35>N6<40			N7>40			
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
1.1																						
1.2																						
1.3																						
1.4																						
1.5																						
1.6																						
1.7																						
1.8																						
1.9																						
	1R1	1R2	5R3	2R1	1R2	1R3	2R1	2R2	1R3	2R1	2R2	2R3	0R1	3R2	0R3	1R1	0R2	0R3	1R1	0R2	0R3	

Fase 2: FORSU e relva

O Quadro 5.41 mostra os valores máximos da relação entre a produção de CH₄ e os SSV do inóculo.

Quadro 5.41 - Valores máximos da relação ml CH₄/g SSVinóculo – Fase 2

Ensaio	R1 (ml CH ₄ /g SSV)	TR (dia)	R2 (ml CH ₄ /g SSV)	TR (dia)	R3 (ml CH ₄ /g SSV)	TR (dia)
2.1	4,08	2	2,07	13	1,11	17
2.2	1,29	-	1,28	16	0,00	2
2.3	3,90	2	2,05	1	0,03	18
2.4	0,58	1	1,00	1	0,86	1
2.5	0,00	2	9,26	2	5,79	-
2.6	1,00	4	1,01	1	0,97	1

Aplicando a matriz comparativa à prestação de cada reactor para os intervalos definidos no Quadro 4.4 do Capítulo 4.4., obtém-se a classificação apresentada no Quadro 5.42.

Quadro 5.42 - Comparação da relação ml CH₄/g SSVinóculo – Fase 2

Ensaio	N1<1,1			1,1>N2<2,25			2,25>N3<3,5			3,5>N4<5			5>N5<6,5			6,5>N6<8			N7>8			
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
2.1																						
2.2																						
2.3																						
2.4																						

2.5																					
2.6																					
	3R1	2R2	4R3	1R1	3R2	1R3	0R1	0R2	0R3	2R1	0R2	0R3	0R1	0R2	1R3	0R1	0R2	0R3	0R1	1R2	0R3

5.2.1.4. Análise de incidência dos níveis de eficiência

O Quadro 5.43 analisa o número de observações, tendo em atenção as várias matrizes comparativas para o conjunto de todos os ensaios realizados (glucose e FORSU/relva) para eficiências superiores ao nível N4 (*média*). Define-se também para cada nível, tendo em atenção o número de observações, a percentagem de incidências relativamente aos três reactores.

Quadro 5.43 - Incidências dos níveis de eficiência

	Ensaio Glucose e Ensaio FORSU e relva											
	N4			N5			N6			N7		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
SV	3	6	2	1	1	5	1	2	2	3	1	
CQOf		2		2	2	3	4	4	3	3		
CH ₄ (%)	2		1	1	1	1	1	3		2	1	1
CH ₄ /SV	3	3	1	1	2	1	1	1	1	1	1	
CH ₄ /SSV	4	2	2		3	1	1			1	1	
Observações	12	13	6	5	9	11	8	10	6	10	4	1
	39%	42%	19%	20%	36%	44%	33%	42%	25%	67%	27%	7%

As Figuras 5.16 e 5.17 ilustram o comportamento dos três reactores em função dos vários parâmetros para os quatro melhores níveis, N7, N6, N5 e N4.

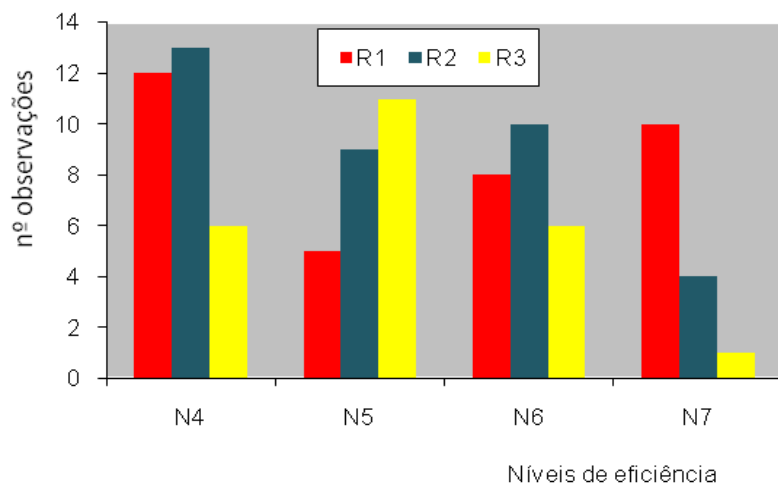


Figura 5.16 - Número de observações para os quatro melhores níveis de eficiência

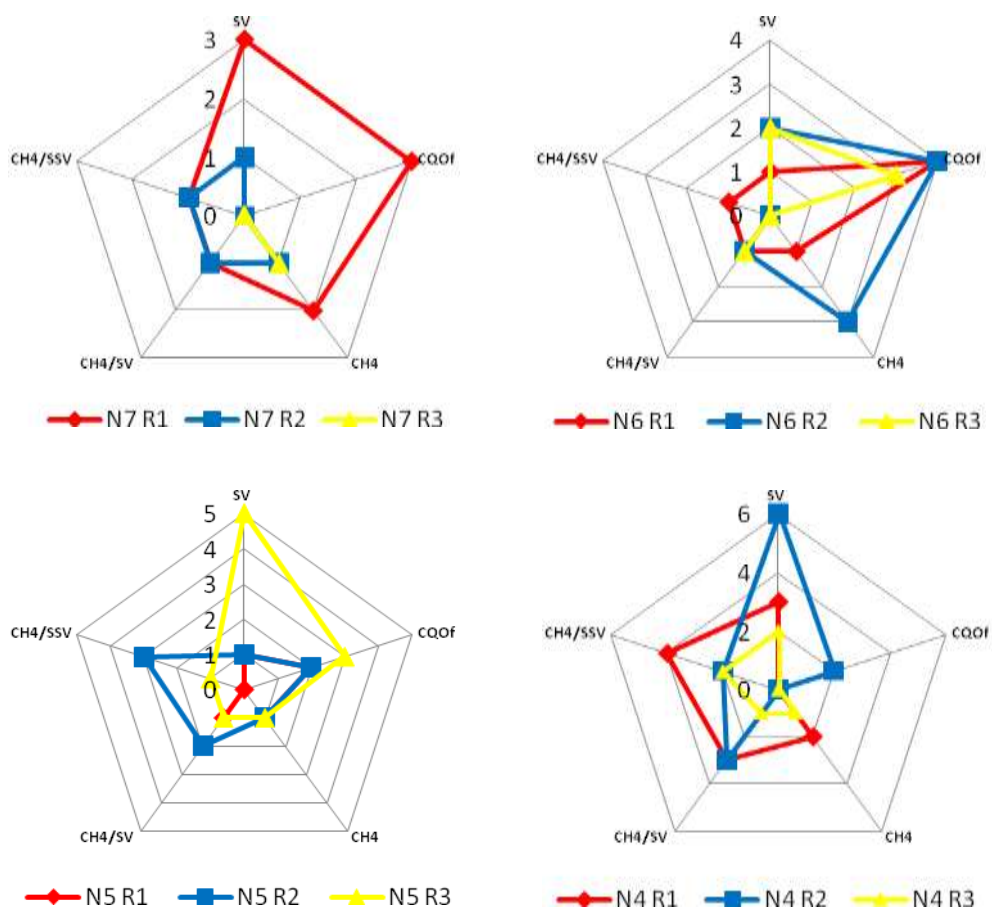


Figura 5.17 - Comparação de parâmetros para os quatro melhores níveis de eficiência

Da avaliação do Quadro 5.43, verifica-se que o reactor R1 apresenta uma incidência de 67% para o nível N7 (*excelente*) destacando-se relativamente ao reactor R2, que apresenta uma incidência de 27%, e ao reactor R3, cuja percentagem de incidência no nível N7 é apenas de 7%.

Com a classificação de nível N6 (*muito alta*) o reactor R2 apresenta a melhor percentagem de incidência com 42%, seguido do reactor R1 com 33% e do reactor R3 com 25%. Para a classificação de nível N5 (*boa*) o reactor R3 apresenta o melhor resultado com 44%, e para a classificação de nível N4 (*média*) o reactor R2 apresenta o melhor valor com 42%.

Da análise comparativa parece evidente a maior eficiência de R1, seguido de R2 e por último R3. De notar também que a diferença dos valores dos níveis apresentados nos quadros 4.3 e 4.4 sugerem maior dificuldade no processamento do substrato FORSU e relva, comparativamente com o substrato glucose, situação que se pode considerar normal face à complexidade daquele substrato.

Considera-se que os resultados obtidos poderão justificar-se pelas condições físicas do reactor R3, originadas pela sua geometria que deverão favorecer a agitação do processo, comparativamente com o reactor R1, como anteriormente referido, o que terá proporcionado ganhos de aceleração na fase acidogénica que não são acompanhados pelo desenvolvimento da fase metanogénica, podendo, por isso, criar condições de dessincronismo entre fases e a maior instabilidade do reactor R3.

De facto, num sistema sem separação de fases e com alimentação a elevada carga (21% de ST e 9,4 kg SVT/m³.d), a agitação contínua por equipamentos mecânicos pode criar instabilidade e a inibição do processo biológico com oscilação do pH entre 6-8 e acumulação de propionato (Stroot *et al.*, 2001). Embora neste trabalho o processo de agitação fosse natural e não mecânico, pode admitir-se que o aumento das condições físicas de agitação possam ter um efeito semelhante.

O potencial aumento acentuado de AGV e a conseqüente queda do valor de pH terão constituído o factor limitante da iniciação da fase metanogénica (Vavilin *et al.*, 2004) e, apesar de a literatura enfatizar a importância de uma adequada agitação melhorar a distribuição dos microrganismos no reactor para o processamento dos RSU (Chapman, 1989), um elevado número de publicações científicas tem demonstrado que a redução do nível de agitação pode melhorar o funcionamento

do reactor (Chynoweth, 1987; Chen *et al.*, 1990; Stroot *et al.*, 2001; McMahon *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2002; Vavilin e Angelidaki, 2005; Verdenne *et al.*, 2005).

Vavilin e Angelidaki (2005) mostraram que quando a carga orgânica é elevada, uma agitação muito intensiva resulta na acidificação e falhas no processo, sendo crucial uma baixa intensidade de agitação para o sucesso da digestão, verificando também que, para carga orgânica baixa, a intensidade da agitação não tem efeitos significativos no processo. Os efeitos negativos de uma forte agitação também se aplicam aos reactores em “batch” (Vavilin *et al.*, 2007).

Se se tiver em conta que, em meios naturais, o processo evolutivo de adaptação dos microrganismos ao funcionamento simbiótico dos ecossistemas, presentes no processo de digestão anaeróbia, se aproximou mais da relação geométrica do reactor R1 do que da relação geométrica do reactor R3 e que as disponibilidades de substratos nesses meios naturais são muito mais escassas induzindo a funcionamento a baixa carga, pode-se concluir que nos sistemas de tratamento artificiais, em que se pretende funcionamento a alta carga, o reactor R1 pode estar mais bem adaptado que o reactor R3.

Este aspecto pode igualmente justificar a conclusão dos vários estudos já citados, sobre a instabilidade e inibição do processo quando sujeito a soluções intensivas de agitação mecânica, como acontece, aliás, com o reactor R3 comparativamente com o reactor R1, por razões de desenvolvimento de fenómenos físicos em que a respectiva concepção geométrica promove uma agitação mais intensa no reactor R3.

5.2.2. Proposta de um formalismo cinético para incorporar a influência da geometria do reactor

5.2.2.1. Aspectos gerais

Os resultados obtidos para a taxa de remoção de substrato com base na produção de metano permitem estimar os valores das constantes cinéticas dos ensaios das duas fases, por regressão linear, adoptando o modelo de Monod. O Quadro 5.44 apresenta os valores das constantes cinéticas.

Quadro 5.44 - Constantes cinéticas do modelo de Monod

Fase	R1			R2			R3		
	$r_{xs\ máx}$ g/g.d	Ks mg/L	r^2	$r_{xs\ máx}$ g/g.d	Ks mg/L	r^2	$r_{xs\ máx}$ g/g.d	Ks mg/L	r^2
1	0,444	6678	0,9954	0,320	5683	0,9867	0,310	4761	0,9998
2	0,014	36	0,9776	0,007	11	1,0000	-	-	-

A Figura 5.18 ilustra o desenvolvimento gráfico da aplicação do modelo de Monod, utilizando os valores estimados das constantes cinéticas.

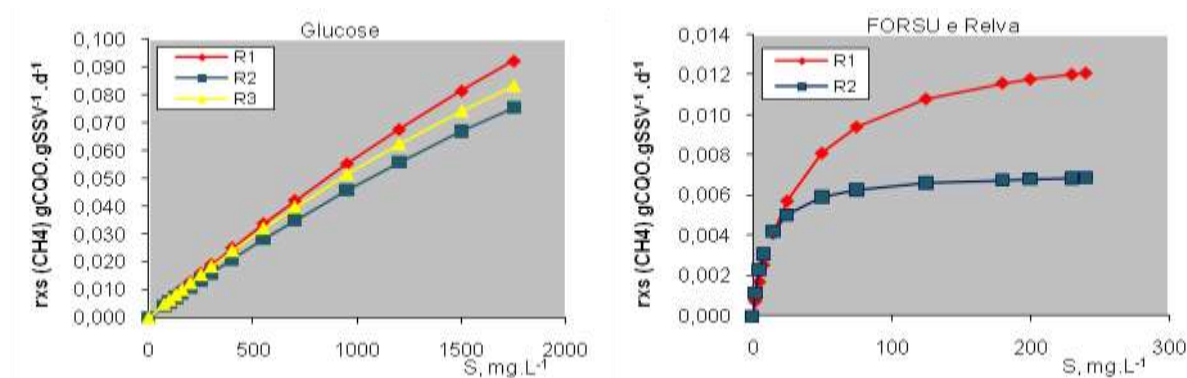


Figura 5.18 - Aplicação do modelo de Monod – Fases 1 e 2

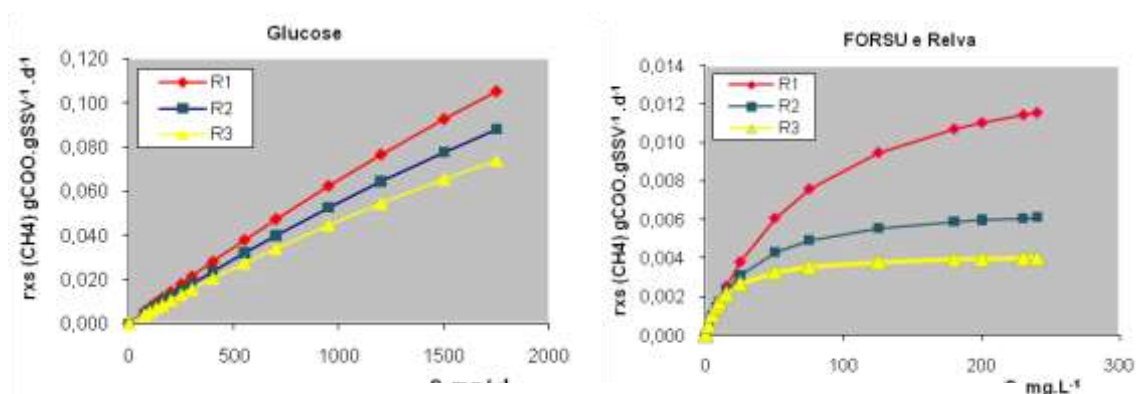
Da análise da Figura 5.18 pode verificar-se que o reactor R1 apresentou os melhores resultados quer para a Fase 1 (glucose), quer para Fase 2 (FORSU e relva). O gráfico da Fase 2, Figura 5.18, não apresenta o comportamento do reactor R3 por não ter sido possível determinar os valores das constantes cinéticas.

Os resultados obtidos para a taxa de remoção de substrato com base nas produções de metano por ajustamento paramétrico aos resultados experimentais, utilizando o programa *SOLVER* do *Excel*, são apresentados no Quadro 5.44A.

Quadro 5.44A - Constantes cinéticas do modelo de Monod

Fase	R1			R2			R3		
	$r_{xs\text{ máx}}$ g/g.d	K_s mg/L	r	$r_{xs\text{ máx}}$ g/g.d	K_s mg/L	r	$r_{xs\text{ máx}}$ g/g.d	K_s mg/L	r
1	0,619	8500	0,000621	0,517	8500	0,001939	0,310	4761	0,000093
2	0,014	72	0,000030	0,007	30	0,000324	0,004	15	0,000123

A Figura 5.18A ilustra o desenvolvimento gráfico da aplicação do modelo de Monod utilizando as constantes cinéticas do Quadro 5.44A. Neste caso, a taxa de remoção de substrato, para ambas as fases experimentais, mostra que $R1 > R2 > R3$.

**Figura 5.18A** - Aplicação do modelo de Monod – Fases 1 e 2

Verifica-se que os valores obtidos, quer pelo processo de regressão linear, quer por ajustamento paramétrico, para as constantes cinéticas $r_{xsmáx}$ e K_s , embora diferentes, apresentam-se bastante consistentes para a análise comparativa que se pretende efectuar entre os reactores R1, R2 e R3, devendo contudo salientar-se que as constantes obtidas por ajustamento paramétrico parecerem descrever melhor os resultados.

Da análise da aplicação do modelo de Monod, independentemente dos condicionalismos na determinação dos valores das constantes cinéticas, resulta implicitamente que o comportamento cinético de cada reactor sofreu influência das condições geométricas impostas, uma vez que o processamento dos substratos, em ambas as fases se realizou nas mesmas condições operacionais e ambientais. Esta circunstância leva a admitir que se justifica a proposta de um formalismo cinético reaccional que incorpore as limitações geradas pela geometria do reactor.

5.2.2.2. Proposta de formalismo cinético reaccional

Pode-se deduzir, pela análise comparativa de ensaios desenvolvida no Capítulo anterior, que o reactor R1 apresentou melhores resultados globais do que R2 e que, por sua vez, R2 apresentou melhores resultados globais do que R3. Ou seja, que os parâmetros dimensionais dos reactores influenciaram a cinética do processo biológico e, conseqüentemente, para o mesmo volume, uma maior área de separação de biogás (A_s), implicando reduzir a altura do reactor (h) e a área de contacto lateral (A_c), melhorou as condições de funcionamento do reactor. A aplicação do modelo de Monod aos resultados obtidos nas duas fases experimentais veio também confirmar esta observação.

Convenciona-se designar este factor de inibição, como referido anteriormente, por **Constante de Inibição Geométrica (K_{cig})**. Para que K_{cig} possa descrever a interferência da geometria do reactor nas condições de utilização do substrato, considera-se que deverá ser função de áreas do reactor que condicionam a respectiva geometria, nomeadamente as áreas de separação de biogás/biomassa (A_s) e de contacto biomassa/reactor, em que, num reactor cilíndrico, $A_s = \pi \cdot R^2$ e $A_c = 2\pi \cdot R \cdot h + \pi \cdot R^2$, a área de contacto biomassa/reactor (A_c) é dada pela área lateral (A_c) e pela área da base (A_{cb}), sendo esta última igual à área de separação (A_s). Assim:

$$\frac{A_s}{A_c} = \frac{R}{2h + R} = \frac{D}{4h + D} \quad (5.1)$$

Ou seja, a relação entre as áreas de separação e de contacto traduz-se na variação dos parâmetros geométricos do reactor através do diâmetro (D) e da altura (h), conforme expressão 5.1. No Quadro 5.45 simula-se a relação da expressão 5.1 para várias dimensões do reactor a volume constante de 2,5 L, volume utilizado neste estudo.

Quadro 5.45 – Relações geométricas para o reactor de 2,5 L

VOLUME CONSTANTE DO REACTOR							
2,5 L							
R (mm)	D (mm)	h (mm)	As/Ac	(As/Ac) ^(1/2)	(As/Ac) ^(1/3)	(As/Ac) ^(1/4)	(As/Ac) ^(1/5)
10	20	7961,78	0,00	0,03	0,09	0,16	0,23
60	120	221,16	0,12	0,35	0,49	0,59	0,65
110	220	65,80	0,46	0,67	0,77	0,82	0,85
160	320	31,10	0,72	0,85	0,90	0,92	0,94
210	420	18,05	0,85	0,92	0,95	0,96	0,97
260	520	11,78	0,92	0,96	0,97	0,98	0,98
310	620	8,28	0,95	0,97	0,98	0,99	0,99
360	720	6,14	0,97	0,98	0,99	0,99	0,99
410	820	4,74	0,98	0,99	0,99	0,99	1,00
460	920	3,76	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00
510	1020	3,06	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00
560	1120	2,54	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00

Como se pode verificar da Figura 5.19, ao aplicar-se a relação A_s/A_c a várias dimensões de reactores, a respectiva curva apresenta algum desajustamento, principalmente na sua fase inicial. Nas várias simulações usadas para rectificação constatou-se que a raiz cúbica da relação era a que melhor se ajustava.

