AURÉLIO PESSÔA PICANÇO

**INFLUÊNCIA DA RECIRCULAÇÃO DE PERCOLADO EM
SISTEMAS DE BATELADA DE UMA FASE E HÍBRIDO
NA DIGESTÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA DE RESÍDUOS
SÓLIDOS URBANOS.**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Civil – Área: Hidráulica e Saneamento.

ORIENTADOR: Professor Titular JURANDYR POVINELLI

São Carlos
2004

Às três mulheres da minha vida: minha mãe, minha irmã e a quase mãe/irmã Judith.

Ao meu irmão Haroldo Picanço, com minha admiração e por toda ajuda.

Ao meu Pai, aos meus outros seis irmãos e sobrinhos.

Ao grande mestre Professor Jurandyr Povinelli, pela confiança em mim para desenvolver essa linha de pesquisa, admirando sua imensa capacidade de solucionar problemas com tranquilidade.

Aos Professores Marcelo Zaiat, Eugênio Foresti e Luiz Antônio Daniel, Professora Ruth Gouvêa e Professor Luiz pela amizade e ajuda durante o trabalho.

Aos colegas do LTR e BIOTACE, Monique, Jucélia, Artur, Luci, Karina, Ana Paola, Adriana, Patrícia, Romeo, André e outros, pela ajuda e colaboração durante o trabalho.

Aos ilustres colegas Gabriel, sua ajuda foi primordial na parte microbiológica e a Monique, que durante todo o trabalho foi não só a mão direita, mas também à esquerda, ajudando sempre.

Aos amigos da HIDROSAM LTDA., que mesmo à distância merecem meu respeito: Haroldo, Nazareno, Glênio, Fernando, Edílson, Jorge, Michelle, Glória, Botelho, Jorge, Clayton, dentre outros.

Aos funcionários do Laboratório de Saneamento, Paulo, Cidinha e Júlio, por todas suas grandes colaborações e ainda pelo excelente convívio, gerando uma grande amizade.

Ao Grande Paulo, que desde a chegada a São Carlos até a minha ida para Palmas, sempre demonstrou o que é ser amigo. Aos amigos de Belém: André, Giovanni, Márcio Nemer e Hélio pelo apoio.

Aos amigos do grupo de anaeróbio: Nélia, Deíza, Ivana, Francisco Vela, Cláudio, Hélio, Flávio, Profa. Bete Moraes, Patrícia e Juan, Dirlane e Janja, pelo apoio e auxílio apresentados.

Aos funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento, principalmente a Sá, Rose e Pavi, que estiveram presentes desde a minha aprovação no programa até o seu encerramento, meus sinceros agradecimentos.

Aos professores da Universidade Federal do Tocantins (UFT), Profa. Liliana e Profs. Girlene, Torquato e Abraham, que me ajudaram para que o encerramento do trabalho fosse mais rápido.

A nutricionista do Restaurante Universitário da EESC, que com primordial contribuição para a elaboração da FORSUP, auxiliou para o bom andamento do trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudo que proporcionou a realização deste trabalho. A FAPESP pelo auxílio à pesquisa.

Que sempre tenha Amor em seu coração
Que Deus o gUie
Que Deus o inspiRe sempre para o caminho do bem
Que sejas semprE inteligente
Nos camInhos da vida
Ondina sempre estará ao seu lado

“A inteligência e o caráter das massas são incomparavelmente inferiores à inteligência e ao caráter dos poucos que produzem algo de valioso para a comunidade”.

Albert Einstein

RESUMO

PICANÇO, A. P. (2004). *Influência da recirculação de percolado em sistemas de batelada de uma fase e híbrido na digestão da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos*. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

Nesta tese foi estudada a influência da recirculação do percolado, ajustando as melhores taxas e frequências, para degradação da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, em sistema de batelada de uma e duas fases (híbrido). Foram utilizados reatores de 3,45 litros preenchidos com resíduo sólido urbano padrão (FORSUp), percolado como inóculo e um filtro anaeróbio como reator metanogênico. Foram testadas as taxas de recirculação do inóculo de 1%, 2,5%, 5%, 10%, 20%, 30% e 50% e seu monitoramento feito por análises físico-químicas e microbiológicas. O reator que apresentou melhores valores de produção de metano e redução de DQO foi aquele com taxa de recirculação de 20% do percolado metanogênico. Na segunda etapa foram operados três digestores de 50L, alimentados com a FORSUp com as melhores taxas de recirculação determinadas na primeira etapa desse trabalho e a obtida no trabalho de Salgado (2003). Um reator simulou o reator acidogênico de um sistema de duas fases, no qual 20% de seu inóculo foi injetado em um filtro anaeróbio (com tempo de detenção hidráulico de 24 horas). Um outro sistema com taxa de 10% de recirculação de percolado foi operado como reator de uma fase. Outro reator, inoculado com a mesma quantidade de FORSUp e percolado, porém, não se realizou qualquer recirculação do seu inóculo (controle), servindo para comparar os digestores de uma e duas fases. O sistema de duas fases, comparado aos demais reatores, confirmou que a taxa de recirculação de 20%, obteve maior eficiência na partida, com elevada produção de metano e maior percentual de degradação de sólidos. Os exames microscópicos realizados em amostras de percolado desses reatores revelaram predominância de organismos de morfologia com características de *Methanococcus* e *Methanosarcina*. Concluiu-se que a taxa de recirculação de percolado influi significativamente nos reatores degradando a matéria orgânica. O estudo cinético confirmou que o processo de digestão obedece a cinética das reações em série, com elevados valores de $k'1$.

Palavras Chaves: Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos, FORSU, Sistemas de Duas Fases, Recirculação de Percolado, Taxa de recirculação.

ABSTRACT

PICANÇO, A. P. (2004). *Influency of leachate recirculation in batch and one-phase reactors to anaerobic digestion of organic fraction of urban solid waste*. Ph.D Thesis – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

This thesis studied the influence of the leachate recirculation, adjusting to the best rates and frequencies, for degradation of the organic fraction of the urban solid wastes, in one and two-phases (hybrid) system. Bioreactors of 3.45 L were used and filled out with OFMSW pattern, leachate as seed and an anaerobic filter as methanogenic reactor. The performance of the reactors was analyzed varying recirculation rates (1, 2.5, 5, 10, 20, 30 and 50 % in volume of seed). Leachate samples from these reactors were examined through microscopical examinations and physical-chemical analyses to evaluate its performance. The reactor with 20% recirculation rate, got larger efficiency in the departure, methane production and percentage of solid degradation, compared to the others reactors. In the second stage, three 50L digesters were operated and fed with standard OFMSW with the best recirculation rates of the first stage and the best rate obtained in Salgado (2003). A bioreactor simulated the acidogenic reactor of a two-phase system, in which 20% of its seed was injected in anaerobic filter (with hydraulic detention time of 24 hours). Another system, with 10% of recirculation rate of leachate was operated in a one-phase reactor. Once more bioreactor, inoculated like others, however, without any recirculation were studied to compare with one and two-phase reactor. The two-phase system confirmed that the 20% recirculation rate, compared to the others reactors, obtained better efficiency with high methane production and solid degradation. The microscopical examinations in the leachate samples from this reactor presented predominance of organisms with characteristical morphology from *Methanococcus* and *Methanosarcina*. It was concluded that the leachate recirculation has significant influence in the degradation of organic matter bioreactors. The kinetic study confirmed that the anaerobic process for OFMSW proceed the in series kinetics, with high constants values of first order.

Keywords: Anaerobic digestion of solid waste, OFMSW; two-phase systems, leachate recycle; recirculation rate.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Rendimento da compostagem e da tecnologia da digestão anaeróbia para tratamento de 100 kg de FORSU (M.V.: Matéria Vegetal).</i>	4
<i>Figura 2 – Exemplos de unidades utilizadas com digestores anaeróbios para resíduos sólidos.</i>	18
<i>Figura 3 – Sistema Vagron a “úmido” de Groningen, Holanda.</i>	21
<i>Figura 4 – Sistema Valorga a “seco” de La Coruna, Espanha.</i>	23
<i>Figura 5 – Configuração dos padrões de recirculação de percolado em diferentes sistemas em batelada.</i>	30
<i>Figura 6 – Sistema Valorga instalado em Amiens, França, com capacidade de 85.000 ton/ano de RSM.</i>	36
<i>Figura 7 - Esquema da recirculação para os reatores da primeira etapa.</i>	50
<i>Figura 8 - Fotografia do reator adaptado para recirculação do percolado</i>	51
<i>Figura 9 – Estufa Climatizada.</i>	51
<i>Figura 10 - Fotografia do reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito fixo.</i>	52
<i>Figura 11 – a) Aquecedor a óleo e ventilador para circulação do ar; b) aquecedor térmico; c) Controlador de temperatura T&S; d) Controlador de temperatura marca T&S.</i>	53
<i>Figura 12 – Reator utilizado na segunda etapa com volume total de 50 L</i>	54
<i>Figura 13 – Sistema de medição de gás por deslocamento de líquido.</i>	55
<i>Figura 14 – Dispositivos de entrada de percolado.</i>	55
<i>Figura 15 – Porta interior da cabine climatizada e controlador de temperatura; b) Porta externa da cabine.</i>	56
<i>Figura 16 – (a) Sistema de recirculação dos reatores de duas fases; (b) Sistema de recirculação do reator de uma fase.</i>	57
<i>Figura 17 – a) FORSU^{up} preparada; b) Reservatórios de estocagem e as balanças utilizadas para a pesagem da FORSU^{up} anterior a sua inoculação.</i>	60
<i>Figura 18 – Esquema do sistema de duas fases.</i>	64
<i>Figura 19 - Comportamento da DQO e da produção de metano ao longo do tempo de operação nos reatores: (a) Reator Metanogênico - R, (b) Reator Controle - RC, (c) Reator 1% de recirculação – R1%, (d) Reator 2,5% de recirculação – R2,5%, (e) Reator 5% de recirculação – R5%, (f) Reator 10% de recirculação – R10%, (g) Reator 20% de recirculação – R20%, (h) Reator 30% de recirculação – R30%, (i) Reator 50% de recirculação – R50%</i>	78
<i>Figura 20 – Comportamento do potencial hidrogeniônico (pH) ao longo do tempo.</i>	78
<i>Figura 21 – Perfil da alcalinidade total e parcial dos reatores ao longo do tempo de operação.</i>	80
<i>Figura 22 – Comportamento dos ácidos voláteis dos reatores ao longo do tempo.</i>	81
<i>Figura 23 – Comportamento dos ácidos voláteis no percolado dos microreatores da primeira etapa da pesquisa (Unidade: mg DQO/L)</i>	82
<i>Figura 24 – Valores do nitrogênio total e amoniacal dos reatores ao longo do tempo. (a) e (b) NTK; (c) e (d) Nitrogênio amoniacal.</i>	84

<i>Figura 25 – Perfil de fósforo total dos reatores ao longo do tempo.</i>	84
<i>Figura 26 – Produção percentual de metano, CO₂ e N₂ no biogás dos reatores da primeira etapa do experimento. (a) controle; b) reator; c) 1% de recirculação; d) 2,5% de recirculação; e) 5% de recirculação; f) 10% de recirculação; g) 20% de recirculação; h) 30% de recirculação; i) 50% de recirculação de percolado metanogênico;</i>	86
<i>Figura 27 – Variação da DQO (a) e produção de Metano (b) ao longo do tempo nos reatores da segunda etapa.</i>	88
<i>Figura 28 – Valor do pH nos quatro reatores utilizados na segunda etapa.</i>	90
<i>Figura 29 – Valor do carbono orgânico total para os reatores da segunda etapa.</i>	90
<i>Figura 30 – Valores de Ácidos Voláteis para os reatores da segunda etapa ao longo do tempo.</i>	91
<i>Figura 31 - Variação da concentração dos ácidos voláteis nos reatores da segunda etapa por cromatografia de alta eficiência ao longo do tempo.</i>	93
<i>Figura 32 – Valores da Alcalinidade Parcial (a) e Total (b) para os reatores da segunda etapa do trabalho com o tempo.</i>	94
<i>Figura 33 – Variações de Nitrogênio Amoniacal (a) e Nitrogênio Total (b) para os reatores R, GDF, GUF e GC.</i>	97
<i>Figura 34 – Variação nas concentrações de fósforo total nos líquidos percolados dos reatores.</i>	98
<i>Figura 35 – Variação da relação C/N para o percolado retirado dos reatores.</i>	99
<i>Figura 36 – Produção percentual de metano, CO₂ e N₂ no biogás dos reatores da segunda etapa do experimento. (a) reator metanogênico; b) GDF; c) GUF; d) GC</i>	101
<i>Figura 37 – Valores do volume total acumulado de biogás (a) e volume total de metano acumulado para os quatro reatores ao longo do tempo.</i>	103
<i>Figura 38 – Ajuste do modelo cinético – reações em série de primeira ordem. a) Reator metanogênico; b) GDF; c) GUF; d) GC</i>	106
<i>Figura 39 – Microscopia de contraste de fase e fluorescência das amostras de percolado dos reatores da primeira etapa. (a, b e c) – reatores com 2,5% de recirculação; (d, e, f) - reatores com 10% de recirculação; (g, h, i) - reatores com 20% de recirculação; (j) - reatores com 30% de recirculação; (k) - reatores com 50% de recirculação; (l) - reatores controle – sem recirculação. Ocular 10, Objetiva 100, Zoom 1,25.</i>	109
<i>Figura 40 - Microscopia de varredura das amostras de percolado dos microreatores da primeira etapa: (a, b e c) – microreatores com 20% de recirculação; (d, e, f) - microreatores controle – sem recirculação</i>	111
<i>Figura 41 – Microscopia ótica de fluorescência e contraste de fase das amostras de percolado dos reatores realizadas semanalmente: Reator Metanogênico (R); Reator de duas fases (GDF); Reator de Uma fase (GUF); Reator Controle (GC). Ocular 10, Objetiva 100, Zoom 1,25.</i>	114

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Possíveis distúrbios nos digestores anaeróbios e resultado prognosticado.</i>	6
<i>Tabela 2 – Vantagens e desvantagens do sistema de uma fase a úmido</i>	20
<i>Tabela 3 - Vantagens e desvantagens do sistema de uma fase a seco</i>	24
<i>Tabela 4 - Vantagens e desvantagens da utilização dos sistemas de duas fases para a digestão anaeróbia da FORSU.</i>	26
<i>Tabela 5 – Vantagens e desvantagens dos sistemas em batelada</i>	31
<i>Tabela 6 – Consumo de Energia e redução de emissão de CO₂</i>	37
<i>Tabela 7 – Algumas das tecnologias de digestão anaeróbia comercializadas para FORSU.</i>	39
<i>Tabela 8 – Relação C/N de alguns materiais</i>	42
<i>Tabela 9 - Comportamento da estação Dranco da cidade de Brecht (Bélgica) em 1998.</i>	44
<i>Tabela 10 – Composição típica do Biogás</i>	45
<i>Tabela 11 - Valores percentuais dos elementos utilizados na elaboração da FORSU_p</i>	59
<i>Tabela 12 – Valores da quantidade de FORSU_p, quantidade de inóculo e volume recirculado dos reatores do sistema de duas fases da primeira etapa.</i>	61
<i>Tabela 13 - Valores da quantidade de FORSU_p, quantidade de inóculo e volume recirculado dos reatores do sistema de duas fases na segunda etapa.</i>	63
<i>Tabela 14– Valores da resposta térmica (RTRi) para Ar, CH₄ e CO₂.</i>	67
<i>Tabela 15 - Frequência aproximada das análises físico-químicas realizadas na primeira etapa.</i>	68
<i>Tabela 16 - Frequência aproximada das análises físico-químicas realizadas na segunda etapa.</i>	68
<i>Tabela 17 - Valores médios da composição físico-química realizada na FORSU_p</i>	73
<i>Tabela 18 - Valores médios das características físico-químicas do inóculo empregado</i>	74
<i>Tabela 19 - Valores dos parâmetros físico-químico analisados do meio de reação no início de cada etapa.</i>	74
<i>Tabela 20 – Composição físico-química do meio de reação no final da primeira etapa do experimento.</i>	76
<i>Tabela 21 - Valores dos parâmetros analisados do meio de reação no final de cada etapa.</i>	87
<i>Tabela 22 – Valores da relação AI/AT para os reatores</i>	95
<i>Tabela 23 – Média, mínimo, máximo, desvio padrão (σ) e coeficiente de variação (CV) para a relação A_i/A_p.</i>	96
<i>Tabela 24 – Valores da relação C/N dos reatores da segunda etapa do experimento.</i>	99
<i>Tabela 25 – Resumo estatístico das principais análises físico-químicas no percolado dos reatores.</i>	100
<i>Tabela 26 – Valores dos parâmetros cinéticos e equações resultantes da degradação da FORSU_p.</i>	107
<i>Tabela 27 – Resumo dos principais microrganismos presentes nas micrografias da Figura 39 dos reatores da primeira etapa.</i>	110
<i>Tabela 28 - – Resumo dos principais microrganismos presentes nas micrografias da Figura 41 dos reatores da segunda etapa.</i>	115

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AI/AP	Relação entre a alcalinidade intermediária e a Total
AT	Alcalinidade Total
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
ALC	Alcalinidade $[M\ CaCO_3].[L]^{-1}$
AV	Ácidos Voláteis, $[M].[L]^{-3}$
BMP	Potencial bioquímico de Metano
C	Reator Controle da Primeira Etapa
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
C/N	Relação entre Carbono Total e Nitrogênio Total
C:N:P	Relação entre Carbono Total, Nitrogênio Total e Fósforo Total.
DA	Digestão Anaeróbia
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E_H	Potencial de Oxi-redução
FA	Filtro Anaeróbio
FORSU	Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos
FORSUp	Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos Padrão
FI	Fator de Inoculo
GC	Reator controle de 50 litros
GDF	Reator de duas fases de 50 litros
GUF	Reator de uma fase de 50 litros
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LPB	Laboratório de Processos Biológicos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
P_{CH_4}	Potencial de Metano
P_{atm}	Pressão Atmosférica
pH	Potencial hidrogeniônico
R1%	Reator com taxa de recirculação de 1%
R2,5%	Reator com taxa de recirculação de 2,5%
R5%	Reator com taxa de recirculação de 5%
R10%	Reator com taxa de recirculação de 10%
R20%	Reator com taxa de recirculação de 20%
R30%	Reator com taxa de recirculação de 30%
R50%	Reator com taxa de recirculação de 50%
RSM	Resíduos Sólidos Municipais
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
S	Concentração do substrato, $[M].[L]^{-3}$
ST	Sólidos Totais $[M]$
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais $[M]$
SFT	Sólidos Fixos Totais $[M]$
SVT	Sólidos Voláteis Totais, $[M]$
TCO	Taxa de Carregamento Orgânica
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica $[T]$
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
VFJ	Bioresíduo – Resíduos de Vegetal, Frutas e de Jardim.
V_{CH_4}	Volume de Gás Metano
X	Concentração de biomassa, $[M].[L]^{-3}$

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	VI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	1
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
3.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA DA FRAÇÃO ORGÂNICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	2
3.1.1 PARTIDA DE SISTEMAS ANAERÓBIOS APLICADOS A FORSU	7
3.1.2 INOCULAÇÃO DE SISTEMAS ANAERÓBIOS APLICADOS A FORSU	9
3.1.3 RECIRCULAÇÃO DE PERCOLADO	12
3.1.4 CINÉTICA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA APLICADOS A FORSU	14
3.2 TIPOS DE DIGESTORES PARA RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	15
3.2.1 SISTEMAS DE UMA FASE	19
3.2.1.1 Sistemas de uma fase a úmido	19
3.2.1.2 Sistemas de uma fase a seco	22
3.2.2 SISTEMAS DE DUAS-FASES – MULTI-ESTÁGIOS	25
3.2.2.1 Sistema sem retenção de Biomassa	27

3.2.2.2	Sistema com retenção de Biomassa	28
3.2.3	SISTEMAS EM BATELADA	29
3.3	EXPERIÊNCIAS COM REATORES APLICADOS A FORSU - DESCRIÇÃO DAS TECNOLOGIAS	34
3.3.1.1	Parâmetros operacionais	41
3.3.1.2	Fatores Econômicos	45
3.4	ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS	46
4	<u>MATERIAL E MÉTODOS</u>	49
4.1	INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS	49
4.1.1	PRIMEIRA ETAPA - SISTEMA DE DUAS FASES	49
	<u>FIGURA 7 - ESQUEMA DA RECIRCULAÇÃO PARA OS REATORES DA PRIMEIRA ETAPA.</u>	50
4.1.2	SEGUNDA ETAPA – SISTEMAS DE UMA E DUAS FASES	53
4.2	MEIO DE REAÇÃO	57
4.2.1	PREPARAÇÃO DO MEIO DE REAÇÃO	58
4.3	QUANTIDADE DE INÓCULO ADICIONADO	60
4.4	PREPARO E OPERAÇÃO DOS REATORES	61
4.4.1	PRIMEIRA ETAPA – SISTEMA DE DUAS FASES	61
4.4.2	SEGUNDA ETAPA – SISTEMA DE UMA E DUAS FASES	62
4.5	PROCESSO DE AMOSTRAGEM, ANÁLISES E MONITORAMENTO	65
4.5.1	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	65
4.5.1.1	Caracterização do Inóculo, FORSUp e Meio de Reação	65
4.5.1.2	Primeira e Segunda Etapa	66
4.5.2	ANÁLISES	69
4.5.2.1	Análise cromatográfica gasosa	69
4.5.2.2	Análise Cromatográfica Líquida de Alta Eficiência	69
4.5.3	EXAMES MICROBIOLÓGICOS	70
4.5.3.1	Microscopia ótica	71
4.5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.)	71
5	<u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	73
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA FORSUp E DO INÓCULO	73

5.2	MONITORAMENTO DOS REATORES TRATANDO A FORSUP INOCULADA COM PERCOLADO VARIANDO A TAXA E FREQUÊNCIA DE RECIRCULAÇÃO	75
5.2.1	PRIMEIRA ETAPA – SISTEMA DE DUAS FASES	75
5.2.1.1	Parâmetros físico-químicos dos reatores	77
5.2.1.2	Análise da Produção de Metano	85
5.2.2	SEGUNDA ETAPA	87
5.2.2.1	Parâmetros físico-químicos dos reatores	88
 <u>FIGURA 31 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÁCIDOS VOLÁTEIS NOS REATORES DA SEGUNDA ETAPA POR CROMATOGRAFIA DE ALTA EFICIÊNCIA AO LONGO DO TEMPO.</u>		<u>93</u>
5.2.2.2	Produção de Metano	100
5.2.2.3	Estudo cinético	104
5.2.2.4	Avaliação Microbiológica	108
5.2.2.4.1	Primeira Etapa	108
5.2.2.4.2	Segunda Etapa	111
5.2.2.5	Problemas Operacionais	116
5.2.2.5.1	Primeira Etapa	116
5.2.2.5.2	Segunda Etapa	116
 <u>6</u>	<u>CONCLUSÕES</u>	<u>118</u>
 <u>7</u>	<u>SUGESTÕES</u>	<u>121</u>
 <u>8</u>	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>123</u>

1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos sólidos é inesgotável, uma vez que toda e qualquer atividade humana, seja social, econômica, ou cultural produz rejeitos que precisam ser coletados, transportados, tratados, adequadamente dispostos e reaproveitados. O acentuado crescimento populacional, o crescimento do poder aquisitivo das populações, o aumento da concentração urbana, o desenvolvimento industrial e tecnológico e a mudança de hábitos de consumo das populações têm sido responsabilizados pelo incremento da produção de resíduos e por suas variações qualitativas. Na busca de soluções para os problemas associados à geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) têm sido investigadas várias alternativas de tratamento, processamento, valorização e destino final, com destaque para incineração, pirólise, digestão anaeróbia, compostagem, vermicompostagem, reciclagem e aterro sanitário.

Dentre essas técnicas, o aterro sanitário é o método mais utilizado no Brasil e em grande parte no mundo. No entanto, o aterro sanitário reduz apenas parcialmente o volume dos resíduos, requer grandes áreas para implantação e se mal construídos e mal operados, serão responsáveis pela emissão de poluentes que acarretarão poluição das águas superficiais e dos aquíferos subterrâneos. O veículo da poluição e contaminação hídrica é o percolato gerado pela decomposição da matéria orgânica presente nos RSU que, associado às infiltrações de água no aterro, percolam em grandes volumes, carregam poluentes freqüentemente perigosos, como metais pesados e compostos orgânicos. Nos grandes centros urbanos, o aumento da produção e as alterações qualitativas observadas nos RSU, associadas aos elevados custos de operação e gerenciamento e à escassez de áreas adequadas têm tornado o uso de aterros sanitários,

nos moldes tradicionais, cada vez menos viáveis, com conseqüente busca de alternativas mais eficazes econômica e ambientalmente.

Oliveira & Rosa (2003) reportaram que o Brasil possui potencial para gerar 50 TWh de energia a partir dos resíduos sólidos, o que equivale a 17% do consumo total nacional, com a vantagem de reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa abrindo centenas de empregos para trabalhadores não especializados.

O processo de digestão anaeróbia para estabilização da Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos (FORSU) durante as últimas décadas tem despertado o interesse da comunidade científica. Esse método de tratamento baseia-se no rendimento da atividade microbiana, principalmente dos microrganismos anaeróbios metanogênicos que, através de seu metabolismo, transformam a matéria orgânica em produtos combustíveis como gás metano e hidrogênio e em um composto, potencialmente utilizável como condicionador do solo (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2000).

O processo de digestão anaeróbia dos resíduos sólidos orgânicos pode ser otimizado e acelerado. Os aspectos básicos do processo de degradação precisam ser melhor estudados e compreendidos, visando a obtenção de uma partida rápida e equilibrada. Nesse caso, o inóculo apropriado pode ser uma alternativa para reduzir o desbalanceamento entre a fase hidrolítica/fermentativa com a metanogênica.

Klein (1972) e Gorgati (1993) citam que a digestão anaeróbia aplicada aos resíduos sólidos apresenta baixa formação de biomassa, conversão da matéria orgânica sem poluição do ar, produção de material estabilizado, produção de metano e baixos requerimentos nutricionais.

A digestão anaeróbia já se firmou entre as técnicas de tratamento de águas residuárias e de lodo; entretanto, sua aplicação aos resíduos sólidos em grande escala,

requer aprofundados estudos referentes à hidrólise e fermentação da matéria complexa que levem a um processo balanceado, controlado e com elevada produção de metano (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2000a). Nessa linha de pesquisa, Barlaz (1998a) e Tem Brummeller (1993) mostraram que a escolha do inóculo tem influência significativa no processo de digestão dos RSU. Inóculos previamente adaptados aos resíduos evitam custos adicionais no tratamento e reduzem o período de degradação.

Tem sido bastante investigado o uso de sistemas de duas fases como meio de diminuição do tempo de degradação da FORSU; pesquisas buscam demonstrar que essa aplicação conduz à rápida conversão dos sólidos biodegradáveis. Esse sistema consiste em utilizar dois reatores, um para a realização da hidrólise e acidificação e outro para metanogênese. Entre as pesquisas desenvolvidas destacam-se os trabalhos de Viéitez *et al.*, (2000) e Pavan *et al.*, (1999), Gabr, *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2001; Qasim e Chiang, 1994; San e Onay, 2001; Leite *et al.*, (2002). No entanto ainda há carência de informações quanto características operacionais da recirculação do percolado nos reatores anaeróbios como: taxa, frequência, formas de recirculação - contínua ou batelada.