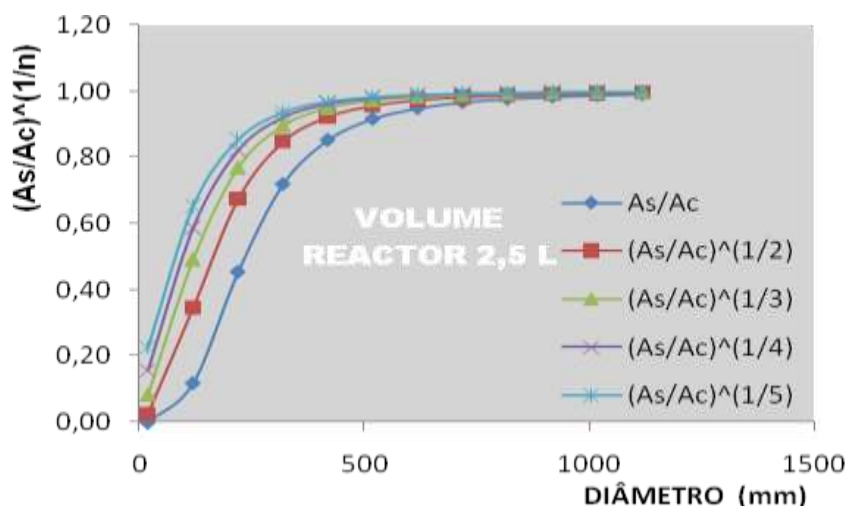


Figura 5.19 - Simulação de ajustamento

Assim, para a função matemática que possa simular a interferência da geometria do reactor na cinética do processo e, naturalmente, na digestão anaeróbia, propõe-se:

$$K_{cig} = \sqrt[3]{\frac{As}{Ac}} \quad (5.2)$$

K_{cig} - Constante de inibição geométrica (adimensional)

Ac - área de contacto biomassa/reactor (L^2)

As - área de separação gás/biomassa (L^2)

Como já se referiu, $Ac=Ac_l+Ac_b$, por substituição na expressão (5.2) tem-se:

$$K_{cig} = \sqrt[3]{\frac{As}{Ac_l + Ac_b}} \quad (5.3)$$

Contudo, no caso dos reactores utilizados, de forma cilíndrica, $Ac_b=As$, pelo que:

$$K_{cig} = \sqrt[3]{\frac{As}{Ac_l + As}} \quad (5.4)$$

Admitindo que $r_{xsmáx}$ e K_s possam ser directamente influenciadas pela geometria do reactor, propõe-se:

$$r_{xsmáx} = r_{xsmáx,v} \cdot K_{cig} \quad (5.5)$$

$$K_s = K_{s,v} \cdot K_{cig} \quad (5.6)$$

em que $r_{xsmáx,v}$ e $K_{s,v}$ são constantes verdadeiras que atingem os respectivos valores máximos quando o processo se desenvolve sem qualquer limitação, ou seja, quando $K_{cig}=1$.

Para um dado reactor e analisando as expressões (5.5) e (5.6) verifica-se que:

1. Se $As \rightarrow 0$, $Ac_l \rightarrow \infty$ e $K_{cig} \rightarrow 0$, ou seja, ter-se-á a situação limite de inibição por condição geométrica do reactor.
2. Se $Ac_l \rightarrow 0$, $K_{cig} \rightarrow 1$, materializando a situação de inibição mínima por efeito da geometria do reactor.

As condições indicadas referem-se aos limites de K_{cig} que, portanto, terá o domínio de $\{0;1\}$.

Incorporando K_{cig} na expressão cinética de Monod, tem-se:

$$r_{xs} = r_{xsmáx,v} * K_{cig} \frac{S}{K_{s,v} * K_{cig} + S} \quad (5.7)$$

$$r_{xs} = r_{xsmáx,v} \frac{S}{K_{s,v} + \frac{S}{K_{cig}}} \quad (5.8)$$

$$r_{xs} = r_{xsmáx,v} \frac{S}{K_{s,v} + \frac{S}{\sqrt[3]{\frac{As}{As + Ac_l}}}} \quad (5.9)$$

Verifica-se que quando $K_{cig} \rightarrow 1$ prevalece a cinética de Monod e que, quando $K_{cig} \rightarrow 0$, $r_{xs} \rightarrow 0$, ou seja, a situação limite da inibição impedir o desenvolvimento da reacção.

Linearizando a expressão (5.6), tem-se:

$$r_{xs} = K_{cig} * r_{xsmáx,v} \frac{S}{K_{cig} * K_{s,v} + S} \quad (5.10)$$

Sendo:

$$r'_{xsmáx} = K_{cig} * r_{xsmáx,v} \quad (5.11)$$

$$K'_s = K_{cig} * K_{s,v} \quad (5.12)$$

$$\frac{1}{r_{xs}} = \frac{K'_s}{r'_{xsmáx}} \cdot \frac{1}{S} + \frac{1}{r'_{xsmáx}} \quad (5.13)$$

$$\frac{1}{r_{xs}} = \frac{K_{s,v}}{r_{xsmáx,v}} \cdot \frac{1}{S} + \frac{1}{K_{cig} * r_{xsmáx,v}} \quad (5.14)$$

a que corresponde a expressão de uma recta no plano $\left\{ \frac{1}{r_{xs}}; \frac{1}{S} \right\}$.

5.2.2.3. Aplicação do formalismo proposto aos resultados

Através do ajustamento paramétrico obtiveram-se os valores das constantes cinéticas indicadas no Quadro 5.46 para o modelo proposto.

Quadro 5.46 - Constantes cinéticas

Fase	R1				R2				R3			
	$r_{xs\ máx}$ g/g.d	Ks mg/L	Kcig	r	$r_{xs\ máx}$ g/g.d	Ks mg/L	Kcig	r	$r_{xs\ máx}$ g/g.d	Ks mg/L	Kcig	r
1	0,585	7500	0,71	0,000723	0,579	7500	0,39	0,001502	0,600	6600	0,24	0,000149
2	0,018	60	0,71	0,000024	0,017	63	0,39	0,000005	0,017	77	0,24	0,000001

Da análise destes resultados constata-se que os valores de $r_{xs\ máx}$ e K_s não divergem de forma significativa para os três reactores em qualquer das fases. A divergência mais acentuada verifica-se entre o reactor R3 comparativamente com os reactores R1 e R2.

Por outro lado, nas Figuras 5.20 e 5.21, comparam-se as rectas de regressão linear relativas aos resultados experimentais e aos estimados pelo modelo proposto, verificando-se uma significativa proximidade.

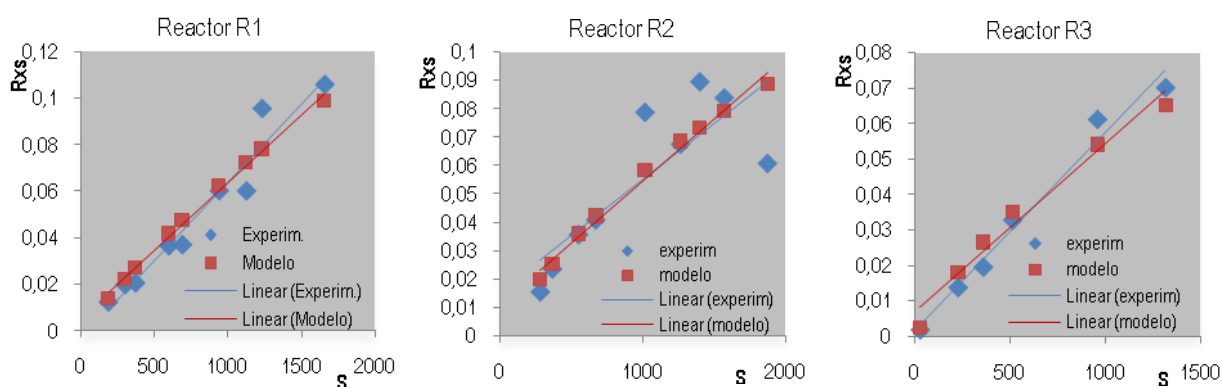


Figura 5.20 - Comparação de resultados experimentais e estimados pelo modelo proposto – Fase 1

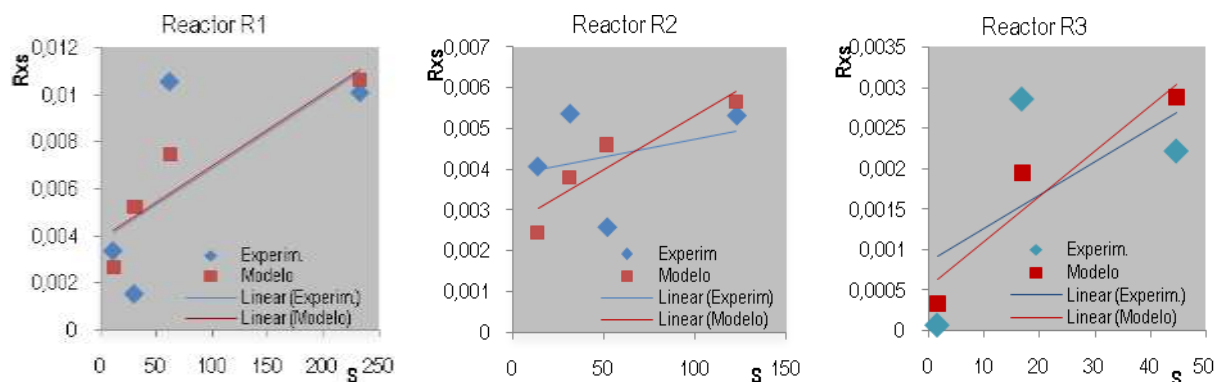


Figura 5.21 - Comparação de resultados experimentais e estimados pelo modelo proposto – Fase 2

No Quadro 5.47 comparam-se os valores estimados por regressão linear e ajustamento paramétrico das constantes cinéticas adoptadas para os modelos de Monod e proposto para os ensaios da Fase 1 e Fase 2.

Quadro 5.47 - Comparação dos valores de $r_{xs\ max}$ e K_s

Fase		$r_{xs\ max}$ g/g.d	K_s mg/L	Observações
1	Modelo Monod	0,4443	6678	regressão linear
		0,5712	7750	ajustamento paramétrico
2	Modelo proposto	0,5879	7200	ajustamento paramétrico
	Modelo Monod	0,0139	36	regressão linear
		0,0152	75	ajustamento paramétrico
	Modelo proposto	0,0173	67	ajustamento paramétrico

Os valores do modelo proposto para as constantes cinéticas correspondem ao valor médio do valor obtido para os reactores R1, R2 e R3. Verifica-se que os valores estimados por ajustamento paramétrico, adoptando o modelo de Monod e o modelo proposto, estão muito próximos.

Pelas Figuras 5.22 e 5. 23, fases 1 e 2, constata-se um aceitável ajustamento da simulação do modelo proposto aos resultados experimentais.

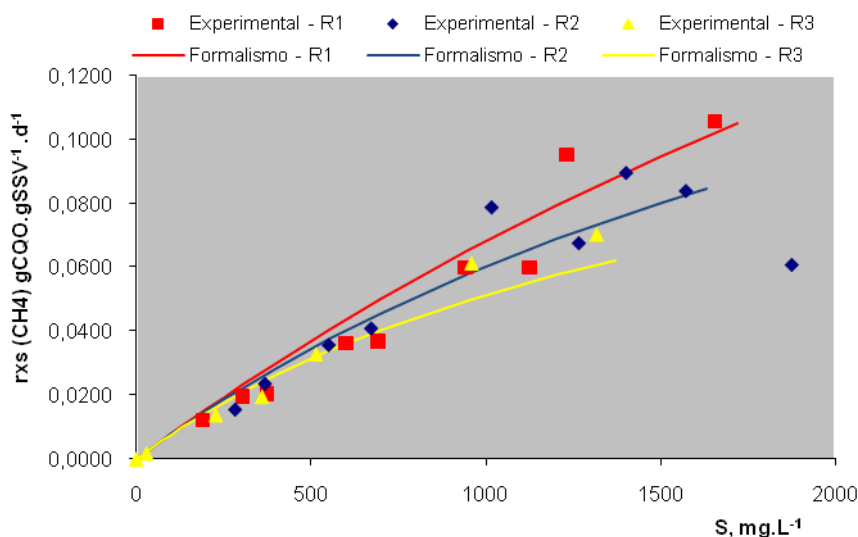


Figura 5.22 - Aplicação do formalismo proposto – Fase 1

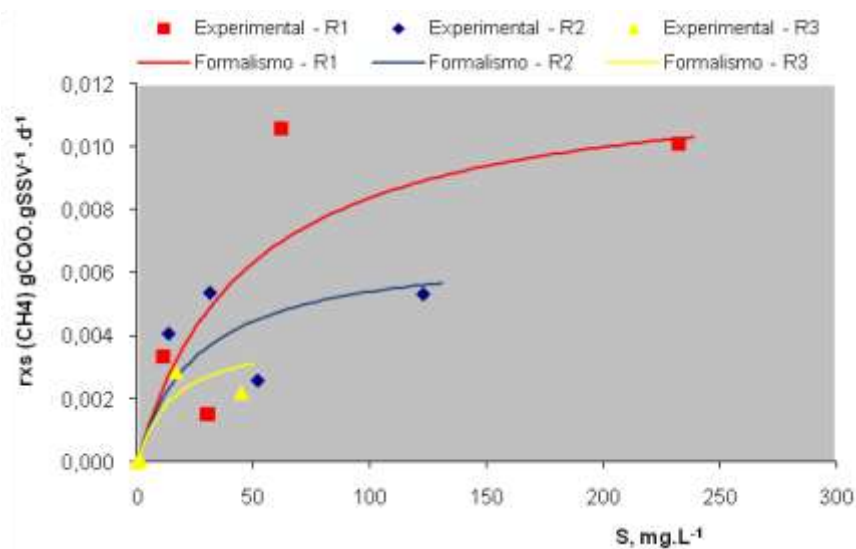


Figura 5.23 - Aplicação do formalismo proposto – Fase 2

Da análise destes resultados considera-se que o modelo proposto pode, de forma muito aceitável, descrever as situações experimentais testadas, pelo que se admite terem-se aproximado das respectivas condições de validação.

5.2.2.4. Análise de sensibilidade do formalismo proposto

Fazendo uma análise de sensibilidade do formalismo proposto através da simulação de um reactor R_n com volume constante e igual ao dos reactores R_1 , R_2 e R_3 , em que se introduziram variações dos respectivos parâmetros dimensionais, pode-se obter uma avaliação deste reactor comparativamente com os reactores R_1 , R_2 e R_3 .

Exemplo I: área de separação (A_s) do reactor $R_n = 0$

Quando a área A_s do reactor R_n é zero, Figura 5.24, ter-se-á K_{cig} na situação limite de inibição e o reactor apresenta uma taxa de remoção nula.

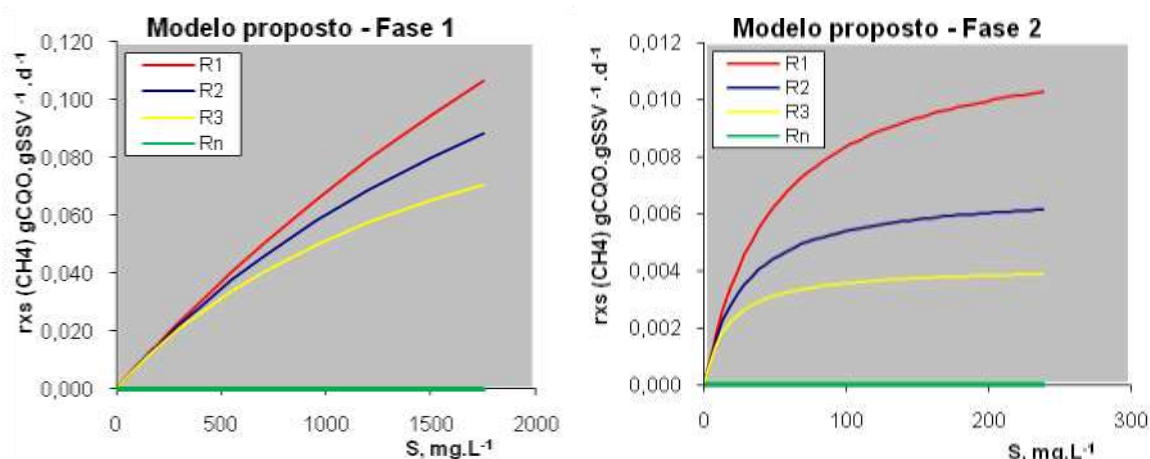


Figura 5.24 - Simulação do formalismo para área separação (A_s) de $R_n = 0$

Exemplo II: área de separação (A_s) do reactor $R_n <$ área de separação (A_s) do reactor R_3

O reactor R_n com área de separação (A_s) do reactor $R_n <$ área de separação (A_s) do reactor R_3 , com $A_s = 0,062$ e $A_{c_l} = 35,71$ ($\Phi_{R_n} = \Phi_{R_3}/2$), Figura 5.25, apresenta, para a taxa de remoção, resultados inferiores ao reactor R_3 e a maior relação de área total de $35,84 \text{ dm}^2$. A área total do reactor $R_1 < R_2 < R_3$, tendo este último a área total de $2 \cdot A_s + A_{c_l} = 2 \cdot 0,25 + 17,86 = 18,36 \text{ dm}^2$.

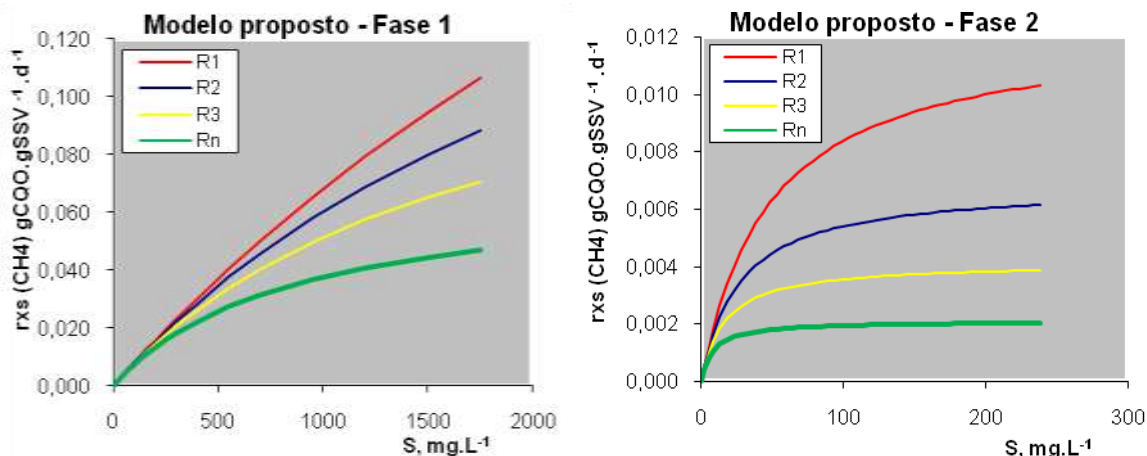


Figura 5.25 - Simulação do formalismo para área de separação (A_s) de $R_n < R_3$

Exemplo III: áreas de separação (A_s) dos reactores $R_1 > R_n > R_2$

O reactor R_n com A_s de $R_1 > A_s$ de $R_n > A_s$ de R_2 e com $A_s = 0,92 \text{ dm}^2$ e $A_{cI} = 9,25 \text{ dm}^2$ ($\Phi_{R_n} = \Phi_{R_2} * 1,15$), Figura 5.26, apresenta resultados para a taxa de remoção ligeiramente acima da taxa de remoção do reactor R_2 e bastante abaixo de R_1 . Todavia a relação de área total de $2 * A_s + A_{cI} = 11,09 \text{ dm}^2$ está muito próxima da área do reactor R_2 ($2 * A_s + A_{cI} = 11,07$).