A proposta desta pesquisa é avaliar o potencial da técnica de recirculação de percolado, como inóculo, para acelerar a degradação da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos. O trabalho foi desenvolvido em duas etapas. Na primeira etapa foram utilizados reatores de 3,45L, para indicar a melhor taxa e a melhor frequência de recirculação de percolado. Para tanto foram comparados os resultados da operação em sistemas de batelada de uma só fase com os resultados da operação em sistemas de duas fases. Na segunda etapa, em reatores de maior escala (50 litros), foram usados aqueles parâmetros indicados como melhores na etapa preliminar para ser possível avaliarem-se os resultados da operação, com recirculação em uma e duas fases, para acompanhar o processo de metabolismo microbiano, bem como verificar efeitos do aumento de escala do reator.

2 OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo precípua avaliar a influência da recirculação do percolado na degradação da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos em sistemas de uma e duas fases em batelada, definindo e ajustando as melhores taxas e frequências dessa recirculação.

Constituem objetivos específicos deste trabalho:

- Estudar os fundamentos para otimizar a eficiência do processo de digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, uma vez que no Brasil essa fração orgânica representa a maior parcela dos constituintes dos RSU;
- Avaliar e caracterizar os microrganismos dos reatores anaeróbios e verificar a influência do percentual de recirculação do percolado no crescimento microbiano;
- Monitorar e analisar as respostas do metabolismo microbiano em sistemas mesofílicos de uma e duas fases, durante a degradação da FORSU;
- Estudar a cinética da degradação da FORSU e a influência da recirculação do percolado nos parâmetros cinéticos, tanto para o sistema de uma fase quanto para o de duas fases;
- Avaliar o desempenho do processo anaeróbio mesofílico de uma e duas fases, em batelada, com uso da melhor taxa de recirculação de percolado em sistemas piloto;
- Caracterizar a variação semanal da biota dos reatores em escala piloto, com o intuito de verificar as diferentes morfologias presentes ao longo do tempo;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão da literatura sobre digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbano buscou-se levantar dados de pesquisas que fornecessem subsídios para este trabalho.

A revisão aborda informações sobre diversos aspectos relacionados à digestão anaeróbia de resíduos sólidos:

- ✓ Digestão Anaeróbia da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos;
- ✓ Tipos de digestores para resíduos sólidos urbanos;
- ✓ Experiências com Reatores aplicados a FORSU: descrição das tecnologias;
- ✓ Aspectos microbiológicos;

O estudo da literatura específica indicou haver significativo mas ainda pequeno número de trabalhos referentes ao assunto. Países europeus como Espanha, Bélgica, Itália, França e Alemanha dominam a tecnologia da digestão anaeróbia dos RSU em escala real.

3.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA DA FRAÇÃO ORGÂNICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Os tratamentos biológicos têm sido apresentados como profícua alternativa para tratamento da fração putrescível dos RSU com tecnologias que podem maximizar a reciclagem e a recuperação de alguns componentes dos resíduos sólidos.

Entre os processos de tratamento biológico, a digestão anaeróbia tem sido indicada como uma boa alternativa, apesar de seu elevado custo inicial de implantação porque, no balanço custo x benefício, prevalecem a geração de energia e os limitados impactos ambientais que provoca. Entre eles é relevante citar a mínima contribuição para o efeito estufa, desde que o sistema transforme o metano em energia (MATA-ALVAREZ, 2002c). Os microrganismos anaeróbios digerem a matéria orgânica produzindo dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4), que podem ser coletados e usados como combustíveis - biogás. O resíduo sólido estabilizado, com redução de 40-60% em peso, pode ser utilizado como condicionador de solo (KULIK, 1997).

Comparando diferentes processos para tratamento de resíduos sólidos urbanos sob o ponto de vista econômico e ecológico, Edelmann *et al.*, (1999), verificaram que as emissões de metano em estações com capacidade de até 10.000 ton/ano eram maiores que as previstas nos projetos. Os autores mostraram ainda que, por meio de ferramentas de análise de ciclo de vida que, a digestão anaeróbia apresenta vantagens sobre a compostagem, incineração ou a combinação de digestão anaeróbia com compostagem, principalmente devido ao melhor balanço energético. Eles acreditam que, por razões ecológicas, no futuro os processos anaeróbios ocuparão importante lugar como forma de tratamento de resíduos.

De fato, para o futuro, a digestão anaeróbia provavelmente terá lugar de destaque no gerenciamento sustentável dos resíduos. Deste ponto de vista, é importante apontar que o total de energia produzida excede o total de energia usada para a operação da estação. Para uma estação por compostagem, tratar 15.000 ton/ano de fração orgânica (FORSU) são necessários aproximadamente 0,75 milhões de kWh/ano, enquanto para a digestão anaeróbia são gerados aproximadamente 2.4 milhões kWh/ano (TILCHE e MALASPINA, 1998). A exata quantidade produtiva depende da qualidade da FORSU tratada. Outra similar produção se refere do tratamento de 100kg de FORSU, que foi calculada a partir de experimentos. (Figura 1)

Figura 1 - Rendimento da compostagem e da tecnologia da digestão anaeróbica para tratamento de 100 kg de FORSU (M.V.: Matéria Vegetal).

Fonte: MATA-ALVAREZ, 2002c

O processo de digestão anaeróbica pode ser definido como conversão da matéria orgânica em biogás (mistura de dióxido de carbono e metano com traços de outros constituintes), por um consórcio de microrganismos sensíveis ou completamente inibidas pelo oxigênio livre. A digestão anaeróbica pode ser utilizada para converter resíduos de plantas, resíduos da agricultura (como adubos), efluentes de indústrias de alimentação e bebida, papel e alguns resíduos de indústrias químicas. A degradação anaeróbica da matéria orgânica ocorre naturalmente em uma variedade de habitats, no trato intestinal de ruminantes e sedimentos de lagos, por exemplo. (ARCHER & KIRSOP, 1990).

Apesar do processo de digestão anaeróbica existir há muitos anos, sua aplicação para tratamento da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, relativamente recente, tem se ampliado a cada ano. Uma das causas desse aumento no seu uso é a implantação da coleta seletiva de resíduos sólidos e de sistemas de triagem em usinas, em algumas cidades, incentivando o incremento de novas formas de tratamento (MATA-ALVAREZ, 2002a).

Para degradação da fração orgânica (FORSU) a metano é necessária a ação combinada de uma série de microrganismos. A FORSU é composta por grande quantidade de sólidos suspensos e matéria orgânica complexa. Dentre os principais componentes dessa matéria orgânica complexa temos - carboidratos, proteínas e lipídios. São os carboidratos que mais fácil e rapidamente são convertidos, via hidrólise, a açúcares simples e, subsequentemente, fermentados a ácidos graxos voláteis (AGV) (COHEN¹, 1992 apud MATA-ALVAREZ, 2002c; MIRON *et al.* 2000). Lipídios são hidrolisados em ácidos graxos de cadeia longa, e então, oxidados a acetato ou a propionato, se a pressão parcial for suficientemente baixa para permitir essa conversão. O hidrogênio inibe a oxidação, porque essas reações são termodinamicamente desfavoráveis sob condições-padrão. Essas reações só acontecem quando a pressão parcial de hidrogênio é mantida baixa. Vários autores reportam que, diferentemente da hidrólise de carboidratos e proteínas, a metanogênese aumenta a hidrólise dos lipídios. A hidrólise dos lipídios dificilmente acontece sem a presença das *archeas* metanogênicas (PALENZUELA-ROLLON, 1999; MIRON *et al.*, 2000; SANDERS *et al.*, 2001). Finalmente as proteínas são hidrolisadas a aminoácidos e, no passo seguinte, geram ácidos graxos voláteis (AGV). Na digestão anaeróbia de resíduos sólidos, o passo mais importante das reações é a hidrólise, notadamente por ser fator limitante, por serem as reações mais lentas em todo o processo.

Na conversão anaeróbia há grandes problemas quando as populações microbianas não estão balanceadas. As formadoras de metanos têm taxa de crescimento muito menor que as bactérias acidogênicas; se prevalecer a condição ácida nos digestores, pode haver diminuição da atividade dos microrganismos metanogênicos e, eventualmente, inibição total de sua atividade. A inibição pode ser evitada com partida lenta e equilibrada, controle adequado da alcalinidade e da concentração de AGV. (MATA-ALVAREZ, 2002c).

¹ COHEN, A. (1992). *Optimization of anaerobic digestion of soluble carbohydrate containing wastewater by phase separation*. Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands.

Resumidamente, a digestão anaeróbia ocorre em quatro passos (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese). Nos três primeiros, a matéria orgânica complexa é convertida a intermediários, como os AGV, CO₂, e hidrogênio. No quarto e último passo, esses intermediários são convertidos a metano (SPEECE, 1996). O processo de digestão anaeróbia é muito sensível a distúrbios como sobrecargas orgânicas, fato esse que acarreta problemas operacionais. Essa sobrecarga pode ser definida como o excesso de matéria orgânica biodegradável para a população ativa capaz de digeri-la. Deste modo, a sobrecarga pode ser causada por excesso de alimentação, bem como por alguma circunstância que produza queda na concentração dos microrganismos; decréscimo da temperatura, introdução de substâncias tóxicas no digestor, aumento na taxa de fluxo etc. Esses distúrbios afetam principalmente os microrganismos metanogênicos, uma vez que os formadores de ácidos são mais tolerantes. Simultaneamente podem ser formados alguns produtos intermediários, na tentativa de metabolizar o acúmulo de hidrogênio. Se esse desbalanceamento não for corrigido, pode ocorrer “azedamento” do digestor.

A Tabela 1 apresenta a maioria dos distúrbios que causam sobrecargas e o efeito final nos digestores.

Tabela 1 – Possíveis distúrbios nos digestores anaeróbios e resultado prognosticado.

Distúrbios	Origem do problema	Efeito final, caso o digestor não entre em colapso
Aumento do fluxo	“Lavagem” dos microrganismos.	Redução de: % de metano no biogás
Crescimento na concentração de alimentação (sobrecargas)	Os microrganismos metanogênicos são os principais afetados pelo desbalanceamento, resultando no acúmulo dos AGV.	pH
Introdução de substâncias tóxicas		taxa de produção de metano
Flutuações na temperatura		alcalinidade
Presença de oxigênio		Aumento de: AGV Diferentes ácidos oriundos do ácido acético

Fonte: Mata-Alvarez (2002c)

3.1.1 Partida de sistemas anaeróbios aplicados a FORSU

O processo de degradação pode ser acelerado de duas formas: através de um pré-tratamento, que utiliza técnicas como trituração e inoculação, e de uma segunda maneira, denominada pós-tratamento, para tratar a FORSU da parte mais recente, com os microrganismos da parte mais antiga do aterro (ou reatores mais antigos), por meio da recirculação do percolado (cru ou biologicamente tratado), inoculação com lodo de esgoto, adição de soluções-tampão e nutrientes. (GLAUSER *et al.*,² *apud* TEN BRUMMELER (1993))

Várias pesquisas relataram que a partida do processo da digestão anaeróbia de batelada de RSU passa por características típicas de desbalanceamento resultantes dos produtos formados: ácidos voláteis, hidrogênio e metano. A literatura reporta que têm sido tentados vários procedimentos na partida para se conseguir uma digestão mais balanceada. Ten Brummeler (1993) reportou os principais métodos de partida: adição de inóculo metanogênico; adição de tampão; reciclagem e neutralização; diluição do resíduo; pré-tratamento aeróbio; separação espacial dos organismos produtores de ácidos e de metano, combinada à reciclagem de percolado. Principais resultados obtidos:

✓ **Inóculo metanogênico:**

A adição do inóculo de lodo de esgoto ou apenas lodo de reator UASB com concentração de sólidos totais de 35% não foi suficiente. Não produziu, em 60 dias, um processo de digestão balanceado, uma vez que a capacidade metanogênica do inóculo foi 10 vezes menor que a taxa de formação de hidrogênio e ácidos orgânicos.

✓ **Tampão:**

Foram testados os seguintes produtos químicos:

²GLAUSER, M; ARAGNO, M.; GANDOLLA, M (1987). Anaerobic Digestion of Urban Wastes: Sewage sludge and Organic Fraction of Garbage. In: WISE, D. L. Ed. Bioenvironmental systems, Boca Raton, Florida, CRC Press Inc, v.3, cap. 6, p.143-225.

Ca(OH)_2 - Mostrou menor influência na produção do metano devido ao seu efeito insignificante para correção do pH.

CaCO_3 - Não controlou o pH e inibiu a produção do biogás.

NaHCO_3 - Manteve o pH em torno de 7, estimulando a produção inicial de metano, no entanto, a alta concentração de Na^+ (10 g/L) diminuiu a taxa de produção do metano. O período de adaptação das bactérias metanogênicas, nessa concentração inibitória do cátion, limitou os benefícios da adição do tampão visando à aceleração da digestão.

✓ **Pré-tratamento aeróbio:**

É um bom método para acelerar a partida. Esta etapa de tratamento pode ser útil na remoção de compostos facilmente degradáveis deixando a conversão da parte lignocelulósica para a digestão anaeróbia. As grandes desvantagens deste método é a perda de aproximadamente 40% na produção do metano e o tempo de compostagem (aeração artificial) necessário para reduzir os sólidos voláteis (em torno de duas semanas). Segundo TEN BRUMMELER (1993) poderá ser mais apropriado um menor tempo de compostagem, que resulte em aumento da temperatura da mistura, combinada a outros procedimentos de partida.