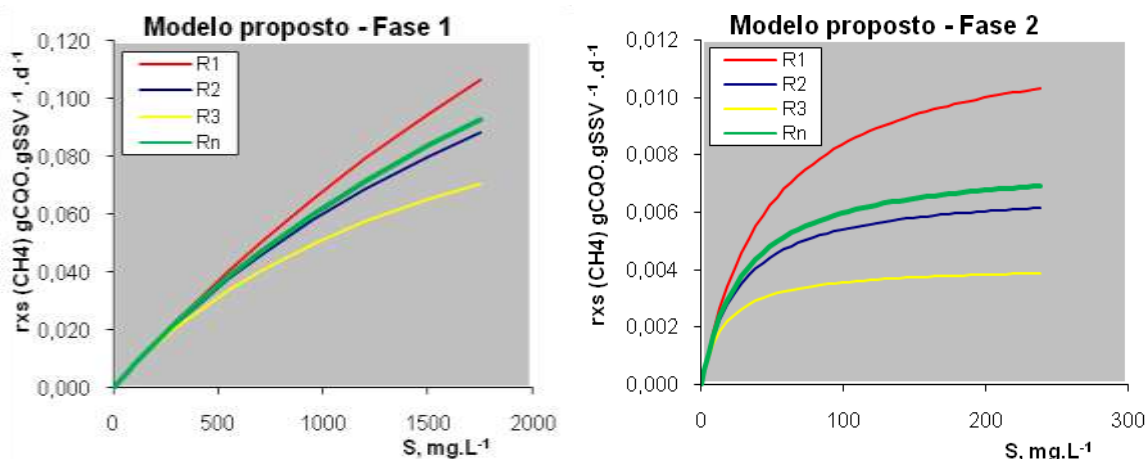


Figura 5.26 - Simulação do formalismo para área de separação (A_s) de $R_1 > R_n > R_2$

Exemplo IV: área de separação (A_s) do reactor R_n ideal

O reactor R_n com $A_s = 1,77 \text{ dm}^2$ e $A_{cI} = 6,67 \text{ dm}^2$, Figura 5.27, apresenta a melhor relação de área total ($2 * A_s + A_{cI} = 10,20$), mesmo quando comparamos com o reactor R_1 , em que a área é de

($2 \cdot A_s + A_c = 2 \cdot 2,96 + 5,15 = 11,07$), apresentando valores para a taxa de remoção próximos das taxas de remoção do reactor R1.

Isto significa que para algumas relações geométricas compreendidas no intervalo entre os reactores R2 e R1 se dá uma inversão na relação das áreas. Esta inversão pode resultar numa redução de área que influencia os aspectos construtivos ao nível de economia de materiais, para a qual poderá justificar o diferencial de redução do valor de K_{cig} .

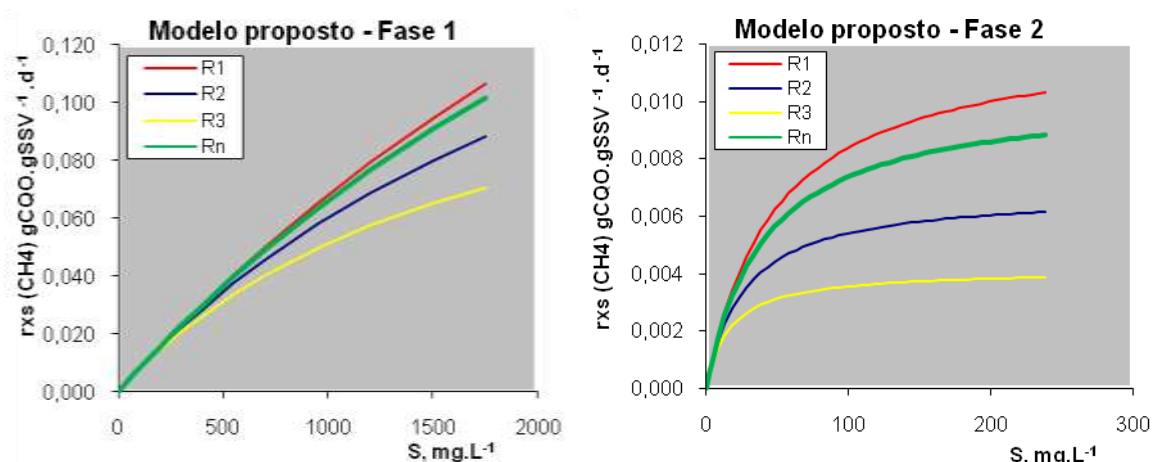


Figura 5.27 - Simulação do formalismo para área de separação (A_s) de Rn ideal

Exemplo V: área de contacto (A_c) do reactor Rn $\rightarrow 0$

Na Figura 5.28 verifica-se que quando A_c de Rn $\rightarrow 0$ o valor de K_{cig} é máximo e o reactor simula a situação de inibição mínima.

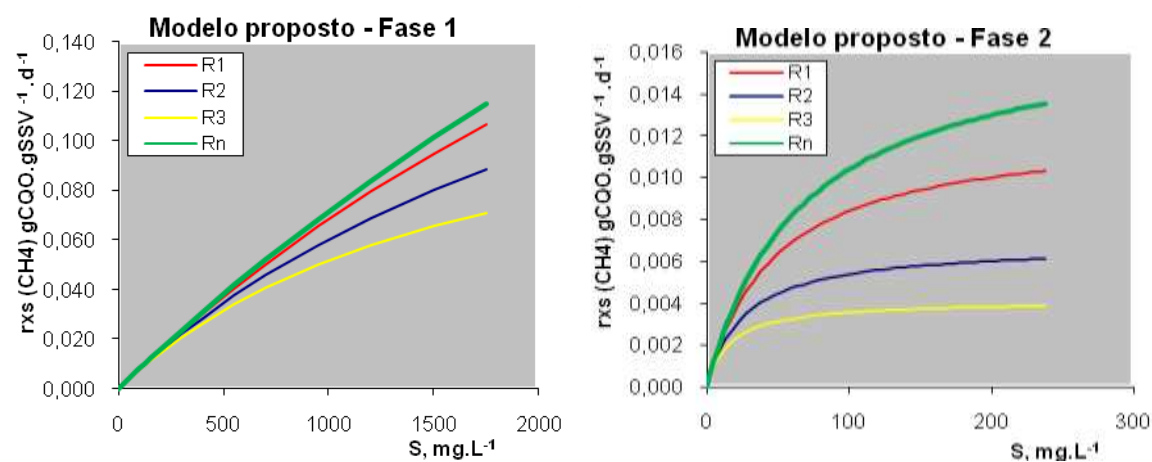


Figura 5.28 - Simulação do formalismo para área de contacto lateral (A_c) de Rn $\rightarrow 0$

O Quadro 5.48 mostra os valores do diâmetro, da altura, da área de separação (A_s), da área de contacto lateral (A_c), da área total do reactor (A_t) e de K_{cig} para vários reactores R_n a volume constante de 2,5 L. Os primeiros cinco mantiveram os valores dos reactores R_n considerados na análise anterior de sensibilidade à simulação do modelo.

Quadro 5.48 - Parâmetros dimensionais de um conjunto de reactores R_n

Modelo proposto	Fase 1		Fase 2								
	$S=$	10	$S=$	10	g/m ³						
	$r_{xs\ max}=$	0,5879	$r_{xs\ max}=$	0,017	g/g.d						
	$K_s=$	7200	$K_s=$	66,66	mg/L						
Rn = 2,5 L											
Parâmetros	R _I	R _{II}	R _{III}	R _{IV}	R _V	R _{VI}	R _{VII}	R _{VIII}	R _{IX}	R _X	
D (mm)	0	28	108	150	250	350	450	550	1500	2500	
h (mm)	0	4060,08	272,9	141,47	50,93	25,98	15,72	10,52	1,41	0,51	
A_s (dm ²)	0	0,062	0,916	1,77	4,91	9,62	15,9	23,76	176,72	490,87	
A_c (dm ²)	0	35,71	9,26	6,67	4,00	2,86	2,22	1,82	0,67	0,40	
A_t (dm ²)	0	35,83	11,09	10,21	13,82	22,10	34,02	49,34	354,11	982,14	
K_{cig}	0	0,120	0,448	0,594	0,820	0,917	0,957	0,976	0,999	1,000	
r_{xs} (g/g.d)	Fase1	0	0,065	0,199	0,245	0,303	0,325	0,333	0,337	0,342	0,342
	Fase2	0	0,002	0,008	0,010	0,014	0,016	0,016	0,017	0,017	0,017

Os valores das taxas de remoção de cada reactor R_n , apresentados no Quadro 5.48, determinaram-se a partir do modelo proposto, considerando-se para $r_{xsmáx}$ e K_s o valor médio das constantes cinéticas obtidas para os reactores R1, R2 e R3.

Pelas Figuras 5.29 e 5.30, obtidas a partir dos valores do Quadro 5.48, constata-se que a geometria do reactor parece influenciar a cinética do processo, podendo-se melhorar as condições de operação actuando na relação das áreas de separação biogás/biomassa e de contacto biomassa/reactor para valores de K_{cig} que podem ir até aproximadamente 0,95.

De facto, para valores de K_{cig} superiores a 0,95 verifica-se, considerando o volume de reactor de 2,5 L, um aumento muito acentuado da área total do reactor (A_t), o que pode indiciar custos construtivos muito elevados, e, simultaneamente, valores de taxas de remoção que, apesar de estarem próximos dos valores de $r_{xs\ máx}$, se aproximam de uma cinética de ordem zero.

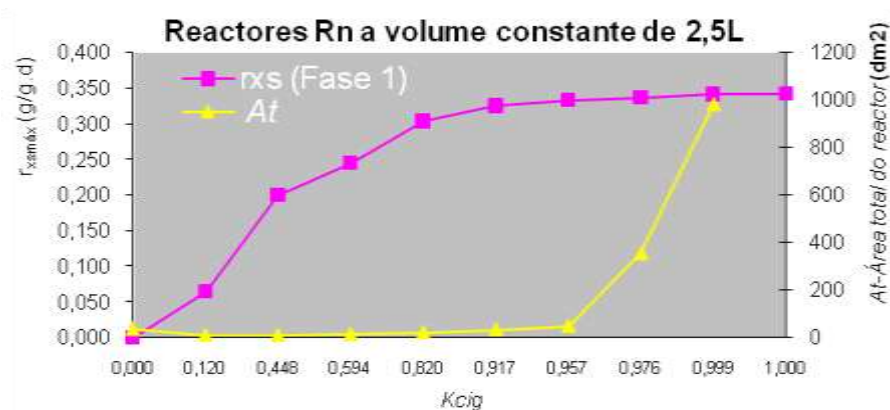


Figura 5.29 - Taxas de remoção e áreas dos reatores – Fase 1

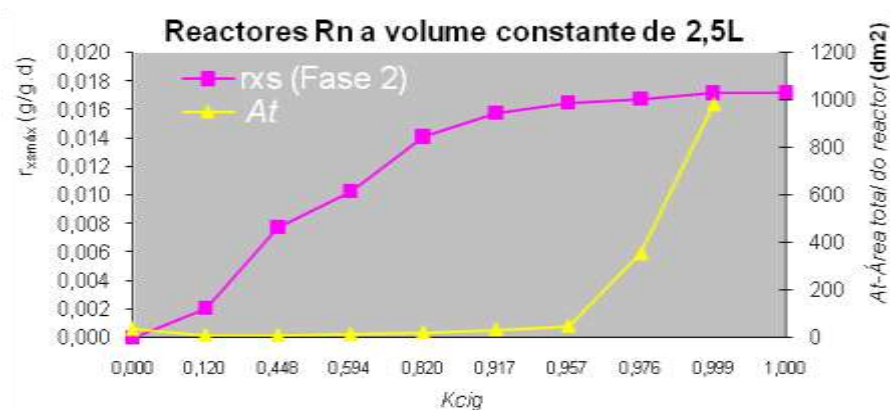


Figura 5.30 - Taxas de remoção e áreas dos reatores – Fase 2

Outro aspecto que se julga relevante para aplicação do modelo é a questão da proporcionalidade de dimensões entre reatores na relação A_s/A_c . De facto, um reator que não mantenha o volume constante mas que mantenha as dimensões proporcionais poderá garantir alguma reprodutividade no seu comportamento aos fenómenos físicos e termodinâmicos.

Pode-se, por isso, admitir, pelo menos teoricamente, que o comportamento cinético do processo biológico não se altera de forma significativa com a variação do volume do reator, se se mantiverem as mesmas proporções na relação tridimensional.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

Considera-se que através do trabalho realizado se mostrou que a geometria do reactor pode influenciar a cinética da digestão anaeróbia, nomeadamente interferindo na taxa específica de remoção de substrato, admitindo-se que a geometria poderá mesmo criar situações de inibição do processo, como decorreu das experiências realizadas.

Conclui-se assim que o dimensionamento de reactores não se deverá limitar à optimização da forma resultante de condições construtivas, mas incorporar também considerações que possam precaver limitações cinéticas.

Para a descrição da cinética do processo, face aos resultados experimentais obtidos, adoptou-se o modelo de Monod, com o qual se obteve um ajustamento aceitável àqueles resultados, para dois substratos de complexidade bastante diferentes.

Apesar disso, e tendo presente a disparidade das características geométricas dos reactores utilizados, presumiu-se que as constantes cinéticas, $r_{x\text{ máx}}$ e K_s , tal como consideradas por Monod, não fossem constantes verdadeiras, o que levou a afectá-las de uma grandeza adimensional, K_{cig} (Constante de Inibição Geométrica), para fazer reflectir o efeito da geometria do reactor.

Concluiu-se que a equação adoptada para K_{cig} , função das áreas definidas pela forma geométrica do reactor, era adequada, como se mostrou pelo ajustamento do modelo de Monod incorporando aquela constante, o que permitiu ainda estimar os valores de $r_{x\text{ máx}}$ e K_s que se admite estarem mais próximos dos verdadeiros. Com efeito, as interferências exteriores à reacção biológica podem induzir tal variedade de aspectos, que não se ousa presumir ter obtido os valores verdadeiros. Como referido, apenas se estimou uma aproximação daqueles valores procurando desafectá-los do efeito da geometria do reactor.

O estudo permitiu ainda concluir que quanto menor for a altura e maior for o diâmetro de um reactor cilíndrico, mais adequadas parecem ser as condições de funcionamento. Todavia, a análise de sensibilidade parece também indicar a existência de um valor de K_{cig} a partir do qual se pode ter taxas de remoção que, embora próximas de $r_{x\text{ máx}}$, não justificam os custos de construção associados.

O presente estudo leva a admitir que importaria aprofundar a avaliação do formalismo proposto em condições experimentais diferentes das utilizadas, considerando-se que seria interessante analisar os seguintes aspectos:

- a) Testar o formalismo com outros substratos e outras gamas de teores de sólidos, nomeadamente para a digestão anaeróbia semilíquida e húmida, e procurar confirmar a representatividade de K_{cig} .
- b) Avaliar outras relações $A_s/(A_s + A_{cI})$, diferentes das utilizadas neste estudo, testando o comportamento de K_{cig} .
- c) Verificar, por “scale up” dos reactores estudados, se a interferência da geometria do reactor na cinética do processo se mantém com a intensidade verificada.
- d) Avaliar o comportamento do formalismo para reactores contínuos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA, AWWA, WEF (1998), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20^a ed., APHA (ed.), Washington D. C., USA.
- Aguilar, A., Casas, C. e Lema, J. M. (1995), "Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: kinetics and inhibition", in *Water Research*, 29 (2), pp. 505-509.
- Albagnac, G. e Roustan, J. L. (1986), "Anaerobic digestion of ligno-cellulosic wastes: analyses of the solubilization step and tentatives to perform phase separation ", in *Anaerobic Digestion: Results of Research and Demonstration Projects*, Ferranti, M. P., Ferrero, G. L. e L'Hermite, P. (eds.), Elsevier Applied Science, London, pp.74-81.
- Alexiou, I. E., Zatarí, T. M., Daley, C. M., Papadimitriou, E.K e Bossanyi, M. (1999), "Implementation of agenda 21 for waste management: the impact on biotechnology of organic solid waste", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 382-385
- Amaral, L. M. M. (1997), *Contribuição para o estudo da cinética de degradação anaeróbia de ácidos orgânicos voláteis. Influência da relação substrato/biomassa*, Dissertação de Doutorado, FCT-Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Amon, T. e Boxberger, J.(1999), "Biogas Production in Agriculture: Safety Guidelines, Co-digestion and Emissions from Combined Heat and Power Couplings", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 184-187.
- Angelidaki, I., Ellegaard, L. e Ahring, B. K. (1999), "A Comprehensive Model of Anaerobic Bioconversion of Complex Substrates to Biogás", in *Biotechnology and bioengineering*, 63, pp.363-372.
- Anhuradha, S., Vijayagopal, V., Radha, P. e Ramanujam, R. (2007), "Kinetic studies and anaerobic co-digestion of vegetable market waste and sewage sludge", in *Clean*, 35 (2), pp. 197-199, disponível em <http://www.clean-journal.com>.
- Apetato, M. M., Nobre, A. M., Alves, J. C., Robalo, G. S. e Ferreira, F. (1999), "Taxa de Resíduos Urbanos: Deficiências e Soluções", in *6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, vol. 3, Plátano Editora, Lda., Lisboa, pp. 363-369.
- Arikan, O., Ozturk, I. e Altinbas, M.(1999), "Anaerobic Compostability of Municipal Solid Wastes in Istanbul", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 266-273.
- Baader, W. (1985), "Biogas from green and silaged plants in a digester with internal liquid circuit", in *Energy from Biomass*, Palz, W., Coombs, J. e Hall, D. O. (eds.), 3rd EC Conference, London, Elsevier Applied Science Publishers, p. 567.
- Baeten, D. e Verstraete, W. (1988), "Manure and Municipal Solid Waste Fermentation in Flanders: An Appraisal", in *Biological Wastes*, 26 (4), pp. 297-314.
- Barnett, M. W. e Andrews, J.F. (1992), "Expert System for Anaerobic-Digestion-Process Operation", in *Journal of Environmental Engineering*, 118, pp. 949-963.
- Batstone, D. J. (2006), "Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: Rational criteria for model use", in *Environmental Science and Bio/Technology*, 5, pp. 57-71.
- Battistoni, P., Fava, G., Stanzini, C., Cecchi, F. e Bassetti, A.(1993), "Feed characteristics and digester operative conditions as parameters affecting the rheology of digested municipal solid wastes", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 37-46.
- Battistoni, P., Pavan, P., Mata-Alvarez, J., Prisciandaro, M. e Cecchi, F. (1999), "Rheology of sludge from double phase anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 340-347.

- Beccari, M., Longo, G., Majone, M., Rolle, E. e Scarinci, A. (1993), "Modeling of pretreatment and acidogenic fermentation of the organic fraction of municipal solid wastes", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 193-200.
- Becker, G. H., Nyns, E. -J. e Naveau, H. P. (1986), "Representative sampling of the organic fraction of fresh municipal solid waste", in *Anaerobic Digestion: Results of Research and Demonstration Projects*, Ferranti, M. P., Ferrero, G. L. e L'Hermite, P. (eds.), Elsevier Applied Science, London, pp. 22-26.
- Belkadir, R. (1986), *Étude fondamentale des biomasses fixées. Description et modelisation des films biologiques anaérobies*. Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse.
- Bingemer, H. G. e Crutzen, P. J. (1987), "The Production of Methane from Solid Wastes", in *Journal of Geophysical Research*, 92 (D2), pp. 2181-2187.
- Blanchard, J. P. e Gill, T. A. (1987), "Methane Production by Continuous Digestion of Farm Wastes" in *Global Bioconversions*, vol. I, Wise, D. L. (ed.), CRC Press, Inc. Boca Raton, pp. 41-100.
- Blok, J. (2001), *A Quest for the Right Order: Biodegradation rates in the scope of environmental risk assessment of chemicals*, Dissertação de Doutorado, Institute for Risk Assessment Sciences-Utrecht University, Utrecht.
- Bolzonella, D., Innocenti, L., Pavan, P., Traverso, P. e Cecchi, F. (2003), "Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: focusing on the start-up phase", in *Bioresource Technology*, 86 (2), pp. 123-129.
- Bolzonella, D., Fatone, F., Pavan, P. e Cecchi, F. (2005), "Anaerobic fermentation of organic municipal solid wastes for the production of soluble organic compounds", in *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, pp. 3412-3418.
- Borzani, W., Lima, U. A. e Aquarone, E. (1988), *Engenharia Bioquímica*, vol. 3, Edgard Blucher, Ltda. (ed.), Blucherlivro, São Paulo.
- Boscolo, A., Mangiavacchi, C., Drius, F., Rongione, F., Pavan, P. e Cecchi, F. (1993). "Fuzzy control of an anaerobic digester for the treatment of the organic fraction of municipal solid waste (MSW)", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 57-68.
- Braha, A. e Hafner, F. (1987), "Use of lab batch reactors to model biokinetics", in *Water Research*, 21 (1), pp. 73-81.
- Braha, A. e Hafner, F. (1985), "Use of Monod Kinetics on Multi-stage Bioreactors", in *Water Res.*, 19 (10), pp. 1217-1227.
- Braun, R. (1993), "Potential role of biotechnological methods in integrated waste management", in *Proceedings of the 7th International Conference on Environmental Technologies*, Viena.
- Brinkman, J. (1999), "Anaerobic digestion of mixed waste slurries from kitchens, slaughterhouses and meat processing industries", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol. I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gráficas 92, S.A., Barcelona, 190-195.
- Brummeler, E. (1999), "Full scale experience with the BIOCEL process", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol. I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gráficas 92, S.A., Barcelona, 308-314.
- Bryant, M. P. (1979), "Microbial Methane Production- Theoretical Aspects", in *Journal Animal Sci.*, 48, pp. 193-201.
- Bryant, M. P., Wolin, A. E., Wolin, M. J. e Wolfe, R. S. (1967), "*Methanobacillus Omelianskii*, a Symbiotic Association of Two Species of Bacteria", in *Arch. Microbiol.*, 59, pp. 20.
- Burton, S. A. Q. e Watson-Craik, I. A. (1999), "Nitrogen balances during the accelerated decomposition of municipal solid waste", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol. I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gráficas 92, S.A., Barcelona, 212-217.

- Buvet, R. (1986), "Energy conservation through anaerobic digestion in municipal sewage treatment plants in the European Communities", in *Anaerobic Digestion: Results of Research and Demonstration Projects*, Ferranti, M. P., Ferrero, G. L. e L'Hermite, P. (eds.), Elsevier Applied Science, London, pp. 210-217.
- Capela, I. F., Azeiteiro, C., Arroja, L. e Duarte, A. C. (1999), "Effects of pre-treatment (composting) on the anaerobic digestion of primary sludges from a bleached kraft pulp mill", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gráficas 92, S.A., Barcelona, 113-120.
- Castillo, A., Llabres, P. e Mata-Alvarez, J. (1999), "A Kinetic Study of a Combined Anaerobic-Aerobic System for Treatment of Domestic Sewage", in *Water Research*, 33, pp.1742-1747.
- Cazeaudumec, Y. (1983), *Contribution à la modelisation cinétique de l'épuration par boues actives – Étude de deux réacteurs en régime transitoire*, thèse de Docteur Ingénieur, Inst. Nat. Polytech. de Lorraine, Lorraine.
- Cecchi, F., Traverso, P. G., Mata-Alvarez, J., Clancy, J. e Zaror, C. (1988), "State of the Art of R&D in the Anaerobic Digestion Process of Municipal Solid Waste in Europe", in *Biomass*, 16, pp.257-284.
- Cecchi, F., Vallini, G., Pavan, P., Bassetti, A. e Mata-Alvarez, J. (1993), "Management of macroalgae from Venice lagoon through anaerobic co-digestion and co-composting with municipal solid waste (MSW)", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 159-168.
- Cech, J. S., Chudoba, J. e Grau, P. (1985), "Determination of kinetic constants of activated sludge microorganisms", in *Water Science and Technology*, 17 (2/3), pp. 259-272.
- Cech, J. S. e Chudoba, J. (1983), "Influence of accumulation capacity of activated sludge microorganisms on kinetics of glucose removal", in *Water Research*, 17 (6), pp. 659-666.
- Champiat, D. e Larpent, J. P. (1994), *Biologie des Eaux*, Masson, 2ªed., Paris.
- Chapman, D. (1989), "Mixing in anaerobic digesters: state of the art", in *Encyclopedia of Environmental Control Technology*, Cheremisinoff, P. (ed.), vol. 3, Houston, TX: Gulf, pp. 325-354.
- Chartrain, M., Bhatnagar, L. e Zeikus, J. G. (1987), "Microbial Ecophysiology of whey Biomethanation: Comparison of Carbon Transformation parameters, Species Composition, and Starter Culture Performance in Continuous Culture", in *Applied and Environmental Microbiology*, 53, pp.1147-1156.
- Chiu, S. Y., Fan, L. T., Kao, I. C. e Erickson, L. E. (1972), "Kinetic behavior of mixed populations of activated sludge", in *Biotechnology and Bioengineering*, vol. XIV, pp. 179-199.
- Cheeseman, P., Toms-Wood, A. e Wolfe, R. S. (1972), "Isolation and Properties of a Fluorescent Compound, Factor F420 from *Methanobacterium* Strain M.O.H.", in *Journal Bacteriol.*, 112, pp. 527-531.
- Chen, Y., Cheng, J. J. e Creamer, K. S. (2007), "Inhibition of anaerobic digestion process: A review", in *Bioresource Technology*, doi:10.1016/j.biortech.2007.01.057, disponível em <http://www.sciencedirect.com>.
- Chen, Y. R. e Hashimoto, A. G. (1980), "Substrate utilization kinetic model for biological treatment processes", in *Biotechnology and Bioengineering*, vol. XXII, pp. 2081-2095.
- Chen, T., Chynoweth, D. P. e Biljetina, R. (1990), "Anaerobic digestion of municipal solid waste in a nonmixed solids concentrating digester", in *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 24/25, pp. 533-544.
- Cheng, J. J., Suidan, M. T. e Venosa, A. D. (1997), "Kinetics of anaerobic cometabolism of 2,4-dinitrofluorene with ethanol as the primary substrate", in *Proceedings 8th International Conference on Anaerobic Digestion*, Sendai, Japan, 1, pp. 253-260.
- Chesshire, M. J.(1999), "Community digester for household kitchen waste", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gráficas 92, S.A., Barcelona, 326-329.

- Chudoba, P. (1989), "Discussion of: Effect of culture history on the determination of biodegradation kinetics by batch and fed-batch techniques", in *Journal Water Pollution Control Federation*, 61 (3), pp. 367-369.
- Chudoba, P., Capdeville, B. e Chudoba, J. (1992), "Explanation of biological meaning of the S_0/X_0 ratio in batch cultivation", in *Water Science and Technology*, 26 (3-4), pp. 743-751.
- Chudoba, P., Chevalier, J. J., Chang, J. e Capdeville, B. (1991), "Effect of anaerobic stabilization of activated sludge on its production under batch conditions at various S_0/X_0 ratios", in *Water Science and Technology*, 23, pp. 917-926.
- Christensen, J. A., Gerik, J. A. e Eblen, J. E. (1984), "Design and Operation of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor", in *Journal Water Pollution Control Federation*, 56, pp.1059-1062.
- Chynoweth, D. P. (1987), "Biomass conversions options", in *Aquatic plants for water treatment and resources recovery*, Reddy, K. R., Smith, V. H. (eds.), Orlando, F. L., Magnolia, pp. 621-642.
- Chynoweth, D. P. e Jerger, D. E. (1985), "Anaerobic digestion of woody biomass", in *Dev. Ind. Microbiol.*, 26, pp. 235-246.
- Clausen, E. C. e Gaddy, J. L. (1987), "The Production of Chemicals and Fuels from Municipal Solid Wastes", in *Global Bioconversions*, vol. II, Wise, D. L. (ed.), CRC Press, Inc. Boca Raton, pp. 61-74.
- Cohen, A., Breure, A. M., van Andel, J. G. e van Deursen, A. (1980), "Influence of Phase Separation on the Anaerobic Digestion of Glucose-I. Maximum COD-Turnover Rate During Continuous Operation", in *Water Research*, 14, pp.1439-1448.
- Collares-Pereira, M. (1998), *Energias Renováveis, a Opção Inadiável*, SPES (ed.), Ondagrafe, Lisboa.
- Colleran, E., Concannon, F., Golden, T., Geoghegan, F., Crumlish, B., Killilea, E., Henry, M. e Coates, J. (1992), "Use of Methanogenic Activity Tests to Characterize Anaerobic Sludges, Screen for Anaerobic Biodegradability and Determine Toxicity Thresholds Against Individual Anaerobic Trophic Groups and Species", in *Water Science and Technology*, 25, pp. 31-40.
- Concannon, F., Quinn, M., O'Flaherty, S. e Colleran, E. (1988), "Automated Measurement of the Specific Methanogenic Activity of Anaerobic Digestion Biomass", in *Biochem. Soc. Transact.*, 17, pp. 425.
- Constantinides, A., Spencer, J. L., Gaden, Jr. e Elmer, L. (1970) "Optimization of batch fermentation processes. I. Development of mathematical models for batch penicillin fermentations", in *Biotechnology and Bioengineering*, XII, pp. 803-830.
- Contois, D. E. (1959), "Kinetics of bacterial growth. Relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures", in *J. Gen. Microbiol.*, 21, pp. 40-50.
- Cooney, C. L. e Wise, D. L. (1975), in *Biotechnol. Bioeng.*, 17. P. 1119.
- Costello, D. L., Greenfield, P. F. e Lee, P. L. (1991), "Dynamic Modelling of a Single-Stage High-Rate Anaerobic Reactor-I. Model Derivation", in *Water Research*, 25, pp. 847-848.
- Counotte, G. H. M., e Prins, R. A. (1969), "Calculation of K_m and V_{max} from substrate concentration versus time plot", in *Applied and Environmental Microbiology*, Oct., pp. 758-760.
- D'Addario, E., Pappa, R., Pietrangeli, B. e Valdiserri, M. (1993), "The acidogenic digestion of the organic fraction of municipal solid waste for the production of liquid fuels", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 183-192.
- Dang, J. S., Harvey, M. D., Jobbagy, A. e Grady Jr, C. P. L. (1989), "Evaluation of biodegradation kinetics with respirometric data", in *Research Journal Water Pollution Control Federation*, 61 (11/12), pp 1711-1721.
- Davidson, G. M. e Donnelly, T. (1999), "Options for the Anaerobic pre-treatment of the Biodegradable fraction of MSW", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol. I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gráficas 92, S.A., Barcelona, 242-249.

- Davidsson, Å., Gruvberger, C., Christensen, T. H., Hansen, T. L. e Jansen, J. la C. (2007), "Methane Yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste", in *Waste Management*, 27, pp. 406-414, disponível em <http://www.sciencedirect.com>.
- Dearman, B. e Bentham, R. H. (2006), "Anaerobic digestion of food waste: Comparing leachate exchange rates in sequential batch systems digesting food waste and biosolids", in *Waste Management*, doi:10.1016/j.wasman.2006.08.006, disponível em <http://www.sciencedirect.com>.
- De Baere, L. e Boelens, J.(1999), "The treatment of grey and mixed solid waste by means of anaerobic digestion: future developments", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 302-305.
- De Baere, L. (1999), "Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the-art", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 290-299.
- De Boosere, S., De Baere, L., Smis, J., Six, W. e Verstrete, W. (1986), "Dry anaerobic fermentation of concentrated substrates", in *Anaerobic Treatment, a Grown-up Technology*, Industrial Presentations (Europe), BV, Schiedam, pp. 479-488.
- Delgenès, J.P., Penaud, V., Torrijos, M. e Moletta, R. (1999), "Thermochemical pretreatment of an industrial microbial biomass: effect of sodium hydroxide addition on COD solubilization, anaerobic biodegradability and generation of soluble inhibitory compounds", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 121-128.
- Di Palma, L., Medici, F., Merli, C. e Petrucci, E. (1999), "Optimizing gas production in the anaerobic co-digestion of the organic fraction of solid waste from markets", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 183-189.
- Dinopoulou, G., Sterrit, R. M. e Lester, J. N. (1988), "Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater: II. Kinetics of growth, inhibition and product formation", in *Biotechnology and Bioengineering*, 31, pp. 969-978.
- Dolfing, J. e Bloemen, G. B. M. (1985), " Activity Measurements as a Tool to Characterize the Microbial Composition of Methanogenic Environments", in *Journal Microbiological Methods*, 4, pp. 1-12.
- Dosta, J., Galí, A., Macé, S. e Mata-Álvarez, J. (2007), "Modelling a sequencing batch reactor to treat the supernatant from anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste", in *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, pp. 158-164.
- Dubourguier, H. C., Albagnac, G., e Verrier, D. (1985), "Methane Production Processes by Fermentation of Biomass, in *Synthetic Fuels*, Beghi, G. G. (ed.), ECSC, EEC, EAEC, Brussels and Luxembourg, pp. 219-233.
- Dunn, I. J., Heinzle, E., Ingham, J. e Přenosil, J. E. (2003), *Biological Reaction Engineering: Dynamic Modelling Fundamentals with Simulation Examples*, 2ª ed., WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA (ed.), Weinheim.
- Eamus, D. (1993), "The interaction of rising CO₂ and temperature with water use efficiency", in *Plant, Cell and Environment*, 14, pp. 843-852.
- Ecke, H. e Lagerkvist, A. (2000), "Anaerobic treatment of putriscible refuse (ATPR)", in *Luleå: The Division of Waste Science & Technology of Luleå University of Technology*, 47, disponível em http://stud.sb.ltu.se/sb/course/Aba004/Lectures/Anaerob/Anaerobic_digestion_000126.pdf.
- Edeline F. (1993), *L'Épuration Biologique des Eaux*, 4ª ed., Editions Cebedoc (ed.), Liège.
- Edelmann, W. e Engeli, H.(1993), "Combined digestion and composting of organic industrial and municipal wastes in Switzerland", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 169-182.

- Edelmann, W., Engeli, H. e Gradenecker, M. (1999), "Co-digestion of organic solid wastes and waste waters", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 381-388.
- Edelmann, W., Joss, A. e Engeli, H. (1999), "Two step anaerobic digestion of organic solid wastes", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 150-153.
- Edelmann, W., Schleiss, K. e Joss, A. (1999), "Ecologic, energetic and economic comparison of anaerobic digestion with different competing technologies to treat biogenic wastes", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 274-281
- Ehrig, H., -J. (1987), "Anaerobic Degradation of Municipal Solid Waste - Laboratory Scale Tests", in *Global Bioconversions*, vol. II, Wise, D. L. (ed.), CRC Press, Inc. Boca Raton, pp. 121-154.
- Elango, D., Pulikesi, M., Baskaralingam, P., Ramamurthi, V. e Sivanesan, S. (2007), "Production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage", in *Journal of Hazardous Materials*, 141, pp. 301-304, disponível em <http://www.elsevier.com/locate/jhazmat>.
- Eurostat (2007), "Europe in Figures", in *Eurostat yearbook 2006-07*, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, p. 51 e 278, disponível em <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/>.
- Fan, L. T., Lee, Y. -H. e Gharpuray, M. M. (1982), "The nature of lignocellulosics and their pretreatment for enzymatic hydrolysis", in *Adv Biochem Eng*, 23, pp. 157-187.
- Farnetti, A., Cozzolino, C., Bolzonella, D., Innocenti, L. e Cecchi, F.(1999), "Semi-dry anaerobic digestion of OFMSW. the new full scale plant of Verona (Italy) ", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 330-333.
- Farrel, J. B., Erlap, A.E, Rickabaugh, J., Freedman, D. e Hayes, S. (1988), "Influence of Feeding Procedure on Microbial Reductions and Performance of Anaerobic Digestion", in *Journal Water Pollution Control Federation*, 60, pp. 635-644.
- Feasibility Study Concerning Anaerobic Digestion in Northern Ireland (s. d.), "Ireland Final Report for Bryson House, ARENA Network and NI2000." In *eunomia research & consulting*, disponível em <http://www.bitc.org.uk/document.rm?id=1657>
- Ferreira, F. C., Dinis, R. C. e Almeida, S. (1999), "Resíduos Urbanos: Gerir e Reduzir o Impacte das Emissões de Gases com Efeito de Estufa (GEEs)", in *6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, vol. 3, Plátano Editora, Lda., Lisboa, pp. 329-342.
- Festino, C. e Aubart, C. (1986), "Optimization of anaerobic digestion of slaughterhouse wastes and mistures of animal wastes with sewage sludges and slaughterhouses wastes", in *Anaerobic Digestion: Results of Research and Demonstration Projects*, Ferranti, M. P., Ferrero, G. L. e L'Hermite, P. (eds.), Elsevier Applied Science, London, pp. 82-87.
- Fischer, J. R., Iannotti, E. L. e Durand, J. (1986), "Anaerobic animal manure", in *Agriculture and Energy*, vol. 2, Goswami, I., Yogi, D. (eds.), CRC Press, Inc, Florida, USA.
- Fox, P. e Pohland, F. G. (1994), "Anaerobic Treatment Applications and Fundamentals: Substrate Specificity during Phase Separation ", in *Water Environment Research*, 66, pp. 716-724.
- Franke, H., Thurm, F. e Garcia Moreno, A. (1999), "Energía renovable con el processo KOMPOGAS: valorización de desechos orgánicos mediante digestión anaerobia", in *II International Symposium On Anaerobic Digestion of Solid Waste*, Barcelona.
- Fruteau de Laclos, H., Desbois, S. e Saint-Joly, C. (1997), "Anaerobic digestion of municipal solid organic waste: Valorga full-scale plant in Tilburg, the Netherlands", in *Water Science and Technology*, 36 (6-7), pp. 457-462.
- Gallert, C. e Winter, J. (1997), "Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effects of ammonia on glucose degradation and methane production", in *Applied Microbial Biotechnology*, 48, pp. 405-410.

- Garcia, J. L. (1983), *La Fermentation Methanique*, Orstom.
- Garrido, C. (2002), "A problemática dos impactos económicos das alterações climáticas", in *Prospectiva e Planeamento*, 8, disponível em http://www.dpp.pt/pages/files/alteracoes_climaticas.pdf.
- Gates, W. E. e Marlar, J. T. (1968), "Graphical analysis of batch culture data using the Monod expressions", in *Journal Water Pollution Control Federation*, 40 (11-Part 2), pp. R469-R476.
- Ghosh, S. e Pohland, F. G. (1974), "Kinetics of Substrate Assimilation and Product Formation in Anaerobic Digestion", in *Journal Water Pollution Control Federation*, 46, pp. 748-759.
- Ghosh, S., Henry, M. P., Sajjad, A., Mensinger, M.C. e Arora, J. L. 1999), "Pilot-Scale Gasification of MSW by High-Rate & Two-Phase Anaerobic Digestion", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 83-90.
- Gikas, A. e Keenan, R. (2006), "Statistics aspects of the energy economy in 2004", in *Statistics in focus: Environment and energy*, Eurostat, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 5, p. 1, disponível em <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/>.
- Golueke, C. G. (1977), *Biological Reclamation of Solid Wastes*, Rodale Press (ed.), USA.
- Gómez, X., Cuetos, M. J., Cara, J., Morán, A. e Garcia, A. I. (2006), "Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes: Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate", in *Renewable Energy*, 31, pp. 2017-2024, disponível em <http://www.sciencedirect.com>.
- Gourdon, R., Comel, C., Vermande, P. e Véron, J. (1989), "Kinetics of Acetate Propionate and Butyrate Removal in the treatment of a semi-synthetic landfill leachate on anaerobic filter", in *Biotechnology and Bioengineering*, 33, pp. 1167-1181.
- Grommen, R. e Verstraete, W. (2002), "Environmental biotechnology: The ongoing quest", in *Journal of Biotechnology*, 98, pp. 113-123, disponível em <http://www.elsevier.com>.
- Gujer, W. e Zehnder, A. J. B. (1983), "Conversion Processes in Anaerobic Digestion", in *Water Science and Technology*, 15, pp. 127-167.
- Gunaseelan, V. N. (2007), "Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid waste, sorghum and napiergrass on chemical composition", in *Bioresource Technology*, 98, pp. 1270-1277.
- Gunaseelan, V. N. (2004), "Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks", in *Biomass & Bioenergy*, 26, pp. 389-399.
- Gunaseelan, V. N. (1997), "Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review", in *Biomass and Bioenergy*, 13 (1-2), pp. 83-114.
- Hamzawi, N., Kennedy, K. J. e McLean, D. D. (1999), "Review of applications of high-solids anaerobic digestion to solid waste management", in *J. Solid Waste Technol. Manage.*, 26 (3), pp. 119-132.
- Han, K. e Levenspiel, O. (1988), "Extended Monod kinetics for substrate, product, and cell inhibition", in *Biotechnology and Bioengineering*, 32, pp. 430-437.
- Harada, H., Uemura, S. e Momonoi, K. (1994), "Interaction Between Sulfate-Reducing Bacteria and Methane-Producing Bacteria in UASB Reactors Fed with Low Strength Wastes Containing Different Levels of Sulfate", in *Water Research*, 28, pp. 355-367.
- Harper, S. R. e Suidan, M. T. (1991), "Anaerobic Treatment Kinetics: Discussers' Report", in *Water Science and Technology*, 24 (8), pp. 61-78.
- Hartmann, H., Angelidaki, I. e Ahring, B. K. (1999), "Increase of Anaerobic Degradation of Particulate Organic Matter in Full-Scale Biogas Plants by Mechanical Maceration", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 129-136.
- Hartmann, H., Angelidaki, I. e Ahring, B. K. (2005), "Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure", in *Water Research*, 39, pp. 1543-1552.