✓ **Resíduo digerido:**

A partida ocorre mais rapidamente quando cerca de 40% de sólidos totais é oriunda de sólidos compostados ou sólidos digeridos. A digestão é acelerada se a fração orgânica de resíduos sólidos não for diluída, mesmo se aplicadas à separação parcial do substrato e inóculo metanogênico (lodo granular), recirculação do percolado, ou ambas. Entretanto, digerindo a fração orgânica na presença de composto a uma taxa de 40/100 massa/massa (baseado na quantidade inicial de sólidos) e aplicando a recirculação do percolado, a taxa de degradação de sólidos voláteis aumenta significativamente. Segundo Barlaz (1998), o resíduo decomposto, usado como inóculo, eliminará a fase anaeróbia ácida de decomposição levando à produção imediata do metano; como a concentração de ácidos carboxílicos não acumula na fase ácida, não ocorre o acúmulo de ácidos voláteis. Este tipo de inóculo pode ser obtido em aterro que se encontre em estado ativo de produção de metano ou pode ser desenvolvido no laboratório pela decomposição de resíduo fresco até alcançar a fase de produção de metano desacelerada.

✓ **Separação espacial com recirculação:**

A separação espacial da mistura substrato/composto e inóculo, combinado com a recirculação do percolado, resultaram em curta fase lag de produção do metano; no entanto, foram observadas altas concentrações de ácidos orgânicos e baixos valores de pH, indicando não ser possível acelerar a partida por este método.

A concentração de sólidos é também um dos fatores que pode influenciar o desempenho do reator tratando FORSU.

Existem controvérsias sobre os limites do percentual de sólidos totais para ser considerado como de alta concentração de sólidos em reatores anaeróbios de batelada. Wong-Chong³, *apud* Ten Brummeler (1993), indicou o limite inferior de 20% de ST, e denominou-o “fermentação anaeróbia seca”. Esse mesmo critério foi adotado por TEN BRUMMELER (1993).

De acordo com Chynoweth *et al.*, (1996), projetos de reatores que trabalhem com concentração de sólidos maior que 10% são considerados digestão anaeróbia com altas concentrações de sólidos.

De Baere e Verstraete (1984) relataram que a concentração máxima de sólidos totais praticáveis em digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos está entre 40 - 60%, porém, isto não foi comprovado experimentalmente.

3.1.2 Inoculação de sistemas anaeróbios aplicados a FORSU

O resíduo sólido urbano pode ser tratado conjuntamente com outros resíduos: agrícolas, lodo de ETE ou ETA, de fontes industriais e percolados de aterros sanitários.

³WONG-CHONG, G. M.. (1975). *Dry Anaerobic Digestions*. In. Energy, Agriculture and Waste Management. W. J. Jewell Ed., Arbor Science Publishers, Michigan, p. 361-372.

De acordo com Leite (1997a) a inoculação da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos tem como objetivo a redução do tempo de estabilização anaeróbia desses resíduos. Porém é necessário conhecer a quantidade e a qualidade do inóculo para assegurar o desempenho e a estabilidade da fase metanogênica. Leite *et al.* (1997b), utilizando lodo de esgoto sanitário como inóculo para tratamento anaeróbio da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, concluíram que essa co-disposição favoreceu consideravelmente o desempenho do processo quanto à redução do tempo de bioestabilização da matéria orgânica. A taxa de produção de CH₄ alcançou limite máximo quando adicionado 20% em peso de inóculo ao substrato; o mesmo não ocorrendo com a taxa de produção de biogás. A redução no tempo de bioestabilização dos líquidos percolados foi diretamente proporcional à percentagem em peso de inóculo adicionado ao substrato. De acordo com o autor, o tratamento anaeróbio da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos inoculados com lodo de esgoto sanitário produzem, basicamente, os seguintes efeitos:

- ✓ aumento do conteúdo de umidade;
- ✓ aumento do teor de elementos nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo;
- ✓ aumento do número de microrganismos metanogênicos;
- ✓ redução significativa do tempo de bioconversão.

Pinto (2000) testou três diferentes tipos de inóculos no tratamento de RSU padrão - percolado coletado em reator de 236 L, tratando a fração orgânica de resíduos sólidos urbanos inoculado com percolado de aterro sanitário com oito anos de idade e tamponado com bicarbonato de sódio, mantido a $35 \pm 1^\circ\text{C}$ por dois anos -; lodo granular coletado em reator anaeróbio compartimentado (2^a câmara) tratando esgoto sanitário; lodo granulado coletado em reator anaeróbio de fluxo ascendente tratando águas residuárias industriais de fábrica de papel. A autora observou que a degradação anaeróbia da fração orgânica do resíduo sólido padrão apresentou partida mais rápida e com maior potencial metanogênico quando inoculada com percolado, em comparação com os demais inóculos avaliados. A eficiência do percolado como inóculo pode ser atribuída à maior capacidade de transferência de massa entre o inóculo (em fase líquida) e à fração orgânica do resíduo sólido padrão, como também à adaptação do ecossistema microbiológico presente no percolado à essa fração.

Leite *et al.*, (2002) utilizaram o tratamento anaeróbio da fração orgânica putrescível dos resíduos sólidos urbanos com lodo de esgoto sanitário, na proporção de 80 e 20 % respectivamente em reatores de batelada, tomando como parâmetros avaliadores os sólidos totais e sólidos totais voláteis. Foi utilizado um substrato com 20% (percentagem em peso) de sólidos totais; o tempo de monitoração do sistema experimental foi de 270 dias. A análise dos resultados apontou redução de 89% dos sólidos totais voláteis, o que mostra ser possível utilizar a digestão anaeróbia para bioestabilizar a fração orgânica putrescível dos resíduos sólidos urbanos.

Fernández *et al.*, (2001) estudaram o efeito da taxa de inóculo de ETE-substrato na partida de digestores anaeróbios para tratar FORSU. Eles estudaram três diferentes taxas de inóculo-substrato (7, 13 e 20% peso/volume) e sua influência na produção específica de metano. Os melhores valores de produção de metano foram conseguidos com as menores taxas de inóculo, 7%, contudo taxas mais elevadas proporcionaram melhores resultados nos testes de degradabilidade anaeróbia.

Ejlertsson e colaboradores (2003) estudaram os efeitos da co-disposição de resíduos contendo poluentes orgânicos com RSU em reatores simulando aterro sanitários. Esses contaminantes atrapalharam a digestão anaeróbia, provavelmente pela presença de Freon R11 e seu produto de degradação R21. As condições anaeróbias favoreceram a perda de materiais poliméricos plásticos, se comparada às condições acidogênicas.

Sosnowski *et al.*, (2003) compararam a co-digestão de lodo de ETE de uma estação de lodos ativados com FORSU em sistemas mesofílicos e termofílicos (75% de lodo e 25% de FORSU) com a digestão anaeróbia somente do lodo. Concluíram que o lodo de esgoto apresenta quantidade de nitrogênio superior à FORSU; em contra partida, a FORSU apresenta quantidade maior de carbono que o lodo. A co-disposição, portanto, beneficia a metanogênese.

3.1.3 Recirculação de Percolado

WU *et al.* (1988) descreveram o percolado como “produto derivado da hidrólise dos compostos orgânicos e da umidade do sistema, com características que variam em função do tipo de resíduos sólidos, da idade do aterro, das condições meteorológicas, geológicas e hidrológicas do local do aterramento. Geralmente, o percolado possui elevada carga orgânica, fontes de nitrogênio como nitrogênio amoniacal, metais pesados e grupos microbianos”.

As características do percolado variam de acordo com os tipos de resíduos depositados no aterro. Segundo Netto *et al.*, (1999), o percolado gerado a partir de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários é um dos mais sérios problemas de sua disposição final através da técnica de aterramento. A carga poluidora do percolado é potencialmente maior que a de águas residuárias.

Há vários métodos (ou metodologias) para tratamento de percolado, um deles é sua recirculação no aterro. Consiste na recirculação de percolado de elevada carga orgânica de volta ao aterro, de modo que ele novamente possa fluir pela massa de resíduos. De acordo com Kim e Pohland (1999), a recirculação ajuda a transformar o aterro sanitário em um reator anaeróbio, promovendo o tratamento anaeróbio do percolado e a aceleração da degradação dos resíduos devido ao aumento do fluxo da umidade, o qual estimula a atividade microbiana por promover melhor contato entre substratos insolúveis, nutrientes solúveis e microrganismos.

A umidade é considerada um dos parâmetros mais críticos da degradação da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (VAVILIN *et al.*, 2003). A umidade estimula o crescimento dos microrganismos que compõem o processo de degradação além de facilitar o contato entre microrganismos, substrato e nutrientes.

San & Onay (2001) estudaram o impacto da recirculação do percolado em aterros sanitários, por meio de dois reatores construídos em PVC, com altura de 1 m e diâmetro de 0,35 m utilizando RSU da cidade de Istambul. Durante a realização do experimento variaram o volume e a frequência da recirculação do percolado e concluíram que a recirculação do percolado aumenta o grau de estabilização e a

eficiência de remoção dos resíduos. O reator com recirculação apresentou maior produção de metano; o pH do reator sem recirculação permaneceu em torno de 5,5, valor inadequado para condições metanogênicas. Os autores também mostraram que aumentar a frequência de recirculação acelera a estabilização das matrizes e pré trata o próprio percolado.

Segundo Pavoni (1975), a recirculação do percolado resulta em umidade ótima e temperatura ideal para degradação da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos nos aterros sanitários. De acordo com Qasin e Chiang (1994) a recirculação do percolado pode promover:

- ✓ aceleração da estabilização dos resíduos no aterro;
- ✓ redução substancial nos componentes orgânicos do percolado;
- ✓ possível redução do volume de percolado devido a evapotranspiração;
- ✓ redução dos custos de tratamento do percolado.

Embora a recirculação apresente benefícios pela constante redução, tanto de carga orgânica quanto do volume de percolado, o efluente final não apresenta condições para emissão nos cursos de água receptores, porque pode apresentar elevada DQO e muita amônia (ROBINSON & MARIS, 1985). A recirculação deve ser considerada como o primeiro estágio de um mais amplo processo de tratamento.

Lima (1988) testou várias opções de recirculação e obteve melhores resultados com recirculação do percolado tratado anaerobiamente. A recirculação do percolado *in natura* causou inibição do processo, principalmente da metanogênese, devido à alta produção de ácidos voláteis produzidos. Baldochi (1997) afirmou que a inoculação e a recirculação com percolado metanogênico tamponado, podem ter sido os fatores responsáveis pelo favorecimento da digestão anaeróbia no experimento realizado com a FORSU.

Veeken e Hamelers (2000) observaram que a taxa de recirculação de percolado *in natura* e o grau de mistura de resíduo com o inóculo são importantes parâmetros na operação dos reatores anaeróbios mesofílicos, tratando FORSU. Nessa pesquisa foi observado que o aumento da taxa de recirculação e do grau de mistura resultou em

maior transporte de massa de ácidos voláteis dos resíduos para o inóculo. Segundo esses autores, a taxa de recirculação deve ser gradualmente aumentada, com o processo da digestão, para prevenir irreversível acidificação do inóculo e inibição da hidrólise dos resíduos.

3.1.4 Cinética da Digestão Anaeróbia aplicados a FORSU

Noike *et al.* (1985) estudaram o processo de digestão anaeróbia dos resíduos sólidos e verificaram ser o modelo cinético de primeira ordem o que melhor foi representado. Verificaram a existência de dois tipos de compostos nos RSU, os facilmente degradáveis, como açúcares e aminoácidos, e o outro tipo, constituídos basicamente por substâncias lignino-celulolíticas.

Mace *et al.*, (2003) trabalharam na partida de dois digestores sob condições mesofílicas e termofílicas. Os autores realizaram um estudo da cinéticas das reações, o que permitiu estimar a produção máxima de metano com as constantes cinéticas de primeira ordem. A operação na faixa termofílica apresentou melhores resultados, com maior produção de metano, com produção máxima da ordem de 10% superior a mesofílica.

Vavilin *et al.*, (2003) desenvolveram um modelo de distribuição da digestão anaeróbia de RSU, descrevendo o balanço entre a taxa de hidrólise e a metanogênese em reatores anaeróbios de batelada e contínuos. O modelo utilizou como variáveis os AGV, biomassa microbiana e concentração de sódio. O modelo mostrou que na recirculação do percolado com ajuste de pH a neutralidade não melhora a produção de metano por não apresentar efeitos sobre a metanogênese dos acúmulos de AGV.

O processo de digestão anaeróbia dos resíduos sólidos envolve reações múltiplas, as quais precisam de mais de uma equação estequiométrica e mais de uma equação cinética para a sua descrição (Silveira, 1996).

A caracterização matemática das reações múltiplas em série de primeira ordem, com produto intermediário, é simples e descrita da seguinte forma:

Equação Estequiométrica: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k'_1} C$

Equações cinéticas: $(-ra) = \frac{-dCa}{dt} = k_1.Ca$

$$(rb) = \frac{dCb}{dt} = k_1.Ca - k'_1.Cb$$

$$(rc) = \frac{dCc}{dt} = k'_1.Cb$$

Diferenciando as equações acima pode-se determinar os valores de k_1 e k'_1 . As Equações diferenciadas são descritas pelas seguintes equações (SILVEIRA, 1996):

$$Ca = k_1.C_{ao}.e^{-k_1.t} \quad Cb = \frac{k_1.C_{ao}}{(k'_1 - k_1)}(e^{-k_1.t} - e^{-k'_1.t}) = \delta(e^{-k_1.t} - e^{-k'_1.t})$$

$$Cc = C_{a0} + \frac{k_1.C_{ao}.e^{-k'_1.t} - k'_1.C_{ao}.e^{-k_1.t}}{(k'_1 - k_1)}$$

Onde:

k = Constante de primeira Ordem (dia^{-1})

t = tempo (dias)

Ca_0 = Concentração inicial do Substrato (g.L^{-1})

Pinto (2000) aplicou o modelo matemático de reações em série para digestão da FORSU, considerando A como matéria orgânica, B o percolado (concentração da DQO no percolado) e C como a produção de biogás. Foi possível, de forma indireta, pela variação da DQO com o tempo de degradação avaliar o rendimento das atividades bacterianas envolvidas no processo.

3.2 TIPOS DE DIGESTORES PARA RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Essa revisão está principalmente direcionada para sistemas que utilizam a FORSU selecionada em uma estação central de triagem ou separadas na origem, citada aqui como bioresíduo (constituído basicamente por vegetais, frutas e resíduos de podas de jardim). Para todos os sistemas de tratamento apresentados nos próximos tópicos,

incluiu-se pré-tratamento - separação magnética, triturador, gradeamento, bombeamento, separação gravitacional ou pasteurização (Figura 2). Como pós-tratamento, a sequência típica envolve o desaguamento mecanizado, maturação aeróbia e tratamento da água residuária, mas existem alternativas como esquemas de desaguamento biológico ou separação mecânica a úmido, por meio dos quais podem ser recuperados vários produtos.

A literatura sobre digestão anaeróbia de resíduos sólidos muitas vezes pode parecer confusa ou difícil de ser sumariada; uma razão para isso é devida à dificuldade de se encontrar artigos com semelhanças experimentais, dada à grande diversidade de projetos que, com larga variabilidade, competem na composição do resíduo e escolhas de parâmetros operacionais (tempo de retenção, quantidade de sólidos, tipo de mistura, recirculação, inoculação, número de fases - estágios, temperatura etc.). O conhecimento empírico é uma regra e certamente não existe consenso quanto ao desenvolvimento ótimo de um reator para tratar resíduos sólidos municipais. As maiores razões para essas dificuldades são os complexos caminhos bioquímicos envolvidos e as novidades tecnológicas (MATA-ALVAREZ, 2002c).

A discussão e a avaliação de projetos de reatores são influenciadas por fatores biológicos, técnicos, econômicos e ambientais. Enquanto o biólogo se preocupa com taxa, estabilidade e reações bioquímicas, o engenheiro focaliza a manutenção dos equipamentos eletro-mecânicos e a operacionalização do sistema. Por outro lado, o projetista irá avaliar o projeto baseado em custos fixos e operacionais enquanto o engenheiro sanitarista considerará as emissões de poluentes e recuperação de energia e/ou materiais.

Schober e colaboradores (1999) que investigaram a digestão anaeróbia de RSU, com sólidos voláteis totais entre 7-8%, nas faixas mesofílicas e termofílicas, compararam suas diferenças, em reatores de 30 litros. Os melhores resultados foram obtidos quando utilizaram TCO de 6,0 g SV / L. dia e TDH de 11 dias e obtiveram remoção máxima de SV de 72% e produção de gás de 800 L biogás/ kg SV, para o reator mesofílico; e 80% de remoção de SV com produção de biogás de 830 L biogás/kg SV, para o reator termofílico.

Bolzonella *et al.*, (2003b) estudaram as variações nos parâmetros do processo de digestão anaeróbia, em condições transientes, quando um reator em escala piloto foi alimentado com diferentes tipos de substratos biodegradáveis (originado de coleta seletiva e de separação mecanizada). As condições transientes estudadas foram: passagem da temperatura mesofílica para a termofílica e o crescimento da taxa de carregamento orgânico na fase termofílica. Essas mudanças acarretaram um acentuado aumento no tempo de estabilidade do sistema. Os ácidos voláteis e a alcalinidade foram os parâmetros que representaram melhor entendimento do comportamento do processo, por sua sensibilidade às pequenas variações.

Há dois principais parâmetros que diretamente influenciam a escolha e classificação dos projetos dos reatores: número de estágios (fases) e concentração de sólidos totais (%ST) no fermentador porque esses parâmetros têm grande impacto no custo total, desempenho e credibilidade do processo de digestão.

Há dois principais tipos de processos de digestão anaeróbia para degradação da FORSU, distintas pela umidade: “úmida” (10-15% de matéria seca) e “seca” (24-40% de matéria seca). Luning *et al.*, (2003) compararam dois sistemas: a “seco” em escala real, o Valorga em La Coruña (Espanha) - e “úmido”, o Vagron em Gronigem (Holanda) (Figura 3 e Figura 4). Ambas podem ser consideradas tecnologias avançadas para digestão anaeróbia da FORSU e em ambas, a produção de gás é praticamente idêntica. É produzido muito mais esgoto no sistema a “úmido”, como esperado, mas isso é compensado por menor quantidade de resíduo para disposição final. O Sistema Vagron apresenta TCO maior, requerendo reatores de menores volumes em comparação com o sistema Valorga.

Figura 2 – Exemplos de unidades utilizadas com digestores anaeróbios para resíduos sólidos.

Fonte: MATA-ALVAREZ, 2002c.

3.2.1 Sistemas de uma fase

A digestão anaeróbia dos resíduos orgânicos é acompanhada por uma série de transformações bioquímicas que, em primeira fase, podem relativamente ser separadas em hidrólise, acidificação e liquefação; em uma segunda fase, na formação de acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, posteriormente são transformados em metano. Em sistemas de uma fase, todas essas transformações são realizadas simultaneamente e em um único reator, enquanto nos sistemas de duas ou multi-fases, as reações são realizadas seqüencialmente e, no mínimo, em dois reatores.

Segundo De Baere (2000), na Europa, aproximadamente 90% das estações em operação para digestão anaeróbia da FORSU e bioresíduos são sistemas de uma fase e estão divididas segundo suas condições operacionais em a seco e a úmido. A comunidade científica, contudo, prefere estudar unidades de duas fases, por terem mais recursos de controle e permitirem investigar os compostos intermediários formados no processo de digestão. Por outro lado, a área industrial prefere utilizar sistemas de uma fase dado seu desenvolvimento simples e por apresentarem, com menor frequência, falhas técnicas e, principalmente, pelo menor custo de investimento. Para a maioria dos resíduos, o desempenho biológico dos sistemas de uma fase é semelhante ao dos sistemas de duas fases, sobretudo se cuidadosamente desenvolvido e operado (WEILAND, 1992).

3.2.1.1 *Sistemas de uma fase a úmido*

Esse sistema parece atrativo devido à sua similaridade aos sistemas há décadas utilizados para estabilização anaeróbia de biosólidos produzidos em estações de tratamento de esgotos. A consistência física do resíduo orgânico é conseguida por meio de bombeamento de água, para obtenção de teor de sólidos totais entre 10 e 15% e mistura completa com três palhetas por eixo. (MATA-ALVAREZ, 2002b).

Diz-se hoje ser aparente a simplicidade do sistema de uma fase a úmido; motivo pelo qual é importante considerar aspectos técnicos, para garantia de satisfatório desempenho do processo. (WESTERGARD e TEIR, 1999; FARNETI *et al.*, 1999) (Tabela 2). O pré-tratamento, que tem por objetivo retirar possíveis contaminantes,

inevitavelmente, também remove 15-25% dos STV, e ocasiona proporcional queda na produção de biogás (FARNETI *et al.*, 1999).

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens do sistema de uma fase a úmido

CRITÉRIO	VANTAGEM	DESVANTAGEM
TÉCNICO	Inspirado em processos conhecidos	Curtos-circuitos Flutuações Abrasão com a areia Pré-tratamento complicado
BIOLÓGICO	Diluição de inibidores com água	Sensibilidade a inibidores Perda de SV com inertes e plásticos
ECONÔMICO E AMBIENTAL	Os equipamentos manuais são mais baratos (compensando o pré-tratamento adicional e maior volume do reator)	Alto consumo de água Alto consumo de energia para aquecer grandes volumes

Fonte: MATA- ALVAREZ (2002c)

Os três principais indicadores do desempenho biológico são: taxa, grau de conclusão e estabilidade das reações biológicas. O grau de conclusão é a comparação entre a produção de biogás obtida no reator por unidade de massa do substrato, e a produção máxima obtida em reatores de batelada de bancada operados sob condições ótimas. O biogás produzido é pouco usado, dado a sua grande dependência da composição do resíduo, ou seja, o processo ainda representa interesse quanto ao que produz. Por exemplo, em uma estação em escala real a produção de metano varia entre 170 e 320 Nm³ CH₄/ ton SV (40 e 75% de redução de SV) durante o verão e o inverno, respectivamente; embora no verão, seja maior a parcela de podas de árvore na composição do resíduo (SAINT-JOLY *et al.*, 2000), restos de podas de jardins comparada a rejeitos de cozinha são conhecidos por sua baixa produção de biogás pelo fato de resíduos vegetais serem compostos por material de difícil degradação (fibras de lignino-celulose). Pavan *et al.*, (1999) trabalhando em reatores anaeróbios iguais, observaram o dobro da redução de SV utilizando bioresíduo separado na origem comparado a FORSU separada mecanicamente. Tal diferença não se deve ao desempenho do processo, mas à dificuldade na triagem das usinas na separação mecânica, as quais geram resíduos com grande proporção de matéria orgânica de difícil biodegradação (recalcitrante), tal como plástico. A Figura 3 apresenta o sistema a “úmido” Vagron, na Holanda.

Figura 3 – Sistema Vagron a “úmido” de Groningen, Holanda.

Fonte: LUNING *et al.*, 2003.

O critério mais freqüente para medir desempenho biológico é a taxa de reação, que pode ser expressa como taxa de adição de substrato, isto é, taxa de carregamento orgânica máxima - TCO_{Max} (kg SV/m³ reator.d); ou como taxa de formação de produtos, ou seja, o volume de gás seco, metano (sobre condições padrão de temperatura e pressão) produzido por unidade de tempo por volume de reator (Nm³ CH₄/m³ reator.d). Esses indicadores são mais utilizados que a produção de gás ou percentual de redução de SV por serem menos sensíveis a componentes hostis presentes nos resíduos sólidos e por melhor refletirem o nível de atividade biológica que o reator pode sustentar. (MATA- ALVAREZ, 2002c)

Pavan *et al.*, (1999b) examinaram o desempenho de um sistema piloto de uma fase a úmido para tratar FORSU e bioresíduo. A TCO mantida para FORSU separada mecanicamente sobre condições termofílicas foi de 9,7 kg SV/m³ reator.d. A mesma TCO, contudo, foi insustentável quando o alimento foi trocado para bioresíduo com segregação na origem, para o qual a TCO_{Max} foi de 6 kg SV/m³ reator.d.

Weiland (1992) encontrou TCO_{Max} similares utilizando vários resíduos agro-industriais sob condições mesofílicas, sempre com relação C/N maiores que 20.

Em 1999, duas estações inovaram com a digestão anaeróbia da FORSU com processos a úmido. Uma em Verona, Itália, projetada para uma TCO de 8 kg SV/m³ reator.d (FARNETI *et al.*, 1999); e outra em Groningen, Holanda, projetada para uma capacidade de 5 kg SV/m³ reator.d (92.000 ton FORSU por ano, em quatro reatores com 2.750 m³ cada). (MATA-ALVAREZ, 2002c)

Os sistemas a úmido de uma fase apresentam vantagens econômicas, pois os equipamentos utilizados são mais baratos (bombas e tubulações), comparados com os sistemas a seco. Essa vantagem é, contudo, balanceada pelo alto investimento da construção de um reator maior com mistura interna, grandes equipamentos de desaguamento e a realização de um bom pré-tratamento da FORSU. Geralmente, esse investimento se compara ao de uma estação a seco. (MATA-ALVAREZ, 2002b).

Na pesquisa de Xu *et al.*, (2003) a degradação da fração orgânica de resíduos sólidos foi realizada em reatores de uma fase com teor de umidade de 88% (com um reator sem recirculação e outro com taxa de recirculação de 1,0 mL/min). Eles observaram que no quarto dia de operação houve aumento da concentração de ácidos voláteis no reator com recirculação, enquanto no reator sem recirculação o aumento somente foi observado a partir do nono dia de operação.

3.2.1.2 *Sistemas de uma fase a seco*

Enquanto os sistemas a úmido foram inspirados nos digestores de lodo, pesquisas dos anos 80 demonstraram que a produção de biogás foi maior em sistemas nas quais os resíduos eram mantidos em estado sólido, isto é, não diluídos com água (SPENDLIN & STEGMANN, 1988; BAETEN & VERSTRAETE, 1993; OLESZKIEWIEWICZ & POGGI-VARALDO, 1997). As primeiras estações construídas foram a úmido; contudo, novas estações concebidas na última década são de ambos os tipos, a seco e úmidas (DE BAERE, 1999). A Figura 4 apresenta uma estação em escala real a seco, tipo Valorga, na Espanha.

Nos sistemas a seco, o teor de sólidos totais do meio de reação é mantido entre 20-40%; eventualmente, para substâncias muito secas (ST superior a 50%) é necessária sua diluição com água (OLESZKIEWIEWICZ & POGGI-VARALDO, 1997). As

características físicas do meio impõem técnicas apropriadas de manipulação, mistura e pré-tratamento, fundamentalmente diferentes das utilizadas nos sistemas a úmido. Para esses sistemas devem ser utilizados reatores *plug-flow*, devido à alta viscosidade do resíduo, diferente do caso dos reatores a úmido que são de mistura completa.

Figura 4 – Sistema Valorga a “seco” de La Coruna, Espanha.

Fonte: LUNING *et al*, 2003.