- Hasegawa, S. e Katsura, K. (1999), "Solubilization of organic sludge by thermophilic aerobic bacteria as a pretreatment for an anaerobic digestion", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 145-152.
- Hashimoto, A. G. (1989), "Effect of Inoculum/Substrate Ratio on Methane Yield and Production Rate from Straw", in *Biological Wastes*, 28, pp. 247-255.
- Haug, R. T., Lebrun, T. J. e Totorici, L. D. (1983), "Thermal pretreatment of sludge: a field demonstration", in *Journal Water Pollution Control Federation*, 55 (1), pp. 23-34.
- Hawkes, D. L. (1980), "Factors Affecting Net Energy Production from Mesophilic Anaerobic Digestion" in *Anaerobic Digestion*, Stafford, D. A., et al. (eds.), Applied Science Publishers LTD, London, pp. 131-150.
- Hickey, R.F., Wu, W. -M., Veiga, M. C. e Jones, R.(1991), "Start-up, Operation, Monitoring and Control of High-Rate Anaerobic Treatment Systems", in *Water Science and Technology*, 24 (8), pp. 207-255.
- Houbroun, E., Dumortier, R. e Delgenes, J. P. (1999), "Food Solid Waste Solubilization using Methanogenic Sludge as Inóculo", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 117-120.
- IHEAUW, (1989), "Reuse and Dry Fermentation of Waste", in *International Course on Anaerobic Waste Water Treatment*, Delft.
- Ince, O., Anderson, G. K. e Kasapgil, B. (1995), "Control of Organic Loading Rate Using the Specific Methanogenic Activity Test During Start-up of an Anaerobic Digestion System", in *Water Research*, 29, pp. 349-355.
- IPCC-Intergovernmental Panel on Climate Change, WGI-Working Group I (2007), *Fourth Assessment Report, Summary for Policy Makers*, Janeiro, disponível em <http://www.ipcc.ch/SPM2feb07.pdf>.
- Ishibashi, T., Misaki, T. e Koga, T. (1999), "Treatment of mixed organic solid wastes by the dry anaerobic digestion", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 154-155.
- James, A., Chernicharo, C. A. L. e Campos, C. M. M. (1990), "The Development of a New Methodology for the Assessment of Specific Methanogenic Activity", in *Water Research*, 24, pp. 813-825.
- Jokela, J. P. Y. e Rintala, J. A.(1999), "Long term anaerobic incubation of source sorted putrescible of house hold waste: Ammonification, methane production and effects of waste characteristics", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 258-261.
- Kalyuzhnyi, S. V., Veeken, A. e Hamelers, B. (1999), "Two-particle model of anaerobic solid state fermentation", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 332-339.
- Kalyuzhnyi, S. V. (1997), "Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modelling. II. Description, verification and application of model", in *Bioresources Technology*, 59, pp. 249-258.
- Kalyuzhnyi, S. V. e Davlyatshina, M. A. (1997), "Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modelling. I. Kinetic investigations", in *Bioresources Technology*, 59, pp. 73-80.
- Kaspar, H. F. e Wuhrmann, K. (1978), "Kinetic Parameters and Relative Turnovers of Some Important Catabolic Reactions in Digesting Sludge", in *Applied and Environmental Microbiology*, 36, pp. 1-7.
- Kayhanian, M. e Hardy, S. (1994), "The Impact of Four Design Parameters on the Performance of a High-Solids Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste for Fuel Gas Production", in *Environmental Technology*, 15, p.560.

- Kayhanian, M. e Tchobanoglous, G. (1993), "Innovative two-stage process for the recovery of energy and compost from the organic fraction of municipal solid waste (MSW)", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 133-144.
- Keltjens, J. T. e Vogels, G. D. (1981), "Novel Coenzymes of Methanogens", in *Microbial Growth on C1 Compounds*, Dalton, H. (ed.), Heyden, London.
- Kettunen, R. H. e Rintala, J. A. (1999), "The effect of low temperature on the methanation of municipal landfill leachate", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 236-239.
- Kim, I. S., Hee Kim, D. e Hyun, S.-H. (1999), "Effect of Particle Size, Sodium Concentrations on Anaerobic Thermophilic Food Waste Digestion", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 13-16.
- Kim, I. S., Young, J. C. e Tabak, H. H. (1994), "Kinetics of Acetogenesis and Methanogenesis in Anaerobic Reactions under Toxic Conditions", in *Water Environment Research*, 66, pp. 119-132.
- Kim, M., Ahn, Y. e Speece, R. E. (2002), "Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs. thermophilic", in *Water Research*, 36, pp. 4369-4385.
- Kleinstreuer, C. e Poweigha, T. (1982), "Dynamic Simulator for anaerobic digestion processes", in *Biotechnology and bioengineering*, vol. XXIV, pp. 1941-1951.
- Koster, I. W. e Cramer, A. (1987), "Inhibition of Methanogenesis from Acetate in Granular Sludge by Long-Chain Fatty Acids", in *Applied and Environmental Microbiology*, 53, pp. 403-409.
- Koster, I. W., Ten Brummeler, E. e Zeevalkink, J. A. (1988), "Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste in the BIOCEL-process", in *ISWA 88 Proceedings of the 5th International Solid Waste Conference*, Andersen, L. e Moeller, J. (eds.), Academic Press, London, pp. 71-76.
- Kroeker, E. J., Schulte, D. D., Sparling, A. B. e Lapp, H. M. (1979), "Anaerobic Treatment Process Stability", in *Journal Water Pollution Control Federation*, 51, pp. 718-727.
- Kübler, H. e Nimmrichter, R. (1999), "Biogas Yield of Thermophilic and Mesophilic Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 369-374.
- Lagerkvist, A. e Chen, H.(1993), "Control of two step anaerobic degradation of municipal solid waste (MSW) by enzyme addition", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 47-56.
- Laroche, M. (1983), *Metabolisme Intermediaire des Acides Gras Volatils en Fermentation Methanique*, These de Docteur Ingenieur, Institute National de Sciences Appliquees de Toulouse, Toulouse.
- Lee, J. J., Jung, I. H., Lee, W. B. e Kim, J.-O.(1993), "Computer and experimental simulations of the production of methane gas from municipal solid waste", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 225-234.
- Lema, J. M., Méndez, R., Iza, J., García, P. e Fernández-Polanco, F. (1991), "Chemical Reactor Engeneering Concepts in Design and Operation of Anaerobic Treatment Processes", in *Water Science and Technology*, 24 (8), pp. 79-86.
- Lepistö, S. e Rintala, J. A. (1995), "Thermophilic Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste: Start-Up with Digested Material from a Mesophilic Process", in *Environmentall Technology*, 16, pp. 157-164.
- Lettinga, G. (1989), "Kinetics in anaerobic treatment", in *Anaerobic Reactor Technology-International Course on Anaerobic Waste Water Treatment-IHE, Delft; Agricultural University Wageningen*, Wageningen, The Netherlands, June/August.
- Levenspiel, O. (2000), *Engenharia das Reações Químicas*, Editora Edgard Blucher Ltda (ed.), Tradução da 3º edição americana, S. Paulo, Brasil.

- Li, Y. Y. e Noike, T. (1989), "Metabolic Characteristics and Distribution of Fatty Acid-Utilizing Bacteria in Anaerobic Digester", in *Proceedings of the 23rd Annual Conference of the Japan Society on Water Pollution Research*, pp. 445-446.
- Li, Y. Y. e Noike, T. (1992), "Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment", in *Water Science and Technology*, 26 (3-4), pp. 857-866.
- Libânio, P. A. C., Costa, B. M. P., Cintra, I. S., Chernicharo, C. A. L. e von Sperling, M. (2003), "Estudo da influência da recirculação e da inoculação na digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos", in *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Joinville-Brasil.
- Lin, C. Y., Noike, T., Furumai, H. e Matsumoto, J. (1989), "A kinetic study on the methanogenesis process in anaerobic digestion", in *Wat. Sci. Tech.*, 21, pp. 175-186.
- Lissens, G., Vandevivere, P., de Baere, L., Biey, E. M. e Verstraete, W. (2001), "Solid waste digestors: Process performance and practice for municipal solid waste digestion", in *Water Science and Technology*, 44 (8), pp. 91-102, disponível em <http://www.iwaponline.com>.
- Llabrés-Luengo, P. e Mata-Alvarez, J. (1988), "The Hydrolytic Step in a Dry Digestion System", in *Biological Wastes*, 23, pp.25-37.
- Macé, S., Dosta, J., Galí, A. e Mata-Alvarez, J. (2006), "Optimization of biological nitrogen removal via nitrite in a SBR treating supernatant from the anaerobic digestion of municipal solid wastes", in *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 2787-2792.
- Macé, S., Dosta, J., Bolzonella, D. e Mata-Alvarez, J. (2005), "Full scale implementation of AD technology to treat the organic fraction of municipal solid waste in Spain", in *Presented at the 4th International Symposium ADSW*, Copenhagen, Aug 31-Sep 2.
- Macé, S., Bolzonella, D., Cecchi, F. e Mata-Alvarez, J. (2003), "Comparison of the biodegradability of the grey fraction of municipal solid waste of Barcelona in mesophilic and thermophilic conditions", in *Water Science and Technology*, 48 (4), pp. 21-28, disponível em <http://www.iwaponline.com>.
- Macé, S., Llabrés, P. e Mata-Alvarez, J. (1999), "Nutrient removal in a sequencing batch reactor using fermented OFMSW", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gráficas 92, S.A., Barcelona, 358-361.
- Mah, R. A. e Sussman, C. (1967), "Microbiology of Anaerobic Sludge Fermentation. Enumeration of the Methanogenic Anaerobic Bacteria", in *Applied and Environmental Microbiology*, 16, p. 258.
- Malina, J. F. (1992), "Anaerobic Sludge Digestion", in *Water Quality Management Library*, vol.7, Technomic Publishing Co., INC., Lancaster, pp. 167-211.
- Mano, A. P. M. C. (1996), *Contribuição para o estudo do processo de desnitrificação em reatores biológicos de filme fixo*, Dissertação de Doutoramento, FCT-Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Marchaim, U. (1994), *Les Procédés de Production de Biogaz pour le Développement de Technologies Durables*, FAO, Rome.
- Martins-Loução, M. A., Cruz, C. e Lips, H. S. (1994), "O Papel da Fonte de Azoto na Resposta das Plantas ao Aumento do CO₂ Atmosférico", in *4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, vol. 2, Mirasete, Artes Gráficas, Lda., Lisboa, pp. A1-A9.
- Marty, B., Giallo, J., Ballester, J. M., Ballester, M. e Ragot, M. (1987), "Thermophilic Anaerobic Digestion of Agricultural and Urban Wastes: from Liquid to Semisolid State", in *Global Bioconversions*, vol. II, Wise, D. L. (ed.), CRC Press, Inc. Boca Raton, pp. 2-43.
- Mata-Alvarez, J., Macé, S. e Llabrés, P. (1990), "Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives", in *Bioresource Technology*, 74, pp. 3-16.
- Mata-Alvarez, J., Cecchi, F., Pavan, P. e Bassetti, A. (1993), "Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of fresh and pre-composted organic fraction of municipal solid waste (MSW): digester performance", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 87-96.

- Mata-Alvarez, J., Cecchi, F., Pavan, P. e Lladrés, P. (1990), "The Performances of Digesters Treating the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes Differently Sorted", in *Biological Wastes*, 33 (3), pp. 181-199.
- McCarty, P. L. e Mosey, F. E. (1991), "Modelling of Anaerobic Digestion Processes (A Discussion of Concepts)", in *Water Science and Technology*, 24 (8), pp. 17-33.
- McCarty, P.L. (1981), "One Hundred Years of Anaerobic Treatment", in *Anaerobic Digestion*, D. E. Hughes, et al. (eds.), Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, pp. 3-22.
- McCarty, P.L. (1966), "Kinetics of waste assimilation in anaerobic treatment", in *Developments in Industrial Microbiology*, 17, American Institute of Biological Sciences, Washington DC.
- McInerney, M. J., Bryant, M. P. e Stafford, D. A. (1980), "Metabolic Stages and Energetics of Microbial Anaerobic Digestion", in *Anaerobic Digestion*, Stafford, D. A., et al. (eds.), Applied Science Publishers LTD, London, pp. 91-98.
- McMahon, K. D., Stroot, P. G. Mackie, R. I. e Raskin, L. (2001), "Anaerobic co-digestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions. II. Microbial population dynamics", in *Water Research*, 35, pp. 1817-1827.
- McKibben, B. (1990), *O Fim da Natureza*, Círculo de Leitores, Lisboa.
- McKinney, W. e Nirmalakhandan, N. (1999), "Land Disposal vs. Composting, of Anaerobically Digested Municipal Sludge- A Case Study", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 262-265.
- Membrez, Y. e Nicolet, R. (1985), "Méthanisation en continu d'Ordures ménagères ou autre Déchets à haute teneur en Matière sèches", in *Gas-Wasser-Abwasser*, 65, pp. 782-784.
- Mesquita, M. M. F. e Neto, J. T. P. (1994), "Tendências Actuais da Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos em Países Desenvolvidos e em Desenvolvimento ", in *4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, vol. 2, Mirasete, Artes Gráficas, Lda., Lisboa, pp. L55-L64.
- Metcalf & Eddy, inc. (1979), *Wastewater Engineering- Treatment Disposal Reuse*, 2ª ed., McGraw-Hill (ed.), New Delhi.
- Moletta, R., Verrier, D. e Albagnac, G. (1986), "Dynamic Modelling of Anaerobic Digestion" in *Water Research*, 20, pp. 427-434.
- Monod, J. (1942), "Recherches sur la croissance des cultures bactériennes", in *Actualités Scientifiques et Industrielles*, 911, Microbiologie, Hermann & C^{le} (ed.), Paris.
- Monteggia, L. (1991), *The Use of a Specific Methanogenic Activity for Controlling Anaerobic Reactors*, Ph. D. Thesis, The University of Newcastle upon Tyne, Newcastle.
- Morvai, L. Miháltz, P. e Czakó, L. (1992), "The kinetic basis of a new start-up method to ensure the rapid granulation of anaerobic sludge", in *Water Science and Technology*, 25 (7), pp. 113-122.
- Mosey, F. E. (1983), "Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose", in *Water Science and Technology*, 15, p. 209.
- Negri, E. D., Mata-Alvarez, J., Sans, C. e Cecchi, F.(1993), "A mathematical model of volatile fatty acids (VFA) production in a plug-flow reactor treating the organic fraction of municipal solid waste (MSW)", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 201-208.
- Nichols, C. E. (2004), "Overview of anaerobic digestion technologies in Europe", in *BioCycle*, 45 (1), pp. 47-53.
- Noike, T. e Mizuno O. (2000), "Hydrogen fermentative of organic municipal solid waste", in *Water Sci. Technol.*, 42, pp. 155-162.

- Noike, T., Endo, G., Chang, J. E., Yaguchi, J. I. e Matsumoto, J. I. (1985), "Characteristics of Carbohydrate Degradation and the Rate-Limiting Step in Anaerobic Digestion", in *Biotechnology and Bioengineering*, 27, p.1482-1489.
- Nopharatana, A., Pullammanappallil, P. C. e Clarke, W. R. (1999), "Modelling Leach-bed Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 324-331.
- Nopharatana, A., Pullammanappallil, P. C. e Clarke, W. R. (2007), "Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor", in *Waste Management*, 27, pp. 595-603, disponível em <http://www.sciencedirect.com>.
- Nunes, C. V. e Santo, F. E. (1994) , "Alterações Climáticas-Estratégias de Resposta", in *4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, vol. 2, Mirasete, Artes Gráficas, Lda., Lisboa, pp. A12-A21.
- Okamoto, M., Mityahara, T., Mizuno, O. e Noike, T. (1999), "Influence of Moisture Content on Biological Hydrogen Potential of Organic Fraction of Municipal Solid Wastes", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 33-40.
- O'Keefe, D. M., Chynoweth, D. P., Barkdoll, A. W., Nordstedt, R. A., Owens, J. M. e Sifontes, J.(1993), "Sequential batch anaerobic composting of municipal solid waste (MSW) and yard waste", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 77-86.
- Ouedraogo, A. (1999), "Pilot-scale Two-phase anaerobic digestion of the biodegradable organic fraction of Bamako district municipal solid waste", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 73-76.
- Owen, W. F., Stuke, D. C., Healy, J. B., Jr., Young, L. J. e McCarty, P. L. (1979), "Biossay for Monitoring Biochemical Methane and Anaerobic Toxicity", in *Water Research*, 13, pp. 485-492.
- Owens, J. M. e Chynoweth, D. P.(1993), "Biochemical methane potential of municipal solid waste (MSW) components", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 1-14.
- Palmowski, L. e Müller, J.(1999), "Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion Maceration", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 137-144.
- Pauss, A., Nuns, E. J. e Naveau, H. (1984), "Production of methane by anaerobic digestion of domestic refuse", in *EEC Conference on Anaerobic and Carbohydrate Hydrolysis of Waste*, Luxembourg, 8-10 Maio.
- Pavan, P., Battistoni, P., Mata-Alvarez, J. e Cecchi, F. (1999), "Performance of thermophilic semi-dry anaerobic digestion process changing the feed biodegradability", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 57-64.
- Pavan, P., Traverso, P. G., Battistoni, P., Cecchi, F. e Mata-Alvarez, J. (1999), "Two-phase anaerobic digestion of source sorted of MSW: performance and kinetic study", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 91-98.
- Pavlostathis, S. G. e Giraldo-Gomes, E. (1991), "Kinetics of Anaerobic Treatment", in *Water Science and Technology*, 24 (8), pp. 35-59.
- Peixoto, J. P. e Oort, A. H. (1992), *Physics of climate*, American Institute of Physics, New York.
- Pelkonen, M., Kotro, M. e Rintala, J. A. (1999), "Anaerobic Pre-Treatment of Municipal Landfill Leachate under Cold Climate Conditions -a Pilot-Scale Study", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 244-247

- Peringer, P. (1999) "Biomethanation of sorted household waste: experimental validation of a relevant mathematical model", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 9-16.
- Pfeffer, J. (1973), "Processing organic solids by anaerobic fermentation", in *Proc. Int. Biomass Energy Conf.*, Biomass Energy Inst. (ed.), Winnipeg.
- Pfeffer, J. P. (1979), "Anaerobic Digestion Processes", in *Anaerobic Digestion*, Stafford, D. A., et al (eds.), Applied Science Publishers LTD, London, pp. 1-33.
- Picanço, A. P., Salgado, M. T, Mendonça, J. C. e Povinelli, J. (2003), "Sistemas de duas fases para degradação anaeróbia de resíduos sólidos urbanos (RSU)", in *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Joinville, Brazil.
- Pirt, S. J. (1975), *Principles of Microbe and Cell Cultivation*, Blackwell Scientific Publ. (ed.), Oxford.
- Pitter, P. e Chudoba, J. (1990), *Biodegradability of organic substances in the aquatic environment*, CRC Press (ed.).
- Poggi-Varaldo, H.M., Gómez-Cisneros, E., Fernández-Villagómez, G., Esparza-Garcia, F. e Rinderknecht-Seijas, N. (1999), "Aerobic post-composting of digestates from anaerobic digestion of paper mill sludge and the organic fraction of municipal wastes", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 258-265.
- Pohland, F. G. (1992), "Anaerobic Treatment: Fundamental Concepts, Applications, and New Horizons", in *Design of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes*, vol. 7, Malina, J. F., et al. (eds.), Technomic Publishing Co., INC., Lancaster, pp. 1-33.
- Pohland, F. G., Cross, W. H. e King, L. W.(1993), "Codisposal of disposable diapers with shredded municipal refuse in simulated landfills", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 209-224.
- Poirrier, P., Chamy, R. e Fernández, B. (1999), "Optimisation of the performance operation of a two-phase anaerobic reactor used in industrial solid waste treatment", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 99-106.
- Postegate, F. R. S., Jr. (1984), *The Sulfate Reducing Bacteria*, 2ª ed., Cambridge University Press (ed.), Cambridge.
- Pouech, P. e Castaing, J.(1999), "An Experimental Codigestion Platform in South of France", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 196-199.
- Ramanathan, V. (1998), "Trace-gas greenhouse effect and global warming", in *Ambio*, vol. 27 (3), pp. 187-197.
- Rao, M. S. e Singh, S. P. (2004), "Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: Kinetic studies and gas yield-organic loading relationships for process optimisation", in *Bioresource Technology*, 95, pp. 173-185, disponível em <http://www.sciencedirect.com>.
- Réffega, A., Sepúlveda, I. e Ribeiro, A. (1994), "As Florestas Tropicais e o Ambiente Aspectos mais Relevantes", in *4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, vol. 2, Mirasete, Artes Gráficas, Lda., Lisboa, pp. A22-A43.
- Reis, M. M. (1987), *Parâmetros de Operação e Controlo de Digestores Anaeróbios*, F.C.T.-Univer. Nova de Lisboa, Lisboa.
- Reynolds, P. J. e Colleran, E. (1987), "Evaluation and Improvement of Methods for Coenzyme F420 Analysis in Anaerobic Sludges", in *Journal Microbiological Methods*, 7, pp. 115-130.
- Rieker, Ch. e Sommer, K. (1999), "Optimization Methods in the Anaerobic Digestion of Organic Residues of the Agro Industry", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 156-159.

- Rintala, J. e Ahring, B. (1994), "Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted household solid waste: the effects of enzyme additions", in *Applied Microbiology and Biotechnology*, 40 (6), pp. 916-919.
- Rodhe, H., Chalson, R. e Crawford, E. (1998), "Svante Arrhenius and the greenhouse effect", in *Ambio*, vol. 26 (1), pp. 3-5.
- Roques, H., Yue, S., Saipanich, S. e Capdeville, B. (1982), "Faut-il abandonner le formalisme de Monod pour la modelisation des processus de depolution par voie biologique", in *Water Research*, 16, pp. 839-847.
- Rosa, J. L. (1994), "Resíduos: Perigosos ou Não Perigosos? Utilizáveis ou Não Utilizáveis?", in *4ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente*, vol. 2, Mirasete, Artes Gráficas, Lda., Lisboa, pp. L25-L32.
- Sáez, P. B. e Rittmann, B. (1992), "Model-parameter estimation using least squares", in *Water Research*, 26 (6), pp. 789-796.
- Saint-Joly, C., Desbois, S. e Lotti, J. P. (1999), "Determinant impact of waste collection and composition on AD performance: industrial results", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 300-307.
- Salgado, M. T. (2003), *Influência da variação da taxa de recirculação de percolado na digestão anaeróbia da fracção orgânica de resíduos sólidos urbanos*, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Salminen, E., Rintala, J., Ya. Lokshina L. e Vavilin, V .A. (1999), "Anaerobic batch degradation of solid poultry slaughterhouse waste", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 41-48.
- Sanders, W. T. M., Geerink, M., Zeeman, G. e Lettinga, G. (1999), "Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 25-32.
- Sanna, P., Camilli, M. e Degen, L. (1987), "Fixed Bed Anaerobic Reactors for the Biological Treatment of Liquid Wastes", in *Global Bioconversions*, vol. II, Wise, D. L. (ed.), CRC Press, Inc. Boca Raton, pp. 49-60.
- Sanphoti, N., Towprayoon, S., Chaiprasert, P. e Nopharatana, A. (2006), "The effects of leachate recirculation with supplemental water addition on methane production and waste decomposition in a simulated tropical landfill", in *Journal of Environmental Management*, 81, pp. 27-35.
- Sans, C. e Mata-Alvarez, J. (1995), "Volatile Fatty Acids Production by Mesophilic Fermentation of Mechanically-Sorted Urban Organic Wastes in a Plug-Flow Reactor", in *Bioresource Technology*, 51, pp.89-96.
- Santana, F. J.(1986), *Contribuição para o estudo da modelização de reactores de biomassa fixa (discos biológicos)*, Dissertação de Doutoramento, FCT-Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Santos, F. D. (2006), *Riscos e Desafios das Alterações Climáticas no Início do Século XXI*, VIII Curso de Verão da Ericeira, disponível em http://www.icea.pt/Actas/21_16h00m_Filipe%20D%20Santos.pdf.
- Sayeb, H., Capdeville, B., Roustan, R. e Roques, H. (1987), "Problemes de l'identification parametrique des modeles de croissance en traitement biologique", in *Environmental Technology Letters*, 8, pp. 307-316.
- Schieder, D., Schneider, R. e Bischof, F. (1999), "Thermal Hydrolysis (TDH) as a pretreatment Method for the Digestion of Organic Waste", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 169-174.
- Sharma, S. K., Mishra, I. M., Sharma, M. P. e Saini, J. S. (1988), "Effect of particle size on biogas generation from biomass residues", in *Biomass*, 17, pp. 251-263.
- Shelton, D. R. e Tiedje, I. M. (1984), "General Method for Determining Anaerobic Biodegradation Potential", in *Applied and Environmental Microbiology*, 47, pp. 115-150.

- Siegert, I. e Banks, C. (2005), "The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors", in *Process Biochemistry*, 40, pp. 3412-3418.
- Siegrist, H., Vogt, D., Garcia-Heras, J. L. e Gujer, W. (2002), "Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion", in *Environ. Sci. Technology*, 36, pp. 1113-1123.
- Siegrist, H., Renggli, D. e Gujer, W. (1993), "Mathematical modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 25-36.
- Silvey, P., Blackall, L., Nichols, P. e Pullammanappallil, R. (1999), "Microbial Ecology of the Leach-bed Anaerobic Digestion of Unsorted Municipal Solid Waste", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol. I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 17-24.
- Simkins, S. e Alexander, M. (1985), "Nonlinear estimation of the parameters of Monod Kinetics that best describe mineralization of several substrate concentration by dissimilar bacterial densities", in *Applied and Environmental Microbiology*, 50 (4), pp. 816-824.
- Simkins, S. e Alexander, M. (1984), "Models for mineralization kinetics with the variables of substrate concentration and population density", in *Applied and Environmental Microbiology*, 47 (6), pp. 1299-1306.
- Sonesson, U., Björklund, A., Carlsson, M. e Dalemo, M. (2000), "Environmental and economic analysis of management systems for biodegradable waste", in *Resour. Conserv. Recycling*, 28, pp. 29-53.
- Speece, R. E., Parkin, G. F. e Bhattacharya, S. K. (1986), "Modelling toxic response of anaerobic treatment", in *Wat. Sci. Tech.*, 12, pp. 27-39.
- Speece, R. E., Engelbrecht, R. S. e Aukamp, D. R. (1973), "Cell replication and biomass in the activated sludge process", in *Water Research*, 7, pp. 361-374.
- Stafford, D. A., Hawkes, D. L. e Horton, R. (1981), "Methane Production From Waste Organic Matter", CRC Press Inc, Boca Raton, p. 169.
- Stamatelatou, K., Lokshina, L. Vavilin, V. e Lyberatos, G. (2003) "Performance of a glucose fed periodic anaerobic baffled reactor under increasing organic loading conditions: 2. Model prediction" in *Bioresource Technology*, 88, pp. 137-142.
- Strigul, N., Dette, H. e Melas, V. B. (2007), *A practical guide for optimal designs of experiments in the Monod model*, disponível em <http://secure.b-on.pt>.
- Stronach, S. M. (1987), in *Anaerobic Treatment of Wastewaters in High Rate Bioreactors*, PhD thesis, London.
- Stroot, P. G., McMahon, K. D., Mackie, R. I. e Raskin, L. (2001), "Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions: I. Digester performance", in *Water Research*, 35 (7), pp. 1804-1816, disponível em <http://www.elsevier.com>.
- Szikriszt, G., Frostell, B., Norrman, J. e Bergström, R. (1988), "Pilot-scale anaerobic digestion of municipal solid waste after a novel pretreatment", in *5 International Symposium on Anaerobic Digestion*, Hall, E. R. e Hobson, P. N. (eds.), Pergamon Press, Oxford, pp. 375-382.
- Templeton, L. L. e Grady Jr. C. P. L. (1988), "Effect of culture history on the determination of biodegradation kinetics by batch and fed-batch techniques", in *Journal Water Pollution Control Federation*, 60 (5), pp. 651-658.
- Ten Brummeler, E. e Koster, I. W. (1990), "Enhancement of Dry Anaerobic Batch Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste by an Aerobic Pretreatment Step", in *Biological Wastes*, 31 (3), pp. 199-210.
- Toerien, D. F. (1967), "Direct Isolation Studies on the Aerobic and Facultative Anaerobic Bacterial Flora of Anaerobic Digesters Receiving Raw Sewage Sludge", in *Water Research*, 1, p. 55.
- Tritt, W. P. e Kang, H. (1991), "Ultimate biodegradability and decay rates of cow paunch manure under anaerobic conditions", in *Bioresources Technology*, 36, pp. 161-165.

- Trogisch, S. (1999), "Co-digestion of organic MSW and slurry from animal husbandry", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol. II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gráficas 92, S.A., Barcelona, 306-309.
- Turick, C. E., Peck, M. W., Chynoweth, D. P., Jerger, D. E., White, E. H., Zsuffa, L. e Kenney, W. A. (1991), "Methane fermentation of woody biomass", in *Bioresources Technology*, 37, pp. 141-147.
- Tursman, J. F. e Cork, D. J. (1989), "Influence of Sulfate-Reducing Bacteria on Anaerobic Digestion Technology", in *Biological Waste Treatment*, vol. 12, Mizrahi, A. (ed.), Alan R. Liss, Inc., New York, pp. 273-285.
- Uhlar Heffner, G. (2003), "Seattle studies anaerobic solutions for source-separated food residuals", in *BioCycle*, 44, pp. 39-42.
- Valcke, D. e Verstraete, W. (1983), "A Practical Method to Estimate the Acetolastic Methanogenic Biomass in Anaerobic Reactors", in *Journal Water Pollution Control Federation*, 55, pp. 1191-1195.
- Vallini, G., Cecchi, F., Pavan, P., Pera, A., Mata-Alvarez, J. e Bassetti, A. (1993), "Recovery and disposal of the organic fraction of municipal solid waste (MSW) by means of combined anaerobic and aerobic bio-treatments", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 121-132.
- Van den Berg, L., Lentz, C. P., Athey, R. J. e Rooke, E. A. (1974), "Assessment of Methanogenic Activity in Anaerobic Digestion Apparatus and Method", in *Biotechnology and Bioengineering*, 21, pp. 1459-1469.
- Van Haandel, A. C. e Lettinga, G. (1994), *Anaerobic Sewage Treatment – A Practical Guide for Regions with a Hot Climate*, John Wiley & Sons (ed.), Chichester.
- Vavilin, V. A. e Angelidaki, I. (2005), "Anaerobic Degradation of Solid Material: Importance of Initiation Centers for Methanogenesis, Mixing Intensity, and 2D Distributed Model", in *Biotechnology and Bioengineering*, 89 (1), pp. 113-122, disponível em <http://www.interscience.wiley.com>.
- Vavilin, V. A., Lokshina, L. Y. (1996), "Modeling of volatile fatty acids degradation kinetics and evaluation of microorganism activity", in *Bioresource Technology*, 57, pp. 69-80.
- Vavilin, V. A., Lokshina, L. Y., Flotats, X. e Angelidaki, I. (2007), "Anaerobic Digestion of Solid Material: Multidimensional Modeling of Continuous-Flow Reactor With Non-Uniform Influent Concentration Distributions", in *Biotechnology and Bioengineering*, 97 (2), pp. 354-366, disponível em <http://www.interscience.wiley.com>.
- Vavilin, V. A., Lokshina, L. Y., Jokela, J. P. Y. e Rintala, J. A. (2004), "Modeling solid waste decomposition", in *Bioresource Technology*, 94, pp. 69-81, disponível em <http://www.sciencedirect.com>.
- Vavilin, V. A., Rytov, S. V., Lokshina, L. Y., Pavlostathis, S. G. e Barlaz, M. A. (2003), "Distributed model of solid waste anaerobic digestion: Effects of leachate recirculation and pH adjustment", in *Biotechnology and Bioengineering*, 81 (1), pp. 66-73, disponível em <http://www.interscience.wiley.com>.
- Vavilin, V. A., Rytov, S. V., Ya Lokshina, L. e Rintala, J. A. (1999), "Description of Hydrolysis and acetoclastic methanogenesis as the rate-limiting steps during anaerobic conversion of solid waste into methane", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol. II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gráficas 92, S.A., Barcelona, 1-4.
- Vavilin, V. A., Shchelkanov, M. Y. e Rytov, S. V. (2002), "Effect of mass transfer on concentration wave propagation during anaerobic digestion of solid waste", in *Water Research*, 36, pp. 2405-2409, disponível em <http://www.elsevier.com>.
- Veeken, A. H. M. e Hamelers, B. V. M. (1999), "Effect of substrate-seed mixing and leachate recirculation on solid state digestion of biowaste", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol. I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gráficas 92, S.A., Barcelona, 250-257.

- Veeken, A., Kalyuzhnyi, S., Scharff, H. e Hamelers, B. (2000), "Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste", in *Journal of Environmental Engineering*, 126 (12), pp. 1076-1081, disponível <http://www.interscience.wiley.com>.
- Verdenne, F., Beline, F. e Bernet, N. (2005), "Evaluation of the methane production of livestock wastes: Ultimate productivity and organic matter characterisation", in *Proceedings IWA Conference on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, August 31- September 2, 2005, Copenhagen, vol. 2, pp. 23-28.
- Vermeulen, J., Huysmans, A., Crespo, M., Van Lierde, A., De Rycke, A. e Verstraete, W. (1993), "Processing of biowaste by anaerobic composting to plant growth substrates", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 109-120.
- Viéitez, E. R., Mosquera, J. e Ghosh, S. (1999), "Kinetics of Accelerated Solid-State Fermentation of Organic-Rich MSW", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 218-225.
- Vicente-Ferreira, L. M. (1997), *Avaliação do reactor anaeróbio de fluxo pistão para valorização energética de efluentes de suinicultura*, Dissertação de Mestrado, FCT - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Wang, Z. e Banks, C. J. (1999), "Effect of the temperature on the degradation of the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) using a single stage anaerobic process and a two stage anaerobic-aerobic system", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 85-88.
- Weiland, P.(1993), "One- and two-step anaerobic digestion of solid agroindustrial residues", in *Water Science & Technology*, vol. 27 (2), Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. e Pohland, F. G. (eds.), Pergamon Press, Oxford, 145-152.
- Weiland, P. (2000), "Anaerobic waste digestion in Germany – status and recent developments", in *Biodegradation*, 11, pp. 415-421.
- Wen, T. C., Cheng, S. S. e Lay, J. J. (1994), "A kinetic model of a recirculated upflow anaerobic sludge blanket treating phenolic wastewater", in *Water Environmental Research*, 66 (6), pp. 794-799.
- Wheatley, A. D., Johnson, K. A. e Winstanley, C. I. (1988), "The reliability of anaerobic digestion for the treatment of food processing effluents", in *5 International Symposium on Anaerobic Digestion*, Hall, E. R. e Hobson, P. N. (eds.), Pergamon Press, Oxford, pp. 135-146.
- Wujcik, W. J. e Jewell, W. J. (1980), "Dry anaerobic fermentation", in *Biotechnol Bioeng Symp*, 10, p. 43.
- Zatari, T .M., Alexiou, I. E., Bozinis, N. A. e Papadimitriou, E. K. (1999), "Steady-state performance and modelling of the vertical, sequential reactor treating the putrescible fraction of MSW", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.I, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 49-56.
- Zauner, E. (1989), "Anaerobic Digestion of Agroindustrial Solid Waste", in *Biological Waste Treatment*, vol.12, Mizrahi, A. (ed.), Alan R. Liss, Inc, New York, pp. 74-94.
- Zauner, E. e Küntzel, U. (1986), "Methane production from ensiled plant material", in *Biomass*. 10, p. 207.
- Zeeman, G., Palenzuela, A. R., Sanders, W., Miron, Y. e Lettinga, G. (1999), "Anaerobic hydrolysis and acidification of lipids, proteins and carbohydrates under methanogenic and acidogenic conditions", in *II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste*, vol.II, Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (eds.), Gràfiques 92, S.A., Barcelona, 21-24.
- Zehnder, A. J. B. (1978), "Ecology of Methane Formation", in *Water Pollution Microbiology*, Mitchell, R. (ed.), Vol. II, John Wiley and Sons, Inc., New York, pp. 349-376.
- Zehnder, A. J. B. (1988), *Biology of Anaerobic Microorganisms*, John Wiley & Sons, Inc. (ed.), New York.
- Zehnder, A. J. B. e Wuhrmann, K. (1977), "Physiology of a *Methanobacterium* Strain AZ", in *Arch. Microbiol.*, 111, pp. 199-205.
- Zehnder, A. J. B., Ingvorsen, K. e Marti, T. (1982), "Microbiology of Methane Bacteria", in *Anaerobic Digestion*, Hughes, D. E., et al., (eds.), Elsevier Biomedical Press, Amsterdam.

- Zeikus, J. G. (1979), "Anaerobic Digestion Processes", in *Anaerobic Digestion*, Stafford, D. A., et al (eds.), Applied Science Publishers LTD, London, pp. 61-87.
- Zhang, T. C. e Noike, T. (1994), "Influence of Retention Time on Reactor Performance and Bacterial Trophic Populations in Anaerobic Digestion Processes", in *Water Research*, 28, pp. 27-36.
- Zinder, S. H. (1984), "Microbiology of Anaerobic Conversion of Organic Wastes to Methane: Recent Developments", in *ASM News*, 50, pp. 294-298.

ANEXO I

Resultados Experimentais

ENSAIO 1.1		Reactor R1								
	CQO ini=	6,59	g CQO/L	SSVini=	19,45	g SSV/L				
	CQO fin=	0,68	g CQO/L	SSVfin=	12,95	g SSV/L				
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0	56,6	23,1	20,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	1400	15,9	47,6	36,5	222,5	665,9	511,6	222,5	665,9	511,6
3	760	14,0	59,8	26,1	106,6	454,8	198,6	329,1	1120,7	710,2
4	550	19,5	62,9	17,6	107,3	346,0	96,7	436,4	1466,7	806,9
7	50	39,5	52,1	8,4	19,7	26,0	4,2	456,1	1492,8	811,1
8	0	39,8	51,9	8,2	0,0	0,0	0,0	456,1	1492,8	811,1

ENSAIO 1.1		Reactor R2								
	CQO ini=	6,59	g CQO/L	SSVini=	19,45	g SSV/L				
	CQO fin=	0,91	g CQO/L	SSVfin=	15,80	g SSV/L				
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1250	30,8	21,2	48,0	385,2	264,7	600,1	385,2	264,7	600,1
2	2850	3,5	53,3	43,3	99,1	1518,1	1232,8	484,3	1782,7	1833,0
3	820	5,3	63,2	31,5	43,3	518,6	258,1	527,6	2301,3	2091,1
4	340	12,5	64,3	23,2	42,4	218,7	78,9	570,0	2520,0	2170,0
7	220	33,3	51,5	15,1	73,3	113,4	33,3	643,3	2633,4	2203,3
8	40	37,8	47,8	14,4	15,1	19,1	5,8	658,4	2652,5	2209,1

ENSAIO 1.1		Reactor R3								
	CQO ini=	6,59	g CQO/L	SSVini=	19,45	g SSV/L				
	CQO fin=	0,68	g CQO/L	SSVfin=	14,30	g SSV/L				
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	990	46,4	44,9	8,7	459,1	444,7	86,1	459,1	444,7	86,1
2	2610	11,3	48,7	40,0	296,0	1270,2	1043,8	755,2	1714,9	1129,9
3	1030	12,5	63,7	23,9	128,4	655,7	245,9	883,6	2370,6	1375,8
4	450	23,8	61,9	14,3	107,0	278,7	64,3	990,6	2649,3	1440,1
7	20	52,3	40,7	7,0	10,5	8,1	1,4	1001,1	2657,4	1441,5

ENSAIO 1.2			Reactor R1							
	CQO ini=	12,87	g CQO/L	SSVini=	23,55	g SSV/L				
	CQO fin=	0,89	g CQO/L	SSVfin=	15,00	g SSV/L				
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1200	37,4	27,0	35,5	449,3	324,1	426,6	449,3	324,1	426,6
2	5460	4,3	19,0	76,6	237,4	1038,1	4184,5	686,7	1362,2	4611,1
3	1450	4,8	50,5	44,7	69,4	732,6	648,0	756,1	2094,7	5259,1
4	1670	3,7	65,0	31,3	61,6	1085,0	523,4	817,8	3179,7	5782,5
7	2500	9,4	71,3	19,3	234,3	1782,9	482,8	1052,1	4962,6	6265,3
8	350	8,4	72,7	18,9	29,4	254,5	66,1	1081,5	5217,1	6331,4

ENSAIO 1.2			Reactor R2							
	CQO ini=	12,87	g CQO/L	SSVini=	23,55	g SSV/L				
	CQO fin=	1,12	g CQO/L	SSVfin=	15,95	g SSV/L				
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1150	21,9	19,7	58,4	252,1	226,5	671,4	252,1	226,5	671,4
2	4850	3,5	25,2	71,2	169,1	1221,9	3455,2	421,2	1448,4	4126,6
3	1860	2,8	62,9	34,3	52,3	1169,9	637,8	473,5	2618,3	4764,4
4	1650	4,0	69,8	26,2	65,9	1152,0	432,1	539,4	3770,3	5196,5
7	1460	31,8	56,4	11,9	463,7	822,9	173,4	1003,1	4593,2	5369,9
8	10	35,3	52,9	11,8	3,5	5,3	1,2	1006,7	4598,5	5371,1

ENSAIO 1.2			Reactor R3							
	CQO ini=	12,87	g CQO/L	SSVini=	23,55	g SSV/L				
	CQO fin=	0,89	g CQO/L	SSVfin=	16,30	g SSV/L				
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0	86,4	13,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0	68,8	10,7	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	0	60,0	31,8	8,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0	60,3	39,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7	0	64,9	35,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
8	0	69,7	30,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