Para bom equilíbrio do sistema é primordial que haja boa inoculação para prevenir sobrecargas e acidificação (MATA-ALVAREZ, 2002c). Os sistemas a seco apresentam menor sensibilidade à inibição que os sistemas a úmido (OLESZKIEWIEWICZ & POGGI-VARALDO, 1997). Six & De Baere (1992) reportam que a inibição por amônia ocorreu em um sistema Dranco termofílico operando resíduos com relação C/N superiores a 20. Esse mesmo valor limite foi detectado por Weiland (1992) para sistema a úmido mesofílico, cujo valor limite variou entre 2,5 e 3,0 g/L de nitrogênio amoniacal para sistemas comerciais (FRUTEAU DE LACLOS *et al.*, 1997). A Tabela 3 apresenta as principais vantagens e desvantagens da utilização de um sistema a seco.

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens do sistema de uma fase a seco

CRITÉRIO	VANTAGEM	DESVANTAGEM
TECNICO	<ul style="list-style-type: none"> • Reator sem partes móveis em seu interior • Inertes e plásticos devem ser retirados • Ausência de curto-circuito 	Resíduos secos (<20% ST) não podem ser tratados sozinhos
BIOLÓGICO	<ul style="list-style-type: none"> • Menor perda de SV no pré-tratamento • Maior TCO • Limitada dispersão de picos com concentração de inibidores 	Pequena possibilidade para diluir inibidores com água limpa
ECONOMICO E AMBIENTAL	<ul style="list-style-type: none"> • Pré-tratamento mais barato e reatores menores • Higienização completa • Requer pouca água • Pouco calor requerido 	Maiores e de manipulação do resíduo mais cara (compensado por um reator menor e mais simples)

Fonte: MATA- ALVAREZ (2002c)

Os reatores apresentam produção de biogás que variam entre 90 Nm³/ton para resíduos de jardim e 150 Nm³/ton para resíduos de cozinha (FRUTEAU DE LACLOS *et al.*, 1997; DE BAERE, 1999). Essas produções correspondem a 210-300 Nm³ CH₄/ton SV, isto é, degradação entre 50-70% quanto STV. A TCO varia entre 5 e 15 kg SV/m³.dia (DE BAERE, 1999).

As diferenças econômicas entre o sistema a seco e a úmido são pequenas, a investimento e custos operacionais. Os custos naturais para os sistema a úmidos são maiores, uma vez que utilizam aproximadamente 1 m³ de água limpa por tonelada de FORSU tratada, o que resulta em quantidade de consumo dez vezes maior de água. Como consequência, para os sistemas a seco, o volume de água residuária a ser descartada é menor. Outra vantagem ambiental é o fato de, em condições termofílicas, o reator garantir completa higienização do resíduo e, como produto final, um composto livre de patogênicos (BAETEN & VERSTRAETE, 1993).

Bolzonella *et al.* (2003) realizaram estudo sobre a partida de uma estação piloto para degradação da FORSU oriunda da estação de tratamento de resíduos sólidos da

cidade de Verona, Itália, com capacidade de 500 ton/dia, operando com resíduo semi-seco, com início em condições mesofílicas passando à termofílica. O sistema apresentou produção específica de biogás de 0,23 m³/kg STV e taxa de produção de gás de 2,1 m³/m³.dia, operando a uma taxa de carregamento orgânica específica de 0,135 kg STV_{resíduo}/kg STV_{reator} d. A aclimação gradual da biomassa nos reatores não acarretou qualquer prejuízo ao desempenho da mesma.

3.2.2 Sistemas de duas-fases – multi-estágios

O desenvolvimento da digestão anaeróbia em sistemas de multi-estágios foi idealizado para que, em reatores separados, pudessem se realizar os diferentes estágios da digestão anaeróbia (DA) e assim, promover flexibilidade na otimização de cada um dos reatores. (GHOSH *et al.*, 1999; SHARMA *et al.*, 1999). Geralmente são utilizados dois reatores, o primeiro para hidrólise/liquefação-acetogênese e o segundo para metanogênese. No primeiro reator, a taxa de reação é limitada pela taxa de hidrólise da celulose; no segundo, pela taxa de crescimento microbiano das metanogênicas (LUI e GHOSH *et al.*, 1997; PALMOLMOWSK e MÜLLER, 1999; SHARMA *et al.*, 1999). O processo de duas fases permite aumentar a taxa de hidrólise pela utilização da condição microaerofílica no qual pequena quantidade de oxigênio é injetada na zona anaeróbia ou outras condições (CAPELA *et al.*, 1999; WELLINGER *et al.*, 1999). Para a metanogênese, a taxa de crescimento ótima foi conseguida com desenvolvimento de um reator com alta retenção de biomassa (WEILAND, 1992; KÜBLER e WILD, 1992). Um importante passo é a necessidade de removerem-se as partículas suspensas depois da hidrólise. Processos de multi-estágios geralmente são classificados como de baixa e alta quantidade de sólidos. (VERMA, 2002).

Viturtia *et al.*, (1995) compararam o desempenho dos sistemas de uma com o de duas fases, com uso dos mesmos meios de reação (bioresíduo). Concluíram que os rendimentos são menores nos sistemas de duas fases simples, provavelmente devido às elevadas taxas de carregamento orgânico. Eles também acreditam que o sistema não parece apropriado para tratar esse tipo de resíduos, a não ser que seja equipado para controlar a hidrólise. O sistema de uma fase é mais simples e pode produzir o mesmo rendimento.

A complexidade técnica dos sistemas de duas fases, em relação ao de uma fase, não tem promovido os esperados aumentos nas taxas de crescimentos (WEILAND, 1992). De fato, a principal vantagem do sistema de duas-fases não é o aumento na velocidade de degradação, mas a já fundamentada biologia, do processo, que se traduz em credibilidade para resíduos que produzam desempenho instável em sistemas de uma fase. Consegue-se essa credibilidade pela adequada mistura e tamponamento dos resíduos, pela alimentação controlada e, se possível, pela co-digestão com outros tipos de resíduos (WEILAND, 2000). A Tabela 4 apresenta as vantagens e desvantagens da utilização de sistemas de duas-fases.

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens da utilização dos sistemas de duas fases para a digestão anaeróbia da FORSU.

Critério	Vantagens	Desvantagens
Tecnológico	flexibilidade de planejamento	Complexo
Biológico	melhor afinidade por celulose resíduos de residências	menor produção de biogás (quando os sólidos não são convertidos a metano)
Econômico e Ambiental	pouco metal pesado no composto (quando os sólidos não são metanizados)	Maior investimento

Fonte: Weiland (2000)

Raynal *et al.*, (1998) aplicaram a digestão anaeróbia em sistemas de duas fases em escala de laboratório para substratos vegetais: pele de batata, restos de salada verde, restos de salada com cenoura, polpa de maçã. Como reator metanogênico utilizaram um filtro anaeróbio. Avaliaram o efeito do pH, carregamento e TDH. Com exceção da poupa de maçã, todos hidrolisaram mais de 80% e, no reator metanogênico, os ácidos formados foram convertidos à taxa superior a 80%, com TDH de 17 dias.

Algumas indústrias utilizam esse sistema para degradarem seus resíduos. Borja e colaboradores (2002) estudaram um sistema de duas fases tratando resíduos sólidos de uma indústria produtora de azeite de oliva em três faixas de concentração de substrato do alimento: 34,5, 81,1 e 113,1 g DQO/L. O tempo de detenção variou entre 40 e 8,3 dias para a concentração de 34,5 g DQO/L e entre 50 e 10 dias para as outras duas

concentrações. O sistema apresentou remoção de DQO e de STV de 88,4 e 90,9%, respectivamente para as outras duas. A máxima produção de metano conseguida foi de 2,12 L CH₄/L. dia para taxa de carregamento orgânico de 12,02 g DQO/L e TDH de 12,5 dias. O sistema tolerou sobrecargas orgânicas de até 15,03 g DQO/L.

Em outro estudo, com o mesmo resíduo, Borja *et al.*, (2003) determinaram os parâmetros cinéticos da digestão anaeróbia em temperatura mesofílica, utilizando o modelo de produção de metano de Chen-Hashimoto. Os autores concluíram que as constantes cinéticas foram afetadas pela variação na concentração do substrato, principalmente pela presença de compostos fenólicos e substâncias tóxicas.

Biey *et al.*, (2003), utilizando como modelo um sistema Dranco, desenvolveu um digestor para resíduos de feiras em temperaturas mesofílicas com teor de sólidos totais entre 14,5 – 17%. A taxa de carregamento orgânico do sistema foi de 4,1 kg SV/m³reator.d, a produção biogás foi de 5 m³/m³reator.d e 60–70% de metano no biogás. Com esses valores foi possível si iniciar a cada três semanas uma nova batelada. O reator foi operado em países de baixa tecnologia com o objetivo de se aproveitar o biogás. O Congo foi o primeiro escolhido pelos pesquisadores. Naquela localidade uma tonelada de resíduo chegou a gerar 100 m³ de biogás que corresponde a 60 L de querosene estimado a um custo de 60 dólares. Contudo, o investimento é de 1,2 a 1,5 superior que para uma usina de compostagem aeróbia.

3.2.2.1 Sistema sem retenção de Biomassa

O mais simples dos sistemas de duas fases preliminarmente utilizado em investigações laboratoriais, consiste em dois reatores de mistura completa em série (PAVAN *et al.*, 1999a; SCHERER *et al.*, 1999) . A maior vantagem dos sistemas de duas fases é sua grande estabilidade biológica, principalmente para resíduos facilmente degradáveis como frutas e vegetais (PAVAN *et al.*, 1999a). A razão comumente citada é o fato de o metabolismo mais lento da metanogênese em relação a acidogênese pode conduzir a acumulação inibitória de ácidos. Pavan *et al.*, (1999a) compararam o desempenho de sistemas de uma e duas fases com reator de mistura completa alimentado com resíduos facilmente hidrolisáveis, oriundos de feiras e mercados.

Enquanto o sistema de uma fase falhou a uma carga de 3.3 kg SV/m³.d, o desempenho do sistema de duas fases manteve-se estável até à taxa de carregamento orgânico de 7 kg SV/m³.d.

Podem acontecer pequenas flutuações da taxa de carregamento orgânico (TCO), que acarretaria em pequena sobrecarga no sistema de uma fase. No sistema de duas fases, contudo, as flutuações nos valores de ácidos devido a mudança na a TCO são tamponadas no primeiro estágio, para que a TCO aplicada no segundo estágio seja mais uniforme, em tempo e espaço. De fato, esse tamponamento da TCO no primeiro estágio é similar ao efeito da configuração *plug-flow* frequentemente utilizado nos sistemas de uma fase a “seco” pelo fato de o sistema *plug-flow* com mistura externa deixar grandes áreas do digestor não exposto ao trânsito de grandes concentrações de inibidores (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2000).

Como mostrado por Edelman *et al.*, (1999), o efeito tampão da TCO desenvolvido no pré-digestor é benéfico somente para resíduos pobres em celulose, porque a metanogênese, e não a hidrólise-acidificação, é fator limitante do processo. Para a maioria dos resíduos, contudo, o fator limitante do processo é a hidrólise da celulose (NOIKE *et al.*, 1985⁴ *apud* MATA-ALVAREZ, 2002a).

O segundo tipo de inibição, originado pela composição média desbalanceada dos resíduos, é tão deletéria para o sistema de duas fases como para o de uma fase, exceto em casos onde o sistema de duas fases seja equipado com sistema de retenção de biomassa (crescimento aderido em reator de leito fixo) no segundo estágio (reator metanogênico). (MATA-ALVAREZ, 2002a)

3.2.2.2 *Sistema com retenção de Biomassa*

Para aumentar as taxas de crescimento e resistir à cargas de choque ou substâncias inibidoras, é necessário aumentar a densidade populacional dos consórcios metanogênicos no segundo estágio (WEILAND, 1992). Nesse estudo o autor comparou

⁴ Noike. T., Endo, G., Chang, J., Yagushi, J e Matsumoto, J. (1985) *Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limitingstep in anaerobic digestion* .Biotechnology. Bioeng. **27**: 1482-1489.

sistemas pilotos de uma e duas fases a úmido para tratamento de resíduos agro-industrial de alta degradabilidade. Enquanto o sistema de uma fase falhou a TCO de 4 kg SV/m³.d com produção inibitória de amônia de 5 gNH₄/L, o mesmo resíduo pôde ser tratado no sistema de duas fases a uma TCO de 8 kg SV/m³.d, sem prejuízo à metanogênese. A estabilidade da metanogênese foi atribuída à alta concentração bacteriológica obtida no reator de contato com clarificador interno usado no segundo estágio.

Outra consequência dos sistemas de duas fases com retenção de biomassa é a possibilidade de serem aplicadas altas TCO no reator metanogênico, com valores entre 10 e 15 kg SV/m³.d, (WELLINGER *et al.*, 1999). Essas altas taxas promovem redução de 20-30% na produção de biogás. Devido ao fato de as partículas grossas de sólidos serem mantidas depois do curto estágio de hidrólise, com resíduos de polímeros biodegradáveis, elas não são alimento para o reator metanogênico (KÜBLER e WILD, 1992; GARCIA e SCHALK, 1999)

Vogt *et al.*, (2002), após um sistema para romper os componentes lignino-celulolíticos, utilizaram um reator piloto de duas fases com elevada retenção de sólidos à temperatura termofílica para anaerobiamente degradar resíduos sólidos urbanos. A produção de metano foi de 0,36 m³ CH₄/ kg SV, com aumento de 40%, comparado a sistema de uma fase. O sistema de ruptura promoveu aumento de 40% nos sólidos totais e, por conseguinte, maior redução de sólidos voláteis com substancial produção de energia térmica e elétrica.