ENSAIO 1.3		Reactor R1								
	CQO ini=	21,88	g CQO/L	SSVini=	25,85	g SSV/L				
	CQO fin=	11,29	g CQO/L	SSVfin=	21,95	g SSV/L				
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	3650	16,2	9,9	74,0	590,6	359,6	2699,8	590,6	359,6	2699,8
2	2350	21,6	7,3	71,1	506,7	171,7	1671,6	1097,4	531,3	4371,3

ENSAIO 1.3		Reactor R2								
	CQO ini=	21,88	g CQO/L	SSVini=	25,85	g SSV/L				
	CQO fin=	14,55	g CQO/L	SSVfin=	21,75	g SSV/L				
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	5030	4,5	5,4	90,1	228,7	271,4	4529,9	228,7	271,4	4529,9
2	1500	25,9	1,0	73,1	388,9	15,0	1096,0	617,6	286,5	5625,9
3	90	24,2	1,4	74,4	21,8	1,3	67,0	639,4	287,7	5692,9

ENSAIO 1.3		Reactor R3								
	CQO ini=	21,88	g CQO/L	SSVini=	25,85	g SSV/L				
	CQO fin=	12,60	g CQO/L	SSVfin=	17,15	g SSV/L				
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	4530	10,7	7,7	81,7	483,7	346,6	3699,7	483,7	346,6	3699,7
2	2000	61,3	1,4	37,3	1225,7	27,5	746,8	1709,4	374,1	4446,5
3	30	42,4	5,4	52,2	12,7	1,6	15,7	1722,1	375,7	4462,2
4	20	66,1	7,3	26,6	13,2	1,5	5,3	1735,3	377,2	4467,5

ENSAIO 1.4		Reactor R1								
	CQO ini=	10,82	g CQO/L			SSVini=	18,80	g SSV/L		
	CQO fin=	0,46	g CQO/L			SSVfin=	12,80	g SSV/L		
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	500	77,6	10,2	12,3	387,9	50,9	61,3	387,9	50,9	61,3
2	4800	9,8	12,0	78,2	468,5	577,1	3754,4	856,3	628,0	3815,7
5	2150	7,3	67,3	25,4	157,2	1447,0	545,8	1013,5	2075,0	4361,5
6	410	8,5	69,0	22,5	34,9	282,8	92,3	1048,4	2357,8	4453,8
7	310	11,0	70,0	19,0	34,1	217,1	58,9	1082,4	2574,9	4512,6
8	200	16,4	66,3	17,3	32,9	132,6	34,5	1115,3	2707,5	4547,2
9	110	16,1	69,0	14,9	17,7	75,9	16,4	1133,0	2783,4	4563,5
12	130	23,6	63,0	13,4	30,7	81,9	17,4	1163,8	2865,3	4580,9

ENSAIO 1.4		Reactor R2								
	CQO ini=	10,82	g CQO/L			SSVini=	18,8	g SSV/L		
	CQO fin=	0,70	g CQO/L			SSVfin=	13,70	g SSV/L		
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	700	67,4	16,0	16,6	472,0	112,1	115,9	472,0	112,1	115,9
2	4200	14,4	15,4	66,4	602,8	647,4	2789,5	1074,8	759,5	2905,4
5	2700	9,6	70,5	19,9	259,3	1903,5	537,2	1334,1	2663,0	3442,6
6	300	14,2	67,8	18,0	42,6	203,5	53,9	1376,7	2866,4	3496,5
7	20	23,0	61,2	15,8	4,6	12,2	3,2	1381,3	2878,7	3499,7
8	140	38,4	61,6	0,0	53,7	86,3	0,0	1435,0	2964,9	3499,7
9	100	24,8	60,5	14,7	24,8	60,5	14,7	1459,8	3025,4	3514,4
12	30	39,1	49,4	11,5	11,7	14,8	3,5	1471,5	3040,2	3517,9

ENSAIO 1.4		Reactor R3								
	CQO ini=	10,82	g CQO/L			SSVini=	18,8	g SSV/L		
	CQO fin=	0,93	g CQO/L			SSVfin=	13,70	g SSV/L		
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0	89,1	10,9	0,0	0,0	219,3	0,0	0,0	0,0	0,0
2	3100	40,8	7,1	53,3	1265,4	154,7	1651,5	1265,4	219,3	1651,5
5	400	61,3	38,7	0,0	245,3	0,0	0,0	1510,7	374,0	1651,5

ENSAIO 1.5**Reactor R1**

CQO ini= 6,43 g CQO/L SSVini= 17,00 g SSV/L
 CQO fin= 0,23 g CQO/L SSVfin= 11,05 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	500	38,3	21,2	40,5	191,6	106,0	202,4	191,6	106,0	202,4
2	2650	19,6	44,8	35,5	520,1	1188,0	941,9	711,7	1294,0	1144,3

ENSAIO 1.5**Reactor R2**

CQO ini= 6,43 g CQO/L SSVini= 17 g SSV/L
 CQO fin= 0,46 g CQO/L SSVfin= 9,85 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	2570	8,0	14,7	77,3	205,5	377,9	1986,6	205,5	377,9	1986,6
2	1900	5,6	51,6	42,8	105,7	980,7	813,6	311,2	1358,6	2800,2
3	650	12,0	57,9	30,1	78,1	376,3	195,6	389,3	1734,9	2995,8
4	150	19,0	60,9	20,1	28,5	91,3	30,2	417,9	1826,2	3025,9
7	70	38,4	49,2	12,3	26,9	34,5	8,6	444,8	1860,7	3034,6

ENSAIO 1.5**Reactor R3**

CQO ini= 6,43 g CQO/L SSVini= 17 g SSV/L
 CQO fin= 4,36 g CQO/L SSVfin= 8,80 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0	40,9	17,7	41,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	100	88,7	0,0	11,3	88,7	0,0	11,3	88,7	0,0	11,3
3	10	100,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	98,7	0,0	11,3

ENSAIO 1.6		Reactor R1								
	CQO ini=	5,23	g CQO/L	SSVini=	15,70	g SSV/L				
	CQO fin=	0,21	g CQO/L	SSVfin=	13,55	g SSV/L				
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1450	41,8	21,1	37,1	605,7	306,0	538,3	605,7	306,0	538,3
2	1950	15,8	46,5	37,7	308,4	907,2	734,4	914,1	1213,2	1272,7
3	270	14,4	54,7	30,9	38,9	147,8	83,3	953,0	1361,0	1356,1
4	80	23,4	57,0	19,6	18,7	45,6	15,7	971,7	1406,6	1371,8

ENSAIO 1.6		Reactor R2								
	CQO ini=	5,23	g CQO/L	SSVini=	15,7	g SSV/L				
	CQO fin=	0,42	g CQO/L	SSVfin=	13,60	g SSV/L				
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1400	8,0	25,3	66,7	112,2	353,8	934,0	112,2	353,8	934,0
2	650	27,6	49,3	23,2	179,5	320,6	151,1	291,7	674,4	1085,1

ENSAIO 1.6		Reactor R3								
	CQO ini=	5,23	g CQO/L	SSVini=	15,7	g SSV/L				
	CQO fin=	0,42	g CQO/L	SSVfin=	13,50	g SSV/L				
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1550	19,8	29,6	50,6	307,0	459,3	783,7	307,0	459,3	783,7
2	940	29,0	52,8	18,1	273,0	496,2	170,0	579,9	955,5	953,7

ENSAIO 1.7**Reactor R1**

CQO ini=	15,92	g CQO/L	SSVini=	23,15	g SSV/L
CQO fin=	1,17	g CQO/L	SSVfin=	14,55	g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	200	10,8	13,4	75,8	21,5	26,8	151,6	21,5	26,8	151,6
2	4600	12,6	34,7	52,7	578,4	1597,6	2424,1	599,9	1624,4	2575,7

ENSAIO 1.7**Reactor R2**

CQO ini=	15,92	g CQO/L	SSVini=	23,15	g SSV/L
CQO fin=	2,80	g CQO/L	SSVfin=	13,80	g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	2700	8,9	3,5	87,7	239,3	884,2	2366,9	239,3	884,2	2366,9
2	6750	5,1	31,7	63,1	345,1	1352,6	4262,0	584,4	2236,7	6628,9
3	500	3,9	56,2	39,9	19,3	281,1	199,5	603,7	2517,9	6828,4
4	50	15,3	59,4	25,3	7,6	29,7	12,7	611,4	2547,6	6841,1

ENSAIO 1.7**Reactor R3**

CQO ini=	15,92	g CQO/L	SSVini=	23,15	g SSV/L
CQO fin=	1,40	g CQO/L	SSVfin=	13,00	g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	900	9,7	8,1	82,1	87,5	646,5	739,2	87,5	646,5	739,2
2	3800	14,0	39,4	46,6	532,7	925,0	1769,0	620,2	1571,5	2508,2
3	100	11,6	59,3	29,1	11,6	59,3	29,1	631,8	1630,8	2537,3
4	100	23,9	59,4	16,7	23,9	59,4	16,7	655,7	1690,2	2554,0

ENSAIO 1.8**Reactor R1**

CQO ini= 12,38 g CQO/L SSVini= 19,05 g SSV/L
 CQO fin= 2,56 g CQO/L SSVfin= 15,20 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	2750	5,9	10,6	83,5	161,6	291,7	2296,7	161,6	291,7	2296,7
3	650	14,0	57,8	28,2	90,8	375,8	183,4	252,4	667,5	2480,1

ENSAIO 1.8**Reactor R2**

CQO ini= 12,38 g CQO/L SSVini= 19,05 g SSV/L
 CQO fin= 4,43 g CQO/L SSVfin= 13,60 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	4550	4,2	11,5	84,3	191,0	522,6	3836,4	191,0	522,6	3836,4
3	2800	5,2	64,7	29,6	146,0	1810,7	827,7	337,0	2333,4	4664,0

ENSAIO 1.8**Reactor R3**

CQO ini= 12,38 g CQO/L SSVini= 19,05 g SSV/L
 CQO fin= 4,19 g CQO/L SSVfin= 13,55 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0	72,3	4,1	23,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	0	59,7	40,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

ENSAIO 1.9**Reactor R1**

CQO ini= 12,38 g CQO/L SSVini= 19,05 g SSV/L
 CQO fin= 3,01 g CQO/L SSVfin= 13,85 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1800	14,2	10,1	75,7	256,1	181,8	1362,1	256,1	181,8	1362,1
3	0	17,4	59,4	23,2	0,0	0,0	0,0	256,1	181,8	1362,1

ENSAIO 1.9**Reactor R2**

CQO ini= 12,38 g CQO/L SSVini= 19,05 g SSV/L
 CQO fin= 3,48 g CQO/L SSVfin= 13,55 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	4400	5,2	12,1	82,7	230,5	530,4	3639,2	230,5	530,4	3639,2
3	150	20,7	59,7	19,6	31,0	89,6	29,3	261,5	620,0	3668,5

ENSAIO 1.9**Reactor R3**

CQO ini= 12,38 g CQO/L SSVini= 19,05 g SSV/L
 CQO fin= 3,48 g CQO/L SSVfin= 11,05 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	200	15,9	14,0	70,1	31,9	27,9	140,2	31,9	27,9	140,2
3	0	14,1	64,2	21,7	0,0	0,0	0,0	31,9	27,9	140,2

ENSAIO 2.1**Reactor R1**

CQO ini= 1,95 g CQO/L SSVini= 6,33 g SSV/L
 CQO fin= 0,24 g CQO/L SSVfin= 4,73 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	250	91,0	0,0	9,0	227,5	0,0	22,5	227,5	0,0	22,5
2	300	77,1	1,9	20,9	231,4	5,8	62,8	458,9	5,8	85,3
4	400	73,4	4,5	22,2	293,5	17,8	88,7	752,3	23,7	174,0
5	0	74,0	4,7	21,3	0,0	0,0	0,0	752,3	23,7	174,0
6	0	72,2	6,9	20,8	0,0	0,0	0,0	752,3	23,7	174,0
7	0	64,8	10,6	24,7	0,0	0,0	0,0	752,3	23,7	174,0
8	35	69,0	11,0	20,0	24,2	3,8	7,0	776,5	27,5	181,0
9	0	66,5	14,7	18,8	0,0	0,0	0,0	776,5	27,5	181,0
12	0	56,9	27,7	15,4	0,0	0,0	0,0	776,5	27,5	181,0
13	15	53,2	31,6	15,2	8,0	4,7	2,3	784,5	32,3	183,3
14	110	47,1	37,7	15,2	51,8	41,5	16,7	836,3	73,7	200,0
15	140	45,2	41,8	13,0	63,3	58,5	18,2	899,6	132,2	218,2
16	110	41,4	47,1	11,6	45,5	51,8	12,7	945,1	184,0	230,9
17	120	39,7	49,9	10,4	47,6	59,9	12,5	992,6	244,0	243,4
19	0	33,3	56,4	10,3	0,0	0,0	0,0	992,6	244,0	243,4
20	10	37,3	54,5	8,2	3,7	5,4	0,8	996,4	249,4	244,2

ENSAIO 2.1**Reactor R2**

CQO ini= 1,95 g CQO/L SSVini= 6,325 g SSV/L
 CQO fin= 0,76 g CQO/L SSVfin= 5,15 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	250	100,0	0,0	0,0	250,0	0,0	0,0	250,0	0,0	0,0
2	300	76,5	1,7	21,1	229,4	5,1	63,4	479,4	5,1	63,4
4	200	70,7	5,3	24,0	141,4	10,5	48,1	620,8	15,6	111,5
5	0	73,3	5,0	21,7	0,0	0,0	0,0	620,8	15,6	111,5
6	0	70,4	6,8	22,8	0,0	0,0	0,0	620,8	15,6	111,5
7	0	68,0	9,2	22,8	0,0	0,0	0,0	620,8	15,6	111,5
8	30	68,9	10,8	20,3	20,7	3,3	6,1	641,5	18,8	117,6
9	0	65,2	14,8	20,0	0,0	0,0	0,0	641,5	18,8	117,6
12	30	53,6	28,9	17,5	16,1	8,7	5,2	657,5	27,5	122,8
13	90	48,8	33,8	17,3	43,9	30,4	15,6	701,5	57,9	138,5
14	80	53,5	33,3	13,2	42,8	26,6	10,5	744,3	84,6	149,0
15	50	53,4	34,6	12,1	26,7	17,3	6,0	771,0	101,9	155,0

ENSAIO 2.1**Reactor R3**

CQO ini= 1,95 g CQO/L SSVini= 6,325 g SSV/L
 CQO fin= 1,31 g CQO/L SSVfin= 6,95 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	250	100,0	0,0	0,0	250,0	0,0	0,0	250,0	0,0	0,0
2	350	95,4	4,6	0,0	333,7	16,3	0,0	583,7	16,3	0,0
4	310	93,5	0,6	5,9	289,7	1,9	18,4	873,4	18,2	18,4
5	0	93,4	1,0	5,6	0,0	0,0	0,0	873,4	18,2	18,4
6	80	91,7	0,6	7,8	73,3	0,5	6,2	946,8	18,6	24,6
7	10	85,1	2,9	12,4	8,5	0,3	1,2	955,3	18,9	25,8
8	20	91,7	1,7	6,6	18,3	0,3	1,3	973,6	19,2	27,2
9	0	91,6	2,2	6,2	0,0	0,0	0,0	973,6	19,2	27,2
12	0	97,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	973,6	19,2	27,2
13	0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	973,6	19,2	27,2
14	30	98,5	1,5	0,0	29,5	0,5	0,0	1003,2	19,7	27,2
15	30	96,9	3,1	0,0	29,1	0,9	0,0	1032,2	20,6	27,2
16	10	94,0	6,0	0,0	9,4	0,6	0,0	1041,6	21,2	27,2
17	60	91,2	8,8	0,0	54,7	5,3	0,0	1096,4	26,5	27,2
19	10	90,5	9,5	0,0	9,1	0,9	0,0	1105,4	27,4	27,2

ENSAIO 2.3		Reactor R1								
CQO ini= 9,18		g CQO/L			SSVini= 37,65		g SSV/L			
CQO fin= 3,20		g CQO/L			SSVfin= 28,90		g SSV/L			
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1000	43,6	7,4	49,0	436,0	73,8	490,2	436,0	73,8	490,2
2	850	23,3	15,8	60,9	197,7	134,5	517,8	633,6	208,3	1008,0
3	300	28,0	19,5	52,5	84,1	58,5	157,4	717,7	266,8	1165,5
4	60	24,4	24,3	51,2	14,7	14,6	30,7	732,4	281,4	1196,2
5	120	25,0	26,5	48,4	30,0	31,8	58,1	762,4	313,2	1254,4
7	300	16,2	39,8	44,0	48,6	119,3	132,1	811,0	432,5	1386,5
8	130	17,7	43,4	38,9	23,0	56,4	50,6	834,0	488,9	1437,1
9	170	19,8	44,6	35,6	33,6	75,8	60,5	867,7	564,7	1497,6
10	100	21,7	45,7	32,6	21,7	45,7	32,6	889,4	610,4	1530,2
13	920	17,2	53,0	29,7	158,5	487,9	273,6	1047,9	1098,3	1803,8
14	80	19,6	50,5	29,9	15,7	40,4	23,9	1063,6	1138,7	1827,8
15	50	23,4	52,9	23,8	11,7	26,4	11,9	1075,2	1165,1	1839,6
17	440	10,5	58,4	31,1	46,1	257,0	137,0	1121,3	1422,1	1976,6
18	380	16,1	59,1	24,9	61,0	224,5	94,5	1182,3	1646,6	2071,1
21	530	13,2	67,5	19,3	69,8	357,9	102,3	1252,1	2004,5	2173,4
22	20	19,0	66,2	14,8	3,8	13,2	3,0	1255,9	2017,7	2176,3
23	0	18,5	66,9	14,6	0,0	0,0	0,0	1255,9	2017,7	2176,3
24	100	16,8	66,9	16,2	16,8	66,9	16,2	1272,7	2084,7	2192,6
25	200	13,0	68,7	16,4	26,0	137,4	32,8	1298,7	2222,0	2225,4
28	410	15,6	72,6	11,8	64,0	297,5	48,5	1362,7	2519,6	2273,9
29	10	19,6	70,4	10,0	2,0	7,0	1,0	1364,6	2526,6	2274,9

ENSAIO 2.3		Reactor R2								
CQO ini= 9,18		g CQO/L			SSVini= 37,65		g SSV/L			
CQO fin= 2,74		g CQO/L			SSVfin= 24,95		g SSV/L			
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1000	35,0	10,6	54,4	350,2	105,7	544,2	350,2	105,7	544,2
2	500	13,8	19,0	68,9	68,9	95,2	344,4	419,1	200,9	888,6
3	120	27,4	22,7	49,9	32,9	27,3	59,8	452,0	228,1	948,4
4	50	27,0	25,3	47,7	13,5	12,6	23,9	465,5	240,7	972,3
5	110	24,4	29,0	46,6	26,8	32,0	51,2	492,4	272,7	1023,5
7	100	28,4	33,1	38,6	28,4	33,1	38,6	520,7	305,8	1062,0
8	25	19,6	38,9	41,5	4,9	9,7	10,4	525,6	315,5	1072,4
9	90	23,5	38,4	38,1	21,1	34,6	34,3	546,8	350,1	1106,7
10	0	29,5	34,1	36,4	0,0	0,0	0,0	546,8	350,1	1106,7
13	0	28,2	45,1	26,8	0,0	0,0	0,0	546,8	350,1	1106,7
14	0	42,5	40,0	17,5	0,0	0,0	0,0	546,8	350,1	1106,7
15	0	47,0	37,3	15,7	0,0	0,0	0,0	546,8	350,1	1106,7
17	0	37,6	43,8	18,6	0,0	0,0	0,0	546,8	350,1	1106,7
18	120	23,5	54,9	21,7	28,2	65,9	26,0	574,9	415,9	1132,7
21	70	36,1	52,0	12,0	25,3	36,4	8,4	600,2	452,3	1141,0
22	0	39,6	49,1	11,3	0,0	0,0	0,0	600,2	452,3	1141,0
23	0	40,5	48,4	11,0	0,0	0,0	0,0	600,2	452,3	1141,0
24	0	59,8	34,3	5,9	0,0	0,0	0,0	600,2	452,3	1141,0
25	0	41,3	55,4	13,5	0,0	0,0	0,0	600,2	452,3	1141,0
28	150	24,1	63,1	12,8	36,1	94,7	19,2	636,3	547,0	1160,3
29	170	17,0	69,6	13,3	29,0	118,4	22,7	665,3	665,4	1182,9
30	130	17,8	82,2	0,0	23,1	106,9	0,0	688,4	772,2	1182,9
31	10	41,0	59,0	0,0	4,1	5,9	0,0	692,5	778,1	1182,9