3.2.3 Sistemas em Batelada

Nos sistemas em batelada, os digestores são preenchidos com resíduo fresco, com ou sem adição de inóculo, para reagirem até total degradação a seco, isto é, 30-40% ST. Os sistemas em batelada - que é um aterro sanitário em um reator - alcançam 50 a 100 vezes maiores taxas de produção de biogás comparadas às de aterros sanitários, devido a dois fatores: o percolado, continuamente recirculado, permite dispersão do inóculo, nutrientes e ácidos e, de fato, equívale a uma mistura parcial; os sistemas em

batelada são operados a temperaturas maiores que as normalmente observadas nos aterros (MATA-ALVAREZ, 2002a).

Sistemas em batelada não têm apresentado sucesso comercial. Contudo, A Tabela 5 apresenta as características específicas dos sistemas em batelada, tais como projeto simples, fácil controle e baixo investimento o tornam atrativo, especialmente para países em desenvolvimento (OUEDRAOGO, 1999).

A marca dos sistemas em batelada é a clara separação entre a primeira fase, na qual a acidificação acontece muito mais rapidamente que a metanogênese; e a segunda fase, na qual os ácidos são transformados em biogás. Foram reconhecidos três sistemas básicos em batelada, diferenciados entre si pelo local de acidificação e metanogênese. (Figura 5)

Figura 5 – Configuração dos padrões de recirculação de percolado em diferentes sistemas em batelada.

No sistema em batelada de fase simples, o percolado é recirculado para a parte superior do mesmo reator no qual é produzido. Este é o princípio do *Biocel Process*, já implantado em escala real em Leystad, Holanda, tratando 35,000 ton/ano de bioresíduo segregado na origem (TEN BRUMMELER, 1999). Ao lado dos biodigestores fazem-se necessários digestores de desaguamento, também denominados decantadores, para retirarem o excesso de percolado que servirão também como inóculo e água de diluição para o processo. Para abertura e esvaziamento das bateladas devem ser observadas

medidas de segurança, uma vez que, podem acontecer condições explosivas (TEN BRUMMELER, 1992).

Tabela 5 – Vantagens e desvantagens dos sistemas em batelada

Critério	Vantagens	Desvantagens
Tecnológico	Simplicidade Pouca tecnologia	Entupimentos Risco de explosão no esvaziamento
Biológico	Segurança devida a nichos e uso de vários reatores	Baixa produção de biogás devido a canalização do percolado Baixa TCO
Econômico e Ambiental	Baixo preço, aplicável a países em desenvolvimento Pequeno consumo de água	Necessidade de grandes áreas (comparável a compostagem aeróbia)

Fonte: MATA-ALVAREZ, 2002c

Nos reatores sequenciais em batelada, o percolado de um reator recentemente alimentado com altos níveis de ácidos orgânicos é recirculado para outro reator mais maduro no qual já se realiza a metanogênese. (Figura 5). O percolado do último reator, com poucos ácidos e carregado de tampão bicarbonato, é bombeado para novo reator. Esta configuração elimina a mistura do resíduo antigo – inóculo - com o resíduo fresco, uma vez que o percolado servirá como inóculo para acelerar a partida.

No projeto do sistema híbrido batelada-UASB, reator maturo no qual acontece metanogênese, é o reator UASB. O reator UASB, no qual a microflora se acumula em grânulos, adequou-se bem ao tratamento de líquidos com altos níveis de ácidos orgânicos e altas taxas de carregamento (Figura 5) (ANDERSON & SAW, 1992; CHEN, 1999). Esse sistema é muito semelhante ao sistema de duas fases com retenção de biomassa; a diferença é que o primeiro estágio é um simples reator com enchimento único ao invés de um reator com mistura. Outro reator utilizado como reator metanogênico é o filtro anaeróbio.

Filtros anaeróbios são reatores que dispõem de camada suporte de material inerte, em cuja superfície ocorre a fixação de microrganismos formando um biofilme e em cujos interstícios podem se agregar microrganismos na forma de grânulos e flocos; neles a matéria orgânica é estabilizada convertendo-a em metano e gás carbônico.

Libânio *et al.*, 2003, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG, estão desenvolvendo trabalho com reatores acidogênicos de 700 L alimentados com resíduos da coleta urbana e um reator UASB para a fase metanogênica. Verificaram que o sistema de duas fases promoveu estabilização dos resíduos em tempo consideravelmente menor que o reator de sistema de uma fase ou reatores sem recirculação. Os autores concluíram, também, que a utilização de percolado como inóculo induziu a atividade metanogênica obtendo concentração de metano no biogás da ordem de 60%.

A retenção celular em uma superfície depende da natureza do material suporte, de sua superfície útil, porosidade e cargas eletrostáticas. A acumulação de massa celular em biofilme aderido a determinado suporte depende da velocidade de crescimento celular, da velocidade de utilização do substrato, do processo de respiração endógena e da perda, por cisalhamento, proveniente dos distúrbios hidrodinâmicos do reator. A estabilidade da retenção celular depende das propriedades das ligações celulares que variam em função do pH, da força iônica e características de carregamento hidráulica e orgânica etc.

Vários trabalhos utilizaram o filtro anaeróbio como reator metanogênico de um sistema de duas fases tratando FORSU: (GHOSH, (1985); GHOSH *et al.* (1999); TEN BRUMMELER, (1993); MATA-ALVAREZ *et al.*, (2000); MATA-ALVAREL (2002a); O'KEEFE *et al.*, (2000); PAVAN *et al.*, (2000); QASIM, (1994); VEEKEN *et al.*, (1999); VIÉITEZ, (2000).

A estação *Biocel* em Lelystad, Holanda produz, em média, 70 kg biogás/ton de FORSU separada na origem. Esse resultado é 40% menor que a produção de biogás de um reator de uma fase tratando o mesmo resíduo (TEN BRUMELLER., 1999; DE BAERE, 1999). Essa baixa produção é resultado da canalização de percolado, isto é, da não uniformidade na aspersão do percolado que, invariavelmente, cria caminhos

preferenciais. A TCO desse processo varia entre 3,6 – 5,1 kb SV/m³. dia (TEN BRUMMELER, 1999).

Nos reatores sequenciais em batelada, a conversão de ácidos no reator maturo produz rápida queda dos ácidos produzidos; desta forma é um processo mais seguro e com pouca variação na composição do biogás (O'KEEFE *et al.*, 2000; SILVEY *et al.*, 2000).

Dada à simplicidade técnica dos sistemas em batelada, os custos com investimentos são 40% menores que os custos com alimentação contínua (TEN BRUMMELER, 1992). A área necessária para os sistemas em batelada é, contudo, consideravelmente maior comparado ao sistema com alimentação contínua a seco - aproximadamente 10 vezes maior por tonelada de FORSU tratada. Custos operacionais, por outro lado, são semelhantes aos de outros sistemas (TEN BRUMMELER, 1992)

Rodriguez Iglesias e colaboradores (2000) tentaram reproduzir o comportamento de um aterro sanitário utilizando um reator em batelada com recirculação para digerir RSU. Primeiramente, introduziram 48,5 kg de RSU em um reator piloto de PVC. A fase metanogênica tem início após 264 dias de operação. Em um segundo estágio, 66 kg de RSU novo foram adicionados à parte superior do reator - segunda célula. No terceiro estágio, 59 kg de RSU foram colocados no digestor do segundo estágio - terceira célula. O resíduo foi mais rapidamente digerido no segundo e terceiro estágios: segundo estágio: 55% de CH₄ no 20^o dia; terceiro estágio: 50% de CH₄ no 30^o dia.

Vavilin *et al.*, (2002) desenvolveram um modelo matemático para avaliar os efeitos dos ácidos voláteis no equilíbrio entre taxas de hidrólise, acetogênese e metanogênese durante a digestão anaeróbia de resíduo sólido e concluíram que, devido à alta concentração inicial de ácidos voláteis, a digestão anaeróbia do resíduo sólido em batelada foi totalmente inibida.

Leite e colaboradores (2002) investigaram a influência do teor de umidade na performance da digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos tratados em reatores de batelada operando com alta concentração de sólidos. O experimento foi desenvolvido em quatro reatores anaeróbios de batelada, operados com substrato composto com 80%

de fração orgânica putrescível dos resíduos sólidos urbanos e 20% de lodo de esgoto sanitário. Dois dos reatores operaram com teor de umidade de 70% e os outros dois com teor de umidade de 80%. Constataram que os reatores alimentados com 80% de umidade apresentaram melhor performance que os reatores alimentados com 70% de umidade. Isto pode estar relacionado a alguns fatores como: limitação no transporte de massa, pouca penetração e distribuição dos microrganismos em toda a massa do substrato.

Wang *et al.*, (2003) utilizaram um reator híbrido, empregando um reator UASB como metanogênico, para operar um sistema semi-contínuo de digestão de biomassa originária de restos de alimentos; 99% do metano gerado era proveniente da fase metanogênica, com média de 71%. Essa concentração foi benéfica para recuperação de energia. No final da operação, foi removido 78% dos SVT e obtido 0,29 L CH₄ /g SVT.

3.3 EXPERIÊNCIAS COM REATORES APLICADOS A FORSU - DESCRIÇÃO DAS TECNOLOGIAS

Apesar do processo de digestão anaeróbia existir há muitos anos, sua aplicação para tratamento da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) é relativamente recente e vem se ampliando ano a ano. Uma das causas desse aumento é a implantação, em algumas cidades, de coleta seletiva dos resíduos sólidos e dos sistemas de triagem em usinas, que motivaram o estudo de novas formas de seu tratamento.

O sistema de digestão anaeróbia, também chamado fermentação, gaseificação ou metanização, utiliza reatores fechados para controlar o processo anaeróbio e coletar todo o biogás produzido. A produção de biogás depende da composição do resíduo tratado e das condições internas do reator. Por exemplo, a taxa de digestão anaeróbia pode ser aumentada pela operação em certas faixas de temperatura. Os modernos digestores anaeróbios são construídos para controlar as condições de reação, otimizando as taxas de digestão e produção de biogás (RISE-AT, 1998).

Para o tratamento da FORSU, que apresente alto teor de umidade como característica física e inviabilize vários tipos de tratamentos como incineração, restam poucas possibilidades, dentre elas a biometanização e compostagem.

A Biometanização ou digestão anaeróbia, é uma tecnologia que apresenta vantagens sobre a compostagem, apresenta também, certos inconvenientes (MATA-ALVAREZ, 2002b):

- O processo é mais complexo com maior quantidade de etapas a serem cumpridas a partir do momento que a FORSU entra no reator.
- O investimento inicial para implantação do projeto é mais elevado, por necessitar mais obras de engenharia.
- O efluente não sai do digestor totalmente estabilizado e, se o objeto final for a obtenção de composto de qualidade, faz-se necessária uma etapa final de estabilização aeróbia – a compostagem.

Os primeiros estudos da digestão anaeróbia de resíduos sólidos tiveram início na segunda metade da década de 1970. No início da década de 1980, em Broni, Itália, foi construída a primeira estação em escala piloto (DE BAERE e VERSTRAETE, 1984). As atividades comerciais no campo da digestão anaeróbia dos resíduos sólidos urbanos datam da segunda metade da década de 1980 e, em 1988, a empresa Valorga construiu a primeira estação em escala real, uma estação de digestão a seco construída na cidade de Amiens – França, com capacidade de 85.000 ton/ano de RSM. Na Figura 6 é apresentada uma fotografia desse sistema.

Atualmente, para resíduos industriais, a digestão anaeróbia pode ser considerada tecnologia madura (RIGGLE, 1998). Segundo De Baere (1999) a quantidade de resíduos sólidos tratados por digestão anaeróbia passou de 122.000 ton/ano em 1990 a mais de um milhão de toneladas em 2000, o que revela enorme avanço na utilização dessa tecnologia.

Figura 6 – Sistema Valorga instalado em Amiens, França, com capacidade de 85.000 ton/ano de RSM.

Fonte: Matas-Alvarez, *et al.*, 2002c

No tratamento de resíduos sólidos a compostagem é consumidora de energia e a digestão anaeróbia apresenta a vantagem de produzi-la. Alias, trata-se de energia renovável, que contribui para a diminuição dos gases que causam o efeito estufa (Tabela 6). Esse balanço energético favorável representa vantagem e notável economia nos custos. Outra vantagem é ser tecnologia especialmente adequada para tratamento de resíduos com alto grau de umidade, requerendo um equilíbrio de nutrientes (relação C/N) menos restrito que a compostagem. Assim, na ausência de resíduos de poda de árvores, tecnicamente a digestão anaeróbia pode ser mais conveniente que a compostagem. (MATA-ALVAREZ, 2002c)

Tabela 6 – Consumo de Energia e redução de emissão de CO₂

	Consumo de Energia (MJ _p /ton bioresíduo)	CO ₂ (kg/ton bioresíduo)	
		Energia	Composto (potencial)
Compostagem	260	-20	175
Digestão Anaeróbia	-960	70	115

Fonte: Mata- Alvarez, 2002c.

Os reatores com sistemas de agitação são os mais utilizados para a digestão anaeróbia da FORSU, devido principalmente a grande quantidade de sólidos em suspensão presentes no substrato. Todos os sistemas comerciais são muito parecidos, apresentando variações simples em seus sistemas de agitação, recirculação e calefação etc. (MATA-ALVAREZ, 2002c).

Hansen e colaboradores (2003) estudaram a influencia de três métodos de pré-tratamento da fração orgânica e suas influências nas características químicas do substrato de cinco diferentes cidades da Dinamarca. Concluíram que o tipo de pré-tratamento influenciou a composição química dos resíduos e que a variação entre residências uni e multi-familiar não influenciaram a sua composição. Na produção de metano os autores encontraram pouca diferença.