ENSAIO 2.3		Reactor R3								
CQO ini= 9,18		g CQO/L			SSVini= 37,65		g SSV/L			
CQO fin= 6,17		g CQO/L			SSVfin= 28,45		g SSV/L			
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)

0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	20	90,5	0,4	9,1	18,1	0,1	1,8	18,1	0,1	1,8
2	20	78,2	7,8	15,7	15,6	1,6	3,1	33,7	1,7	5,0

ENSAIO 2.4**Reactor R1**

CQO ini=	12,18	g CQO/L	SSVini=	29,08	g SSV/L
CQO fin=	11,28	g CQO/L	SSVfin=	34,45	g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1150	56,1	2,5	41,4	644,6	29,2	476,2	644,6	29,2	476,2
2	300	45,5	6,7	47,7	136,6	20,2	143,2	781,2	49,5	619,3
3	100	64,9	8,4	26,7	64,9	8,4	26,7	846,0	57,9	646,1

ENSAIO 2.4**Reactor R2**

CQO ini=	12,18	g CQO/L	SSVini=	29,075	g SSV/L
CQO fin=	11,28	g CQO/L	SSVfin=	26,10	g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1250	35,6	4,0	60,4	444,8	50,1	755,1	444,8	50,1	755,1
2	410	19,6	9,9	70,5	80,6	40,6	288,9	525,3	90,7	1044,0
3	110	46,3	9,1	44,6	50,9	10,0	49,0	576,3	100,8	1093,0
6	100	36,3	15,9	47,8	36,3	15,9	47,8	612,6	116,7	1140,8
7	50	45,7	9,2	45,1	22,8	4,6	22,6	635,4	121,3	1163,3
8	0	50,1	14,1	35,8	0,0	0,0	0,0	635,4	121,3	1163,3
10	0	71,3	2,7	26,0	0,0	0,0	0,0	635,4	121,3	1163,3
11	0	69,1	6,3	24,6	0,0	0,0	0,0	635,4	121,3	1163,3
14	0	76,7	4,7	18,6	0,0	0,0	0,0	635,4	121,3	1163,3
15	0	76,1	6,1	17,8	0,0	0,0	0,0	635,4	121,3	1163,3
16	0	75,4	7,3	17,3	0,0	0,0	0,0	635,4	121,3	1163,3
17	0	70,6	10,2	19,1	0,0	0,0	0,0	635,4	121,3	1163,3
18	0	70,3	12,5	17,2	0,0	0,0	0,0	635,4	121,3	1163,3
21	30	47,5	30,9	21,6	14,2	9,3	6,5	649,6	130,6	1169,8
22	60	43,6	36,8	19,6	26,1	22,1	11,8	675,8	152,6	1181,6
23	100	35,9	45,1	19,0	35,9	45,1	19,0	711,6	197,8	1200,6
24	110	32,2	50,2	17,6	35,4	55,2	19,4	747,1	253,0	1219,9

ENSAIO 2.4**Reactor R3**

CQO ini=	12,18	g CQO/L	SSVini=	29,075	g SSV/L
CQO fin=	14,16	g CQO/L	SSVfin=	33,15	g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1050	54,1	4,1	41,8	568,1	43,1	438,8	568,1	43,1	438,8
2	400	45,1	8,6	46,3	180,3	34,5	185,1	748,5	77,6	623,9
3	150	64,0	7,7	28,3	96,1	11,6	42,4	844,5	89,2	666,3
6	0	71,4	6,5	22,1	0,0	0,0	0,0	844,5	89,2	666,3
7	50	77,8	3,5	18,7	38,9	1,8	9,3	883,4	90,9	675,6
8	30	74,7	6,7	18,6	22,4	2,0	5,6	905,8	92,9	681,2

ENSAIO 2.5**Reactor R1**

CQO ini= 2,58 g CQO/L SSVini= 15,20 g SSV/L
 CQO fin= 0,70 g CQO/L SSVfin= 8,15 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0	86,0	9,9	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0	49,5	34,0	16,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	0	41,4	40,3	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7	0	42,6	47,7	9,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9	0	71,1	28,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

ENSAIO 2.5**Reactor R2**

CQO ini= 2,58 g CQO/L SSVini= 15,2 g SSV/L
 CQO fin= 0,70 g CQO/L SSVfin= 10,70 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	530	66,1	20,9	13,0	350,2	110,8	69,0	350,2	110,8	69,0
2	750	27,2	43,4	29,4	204,2	325,2	220,6	554,4	436,0	289,6
3	350	21,9	50,5	27,5	76,8	176,8	96,4	631,2	612,8	386,0
7	70	41,3	41,7	17,0	28,9	29,2	11,9	660,1	642,0	397,9

ENSAIO 2.5**Reactor R3**

CQO ini= 2,58 g CQO/L SSVini= 15,2 g SSV/L
 CQO fin= 0,70 g CQO/L SSVfin= 10,70 g SSV/L

Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	460	88,0	12,0	0,0	404,9	55,1	0,0	404,9	55,1	0,0
2	640	54,6	31,8	13,6	349,5	203,3	87,2	754,4	258,4	87,2
3	380	38,2	44,9	17,0	145,1	170,5	64,5	899,4	428,9	151,7
7	350	53,3	38,9	7,7	186,7	136,2	27,1	1086,1	565,1	178,8

ENSAIO 2.6		Reactor R1								
CQO ini= 12,48		g CQO/L			SSVini= 18,25		g SSV/L			
CQO fin= 16,23		g CQO/L			SSVfin= 18,75		g SSV/L			
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1270	38,6	2,8	58,6	490,3	35,0	744,7	490,3	35,0	744,7
2	260	37,5	1,1	61,5	97,4	2,8	159,8	587,7	37,8	904,5
3	170	22,2	3,3	74,5	37,7	5,6	126,7	625,4	43,4	1031,2
7	50	39,3	21,0	39,6	19,7	10,5	19,8	645,1	53,9	1051,0

ENSAIO 2.6		Reactor R2								
CQO ini= 12,48		g CQO/L			SSVini= 18,25		g SSV/L			
CQO fin= 17,83		g CQO/L			SSVfin= 19,40		g SSV/L			
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1300	21,7	2,7	75,6	282,4	35,3	982,3	282,4	35,3	982,3
2	50	30,5	3,2	66,6	15,2	1,6	33,3	297,6	36,9	1015,6

ENSAIO 2.6		Reactor R3								
CQO ini= 12,48		g CQO/L			SSVini= 18,25		g SSV/L			
CQO fin= 15,77		g CQO/L			SSVfin= 23,70		g SSV/L			
Tempo (dias)	Gás (ml)	N ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	N ₂ (ml)	CH ₄ (ml)	CO ₂ (ml)	N ₂ Acum. (ml)	CH ₄ Acum. (ml)	CO ₂ Acum. (ml)
0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	0	87,2	0,0	12,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0	86,7	0,0	14,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3	0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7	0	88,7	1,2	10,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

ANEXO II

Produção Global de Resíduos da UE a 27 Membros

PAÍS	ANO	QUANTIDADE
		(1000 t)
BÉLGICA	2002	36367
BULGÁRIA	2003	88855
REPÚBLICA CHECA	2003	28362
DINAMARCA	2003	12835
ALEMANHA	2002	381262
ESTÓNIA	2003	18397
IRLANDA ^(e)	1998	58410
GRÉCIA ^(e)	1996	33130
ESPANHA		*
FRANÇA	1999	128612
ITÁLIA	2001	118697
CHIPRE		*
LETÓNIA	2003	1283
LITUÂNIA		*
LUXEMBURGO	1999	6934
HUNGRIA ^(e)	1998	79980
MALTA	2003	2101
HOLANDA ^(e)	1998	39214
ÁUSTRIA	1999	48600
POLÓNIA	2003	130476
PORTUGAL	2003	4701
ROMÉLIA	2002	381841
ESLOVÉNIA	2002	4855
ESLOVÁQUIA	2002	13693
FILÂNDIA	2002	63005
SUÉCIA	2002	77300
INGLATERRA ^(e)	1998	424704
	totais	2183614

^(e) valor estimado

* valor indisponível

Fonte: Eurostat (2007)

ANEXO III**Instalações e Tecnologias de Digestão Anaeróbia****Instalações de Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos**

ÁUSTRIA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Bergheim-Siggerwiesen	RSU	Dranco	20000	1993
Böheimkirchen	Bioresíduo, Agricultura	Arge Biogas	5000	1996
Eferding	OIW	Entec	7500	1984
Feldbach	RSU	AAT	11000	1998
Frastanz	ROI	Entec	17000	1985
Graz	RSU	Dranco		1990
Hirsdorf	Agricultura, Bioresíduo, ROI	Entec		1994
Hollabrunn	ROI	Entec	11000	1983
Kainsdorf	Bioresíduo, Agricultura, ROI	Entec	14000	1995
Koblach	RSU	AAT	15000	1993
Leesternau	Bioresíduo	Kompogas	8000	1997
Lustenau	Bioresíduo	Kompogas	10000	1996
Mayerhofen	Bioresíduo, Agricultura	Arge Biogas	2500	1997
Roppen	Bioresíduo	Kompogas	10000	2001
Salzburg	ROI, Biosólido	AAT	160000	1999
Wels	Bioresíduo	LINDE	15000	1996
Westerwesede	Agricultura, ROI	Entec	5000	1986

BÉLGICA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Brecht	Bioresíduo	Dranco	20000	1992
Brecht	Bioresíduo	Dranco	50000	2000
Gent	RSU	AAT	182000	1999
Mons	FORSU	Valorga	58700	2001

DINAMARCA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Århus	Bioresíduo, Agricultura, ROI	C. G. Jensen	125000	1995
Blaabjerg	Agricultura, ROI	BWSC/Bioscan	113000	1996
Blåhøj	Agricultura, ROI	NIRAS	30000	1997
Davinde	Agricultura, ROI	Krüger	10000	1988
Fangel	Agricultura, ROI	Krüger	53000	1989
Filskov	Agricultura, ROI	NIRAS	27000	1995
Grindsted	Bioresíduo, Biosólido	Krüger	40000	1997
Hashøj	Agricultura, ROI	Krüger	53000	1994
Hodsager	Agricultura, ROI	NIRAS	17500	1993
Lemvig	Agricultura, ROI	BWSC	144000	1992
Lintrup	Agricultura, ROI	Krüger/Bioscan	190000	1990
Nysted	Bioresíduo, Agricultura, ROI	Krüger	100000	1998
Revninge	Agricultura, ROI	Bioscan	15300	1989
Ribe	Agricultura, ROI	Krüger	147000	1990
Sinding	Bioresíduo, Agricultura, ROI	Herning Municipal	45000	1988
Snertinge	Agricultura, ROI	NIRAS	43000	1996
Studsgård	Bioresíduo, Agricultura, ROI	Herning Municipal	130000	1996
Thorsø	Agricultura, ROI	BWSC	110000	1994
Vaarst-Fjellerad	Bioresíduo, Agricultura, ROI	NIRAS	55000	1997
Vegger	Bioresíduo, Agricultura, ROI	Jysk Biogas	19000	1986
Vester Hjermitlev	Agricultura, ROI	Krüger	17000	1984

BÉLGICA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Brecht	Bioresíduo	Dranco	20000	1992
Brecht	Bioresíduo	Dranco	50000	2000
Gent	RSU	AAT	182000	1999
Mons	FORSU	Valorga	58700	2001

ALEMANHA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Alzey-Worms	Bioresíduo	Kompogas	24000	2000
Baden-Baden	Bioresíduo-Biosólido	BTA	5000	1993
Bassum	RSU, Efluentes domésticos	Dranco	13500	1997
Behringen	Agricultura, ROI	LINDE	23000	1996
Bottrop	Bioresíduo	Wabio	6500	1995
Braunschweig	Bioresíduo	Kompogas	20000	1997
Buchen	RSU	ISKA	20000	2001
Dietrichsdorf-Volkenschwand	Bioresíduo, ROI	BTA	17000	1995
Ellert	Bioresíduo	Entec	5000	1997
Engelskirchen	Bioresíduo	Valorga	35000	1998
Erkheim	Bioresíduo, ROI	BTA	11000	1997
Finsterwald	Bioresíduo, Agricultura	Schwarting UHDE	90000	1995
Frankfurt	Bioresíduo	Kompogas	15000	2000
Freiburg	Bioresíduo	Valorga	36000	1999
Fürstenwalde	Bioresíduo, ROI	LINDE	85000	1998
Ganderkesee	Bioresíduo	ANM	3000	1995
Gröden-Schraden	Agricultura, ROI	Haase	110000	1995
Groß Mühligen	Bioresíduo, Agricultura, ROI	DSD	42000	1996
Groß Pankow	Agricultura, ROI	Alusteel/NNR	7700	1994
Heppenheim	Bioresíduos, ROI	LINDE	33000	1999
Herten	Bioresíduos	IMK	18000	1998
Himmelkron	Agricultura, ROI	AAT	2800	1995
Hirschfelde	ROI	AAT	3600	1997
Kahlenburg	RSU	Wehrle/Biopercolat	20000	2001
Karlsruhe	Bioresíduos	BTA	8000	1996
Kaufbeuren	Bioresíduos, ROI	BTA	2500	1992
Kempten	Bioresíduos	Kompogas	10000	1995
Kirchstockach	Bioresíduos	BTA	25000	1997
Lemgo	Bioresíduos, ROI	LINDE	38000	2000
Michaelisdonn	Agricultura, ROI	Krüger	35000	1995
München	Biosólido, ROI	Schwarting UHDE	86400	1987
München/Eitting	Bioresíduo	Kompogas	24000	1997
Münster	Bioresíduo	BTA/Roediger	20000	1997
Neukirchen	Agricultura, Bioresíduo	AAT	55000	1998
Nordhausen	Bioresíduo	Haase	16000	1999
Oldenburg	Agricultura, ROI	Krüger	20000	1992
Pastitz/Rügen	Agricultura, ROI	Bioplan	100000	1997
Passau		Kompogas	13000	2004
Radeberg	Biosólido, Bioresíduo, ROI	LINDE	56000	1999
Regensburg	Bioresíduo	TBW/Biocomp	13000	1996
Roding	Bioresíduo	AAT	7000	1996
Sagard/Island Rügen	Bioresíduo, Agricultura, ROI	LINDE	48000	1996
Schwabach	Bioresíduo	BTA/ATU	12000	1996
Schwanebeck	Bioresíduo, Agricultura	Haase	50000	1999
Simmern	Bioresíduo	Kompogas	10000	1997
Wadern-Lockweiler	Bioresíduo, ROI	BTA	20000	1998
Wiessenfels	Bioresíduo	Kompogas	12500	2003
Wittmund	Agricultura, ROI	Krüger	120000	1996
Zobes	Bioresíduo, Agricultura, ROI	DSD	20000	1986

FILÂNDIA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Vaasa	RSU	Waasa/Wabio	15000	1994

FRANÇA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Amiens	RSU	Valorga	85000	1988
Varenes-Jarcy	FORSU	Valorga	100000	2003

INDONÉSIA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Bogor	ROI	Dranco		1986

ITÁLIA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Bassano	Bioresíduo	Valorga	52400	2004
Bastia/Brettona	Agrícola, Roi	RPA	300000	1982
Bellaria	RSU	Ionics Itabia	4000	1988
Marsciano	Agricultura, ROI	SPI	300000	1988
Rome	Mistura Resíduos	Dranco	40000	2002
Thiene	Agricultura, ROI	KIKlos	60000	1990

JAPÃO	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Kagoshima	Bioresíduo, Agricultura	Dranco		1998
Kioto		Kompogas	1000	1999
Kioto		Kompogas	20000	2004

HOLANDA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Breda	Bioresíduo	Paques	10000	1992
Breda	ROI	Paques	25000	1987
Groningen	Bioresíduo	CiTec	85000	1999
Lelystad	Bioresíduo	Heidemij, Biocel	35000	1997
Tilburg	Bioresíduo	Valorga	52000	1994

ESPAÑA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Alicante	Mistura Resíduos	Dranco	30000	2002
Barcelona	Bioresíduo	Valorga	120000	2003
La Coruña	ROI	AAT	34000	1993
Cadiz	Bioresíduo	Valorga	115000	2004
Rioja		Kompogas	75000	2005

SUÉCIA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Borås	FORSU	YIT-VMT	9000	1995
Helsingborg	Agricultura, ROI	NSR	20000	1996
Kalmar	Agricultura, ROI	VBB Viak/Lackeby	25000	1998
Kil	FORSU	CiTec	3000	1998
Kristianstad	FORSU, Agricultura, ROI	Krüger	73000	1997
Laholm	Agricultura, ROI	Krüger	37000	1992
Linköping	Agricultura, ROI	Purac	105000	1997
Uppsala	FORSU, Agricultura, ROI	YIT-VMT/Läckeby	30000	1997
Vanersborg	FORSU	YIT-VMT	20000	2000

SUISSA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Aarberg	Bioresíduo	Dranco	11000	1997
Baar	Bioresíduo	LINDE	6000	1994
Bacenbülach	Bioresíduo	Kompogas	10000	1994
Bacenbülach	Bioresíduo	Kompogas	4000	2003
Dietikon	Bioresíduo	Kompogas	10000	2005
Frauenfeld	Bioresíduo, ROI	rom-OPUR	15000	1999
Geneva	Bioresíduo	Valorga	10000	2000
Jona	Bioresíduo	Kompogas	5000	2004
Lenzburg	Bioresíduo	Kompogas	5000	2004
Muhen	Agricultura, ROI	LINDE	5000	1986
Niederuzwil	Bioresíduo	Kompogas	13000	1997
Oetwil am See	Bioresíduo	Kompogas	10000	2001
Otelfingen	Bioresíduo	Kompogas	12000	1996
Rümlang	Bioresíduo	Kompogas	8500	1992
Samstegern	Bioresíduo	Kompogas	10000	1995
Villeneuve	Bioresíduo	Dranco	10000	1999
Volketswil	Bioresíduo	Kompogas	10000	2000
Vuiteboeuf	Agricultura, ROI	LINDE	6900	1986
Wädenswil	ROI	Entec	5000	1997

UCRÂNIA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Zaporozhstol	Agricultura, ROI	Krüger	12000	1992

INGLATERRA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Leicester	Mistura Resíduos	Hese	60000	2005

EUA	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Greenboro, NC	Bioresíduo	DEES	30000	2000
Moorfield, WV	Bioresíduo, Agricultura, Biosólido	Enviro-Control	3000	1996
Princeton, NC	Agricultura, ROI	DEES	3500	1999

CANADÁ	SUBSTRATO	SISTEMA	CAPACIDADE (t/ANO)	ANO
Newmarket, ON	Bioresíduo, ROI	BTA	150000	2000

Fonte: Feasibility Study Concerning Anaerobic Digestion in Northern Ireland (s. d.).

Tecnologias de Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos e Respectiva Capacidade Instalada

Tecnologia/Consórcio	Nº instalações	Capacidade Instalada (t/ano)	% da capacidade total instalada
AAT	10	470400	8,00
Alusteel/NNR	1	7700	0,13
ANM	1	3000	0,05
Arge Biogas	2	7500	0,13
Bioplan	1	100000	1,70
Bioscan	1	15300	0,26
BTA	8	238500	4,06
BTA/ATU	1	12000	0,20
BTA/Roediger	1	20000	0,34
BWSC	2	254000	4,32
BWSC/Bioscan	1	113000	1,92
C. G. Jensen	1	125000	2,13
CiTec	2	88000	1,50
DEES	2	33500	0,57
Dranco*	13	194500	3,31
DSD	2	62000	1,05
Entec**	8	64500	1,10
Enviro-Control	1	3000	0,05
Haase	3	176000	2,99
Heidemij, Biocel	1	35000	0,60
Herning Municipal	2	175000	2,98
Hese	1	60000	1,02
IMK	1	18000	0,31
Ionics Italbica	1	4000	0,07
ISKA	1	20000	0,34
Jysk Biogas	1	19000	0,32
KIKlos	1	60000	1,02
Kompogas	25	350000	5,95
Krüger	13	717000	12,20
Krüger/Bioscan	1	190000	3,23
LINDE	10	315900	5,37
NIRAS	5	172500	2,93
NSR	1	20000	0,34
Paques	2	35000	0,60
Purac	1	105000	1,79
rom-OPUR	1	15000	0,26
RPA	1	300000	5,10
Schwarting UHDE	2	176400	3,00
SPI	1	300000	5,10
TBW/Biocomp	1	13000	0,22
Valorga	11	664100	11,30
VBB Viak/Lackeby	1	25000	0,43
Waasa/Wabio	1	15000	0,26
Wabio	1	6500	0,11
Wehrle/Biopercolat	1	20000	0,34
YIT-VMT	2	29000	0,49
YIT-VMT/Läckeby	1	30000	0,51

Fonte: Adaptado de Feasibility Study Concerning Anaerobic Digestion in Northern Ireland (s. d.).