De início, todas as estações de digestão operavam em temperaturas mesofílicas. A primeira estação termofílica, de fermentação a “seco”, começou a operar em 1992. A capacidade operacional de estações mesofílicas cresceu em 350.000 ton durante o período de 1994 até 1999, enquanto a capacidade termofílica cresceu em 280.000 ton, ou seja, 70.000 ton e 56.000 ton por ano respectivamente. Estações termofílicas foram desenvolvidas mais tarde. Atualmente, porém elas têm sido assinaladas como uma segura forma de fermentação, principalmente pela vantagem de eliminar patogênicos durante a fase anaeróbia (DE BAERE, 1999; VERMA, 2002).

O avanço da tecnologia da digestão anaeróbia da FORSU encontra especial destaque na Europa, nos países da costa do Mediterrâneo, nos quais os resíduos sólidos apresentam caráter apropriado a tratamento com esta tecnologia. A cidade de Barcelona na Espanha, desde 1997 trata seus resíduos por sistema *Ecoparc-1* com capacidade de

140.000 ton/ano e outras cidades seguiram seu exemplo e passaram a usar essa tecnologia. Para o final do ano de 2004 a capacidade deve alcançar aproximadamente 1.300.000 ton/ano, o que levaria a Espanha a ser a líder mundial nesse tipo de instalação (MATA-ALVAREZ, 2002a).

Em países como a Alemanha, que começou a tratar a FORSU há poucos anos, o mercado para a digestão anaeróbia (DA) ainda é pouco explorado, dada a grande quantidade de usinas de compostagem. Seu crescimento, deve acontecer depois de as usinas de compostagem saturarem suas capacidades, quando serão instaladas assim novas estações de digestão anaeróbia. Na Suíça, nove estações foram construídas, com capacidade total de 78.500 ton/ano, ou 8.722 ton de capacidade anual média; pequena se comparada a grandes projetos construídos na Bélgica, Holanda e França, nos quais a capacidade média é da ordem de 30 a 50 Kton por ano. (DE BAERE, 1999) A Tabela 7 apresenta algumas das tecnologias usadas para tratar anaerobiamente a FORSU, classificadas em sistemas “seco” e “úmido”. Existem muitos outros, mas atualmente, somente estes apresentam grandes capacidades instaladas.

Modesto *et al.*, (2002) estudaram o processo de DA inoculado com lodo de esgotos em diferentes escalas. Três reatores, utilizados no experimento, tinham volumes de 9, 20 e 200 litros e trabalharam com carga orgânica de 780 kg/m^3 , com umidade de 80%. Observaram que a eficiência do processo de bioestabilização anaeróbia dos resíduos sólidos orgânicos era função inversa da escala do reator, ou seja, quanto maior a escala, menor a eficiência de transformação da matéria orgânica. BORZACCONI *et al.* (1997), obtiveram valor para a constante de hidrólise de $1,6 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$ para um reator de 200 litros e valor de $8 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ para um reator de 10.000 litros, ambos tratando FORSU anaerobiamente. Isto mostra que, durante a bioestabilização anaeróbia dos resíduos sólidos urbanos, a escala dos reatores influencia no desempenho do processo, uma vez que quanto maior a constante de hidrólise menor o tempo necessário para estabilizar o material no reator.

Sharma *et al.*, (1999) apresentaram o KOMPOGAS como novo sistema para digerir RSU oriundos de coleta seletiva, especificamente frutas, vegetais com ST entre 15-40%; os melhores resultados foram obtidos quando operados com sólidos totais de

27% e com resíduos sólidos secos. O primeiro sistema KOMPOGAS data de janeiro de 1992 com digestor de 200 m³ e capacidade para tratar 3000 ton/ano de bioresíduos.

O Processo DRANCO utiliza um sistema para gerar energia oriunda da degradação a FORSU, denominado Humotex. Uma estação piloto de 56 m³ foi operada por anos na cidade de Gent, Bélgica. Outra instalação DRANCO, com digestores de 808 m³ de volume, 7 m de diâmetro e 21 m de altura, foi construída na cidade de Brench, Bélgica. Parcela do biogás produzido (80%) é utilizado na produção de vapor para aquecimento do sistema. Com o restante são gerados 280 kW de energia elétrica (SHARMA, 1999)

Tabela 7 – Algumas das tecnologias de digestão anaeróbia comercializadas para FORSU.

	TECNOLOGIA	PROPRIETÁRIO
Tecnologia “Seca” Usa o substrato para alimentar os digestores caracterizados pelo alto conteúdo de sólidos (aproximadamente 35% de Sólidos Totais, ST)	BRV	LINDE
	DRANCO	OWS
	KOMPOGAS	KOMPOGAS
	VALORGA	BABCOCK BORSIG POWER
Tecnologia “úmida” Utiliza substratos para alimentar os digestores com ST abaixo de 12%, usualmente ST abaixo de 6%.	BIOSTAB	ROS ROCA
	BTA	BTA
	KCA	LINDE
	WAASA	ALCYON/CYTEC

Fonte: Mata-Alvarez (1999)

No início da década de 1990 a maior parte dos sistemas de tratamento para resíduos sólidos era fornecida por sistemas “úmidos”, ST menores que 12%, a partir 1993, foram construídas muitas estações “secas” e, em 1998, mais de 60% da capacidade de digestão já era suportada por sistemas “secos” (DE BAERE, 1999).

A digestão anaeróbia representa menos que 5% do total do volume de resíduos sólidos compostados na Europa. Em alguns países, como Holanda e Suíça, esse valor

chega próximo a 10%, onde 15,7% e 11,9% da capacidade de compostagem é proveniente de tecnologias anaeróbias. Essa cobertura eventualmente excede a 25% de capacidade nas grandes usinas de compostagem da Suíça. (DE BAERE, 1999)

Resumidamente, as principais concepções industriais são (VERMA, 2002):

- ✓ **Digestão Contínua a “seco”:** O reator é alimentado continuamente com FORSU seca entre 20-40%. O mínimo de água é adicionado, tornando o ambiente favorável à sua operação à temperaturas termofílicas;
- ✓ **Digestão em batelada a “seco”:** Sistema alimentado descontinuamente com matéria com sólidos totais entre 20-40%. Durante a digestão, quando o reator é selado, os líquidos percolados são coletados na base do reator e recirculados para manter a mistura uniforme e para redistribuir substratos solúveis e microrganismos;
- ✓ **Processo com leito de percolado:** Similar à digestão em batelada a “seco”, contudo, o percolado da base do reator é alternado entre estabilizados e novas bateladas para aumentar a partida, inocular e remover os ácidos voláteis do reator. Esse sistema é também chamado Compostagem Anaeróbia Sequencial em Batelada (CASB, em inglês: SEBAC). Quando a metanogênese se estabiliza, o fluxo de percolado é direcionado e coletado para nova batelada;
- ✓ **Digestão contínua úmida de uma fase:** A FORSU é digerida em ambiente com grande quantidade de água, 10% de sólidos apenas; é um bom sistema para co-digestão com lodo de esgoto ou esterco animal. É necessária efetiva remoção de vidros e pedras para que não acumulem no fundo do reator. O resíduo digerido requer remoção de líquido, por pressão, líquido esse que pode ser recirculado e misturado a novos resíduos, para produção de sólido digerido que pode ser disposto.
- ✓ **Digestão contínua úmida de múltiplas-fases:** A FORSU é digerida com água e os líquidos percolados são recirculados, sistema contendo até 10% de sólidos, e

alimentando uma série de reatores nos quais a acidogênese ocorre em separado do reator metanogênico.

3.3.1.1 *Parâmetros operacionais*

Microrganismos anaeróbios são muito sensíveis ao clima do interior dos reatores. As *archeas metanogênicas* desenvolvem-se lentamente e são sensíveis às mudanças de condições físicas e químicas do sistema (RISE-AT, 1998). Alguns fatores facilitam ou inibem a digestão anaeróbia dos RSU; dentre eles:

- ✓ **Relação C/N:** A relação entre 20-30 é considerada ótima para digestão anaeróbia (CHAMY *et al.*, 2002). Se a taxa for muito alta; para suprir necessidade de proteína o nitrogênio será rapidamente consumido pela metanogênese e não reagirá mas com o carbono do material, conseqüentemente produzindo baixa produção de gás. Se a relação C/N for pequena, o nitrogênio será liberado e acumulado na forma de amônia, elevando o pH do material. Com valores de pH acima de 8,5, os microrganismos metanogênicos podem a ser inibidos. Para manter a relação C/N em níveis aceitáveis, materiais com alta relação C/N podem ser misturados àqueles com baixos valores; isto é, resíduos sólidos orgânicos podem ser misturados ao esgoto ou esterco animal. A Tabela 8 apresenta alguns materiais e seus valores da relação C/N.

Tabela 8 – Relação C/N de alguns materias

Materiais Cru	Relação C/N
Fezes de pato	8
Excremento humano	8
Fezes de frango	10
Fezes de cabra	12
Fezes de porco	18
Fezes de carneiro	19
Fezes de vaca	24
Resíduos sólidos Municipais	40
Fezes de Elefante	43
Serragem	>200

Fonte: Energy for Development Website⁵ (1997) *apud* RISE-AT (1998)

- ✓ **Diluição/Umidade:** Água pode ser adicionada para manter a consistência requerida a FORSU. Se o material estiver muito diluído, as partículas de sólidos não se sedimentam no interior do digestor e, se forem espessas poderão impedir o fluxo de gás para a parte superior do reator. (PRISM⁶, (199?) *apud* RISE-AT (1998)). O teor de umidade é um parâmetro de grande influência na degradação anaeróbia dos resíduos sólidos, influenciando diretamente na taxa de produção de biogás. A mudança nos teores de umidade podem influenciar no crescimento dos microrganismos; é responsável pelo transporte de enzimas e outros metabólidos, bem como pela solubilização dos principais ntrientes.
- ✓ **pH:** O valor ótimo de produção de biogás é conseguido entre 6 – 7. No início do período de fermentação são produzidas grandes quantidades de ácidos orgânicos e o valor do pH do meio de reação pode diminuir para valor menor que 5, podendo causar inibição e, eventualmente, paralisação do processo de digestão.

⁵ Energy for Development website (1997). *A System Approach to Biogas Technology*. Biogas Technology, a training manual for extension (FAO/CMS 1996). Acesso: Disponível em: www.fao.org/waicent/faoinfo/sustdev/egdirect/egre002.htm Acesso: 18 de junho de 2003.

⁶ PRISM (Preserving Resources through Integrated Sustainable Management of waste) (199?). Disponível em: www.wrfound.org.uk/AD-IS.html

As *arqueas* metanogênicas são muito sensíveis e dificilmente operam em valores de pH abaixo de 6,5. Com a continuação da digestão, a concentração de amônia aumenta devido à digestão do nitrogênio, assim o pH poderá aumentar para valores acima de 8. Quando a produção de metano se estabiliza, deve-se manter o pH próximo a 7,2 e 8,2. O comportamento do pH usualmente pode ser controlado pela adição de cal. (RISE-AT, 1998). Dinamarca *et al.*, (2003) estudaram a influência do pH em sistemas de duas fases para digestão da FORSU com pH controlados de 6, 7 e 8. Os melhores resultados foram obtidos entre o pH de 7 e 8 promovendo 75% de redução de SS e 85 % de remoção de AGV.

- ✓ **Temperatura:** *Archeas* metanogênicas são inativas à altas e baixas temperaturas. Quando o ambiente está com temperatura abaixo de 10°C, a produção de gás virtualmente para. Duas temperaturas fornecem ótima condição de digestão: *mesofílica* 30 – 40°C - o ótimo valor é considerado entre 30-35°C - e *termofílica*, 50-60°C. Embora o processo termofílico seja mais eficiente, é considerado menos favorável aos microrganismos além de utilizar materiais para construção dos tanques (RISE-AT, 1998; SPEECE, 1996).
- ✓ **Taxa de Carregamento:** Este é um importante parâmetro de controle do processo, principalmente para prevenir problemas de sobrecargas. Isso acontece principalmente após inadequada mistura da FORSU com percolado, inóculo, o que pode provocar aumento da concentração dos ácidos graxos voláteis e, assim, requer redução na taxa de alimentação do sistema;
- ✓ **Tempo de Detenção:** O tempo de redenção de digestores operando na faixa mesofílica varia entre 10-40 dias, de acordo com a tecnologia utilizada, flutuações da temperatura e composição da FORSU;
- ✓ **Mistura/Agitação:** A mistura ajuda a manter o processo de estabilidade no interior do digestor; o objetivo é combinar material fresco com bactérias; cessar a formação de espuma e manter os mesmos gradientes de temperatura no interior do digestor. Devem ser utilizados misturadores lentos, pois agitadores rápidos podem romper as estruturas celulares (RISE-AT, 1998);

Na estação de Brecht - Bélgica, operada com sistema Dranco, a otimização na operação conduziu ao consistente crescimento nas taxas de produção de gás no período de 7 anos. A taxa de produção de gás de 9,2 m³ de biogás por m³ de volume de digestor foi alcançada como taxa média anual. Foram obtidos picos de até 13 m³. Estas altas taxas como médias operacionais anuais correspondem a taxas de carregamento de aproximadamente 18,5 kg DQO/m³ reator.dia, nos quais aproximadamente 65% é convertido em biogás. No período de um ano o tempo médio de retenção foi 15,3 dias; excluídos os meses de inverno, o tempo de retenção foi de 13,7 dias (março-novembro) (DE BAERE, 1999). Após a digestão em média, os resíduos apresentaram 31,3% de matéria seca. Os valores variaram entre 25 e 37% de matéria seca, dependendo da estação; o pH médio de 8,3 indicou a estabilidade da digestão. A Tabela 9 apresenta a performance da estação Dranco da cidade de Brecht, Bélgica, em 1998.

Segundo De Baere (1999), não é insignificante a contribuição desse tipo de reator em energia renovável. O processo de digestão anaeróbia da FORSU promove, em média, um adicional de 15 kWh por tonelada de resíduos em comparação às usinas que operam com compostagem aeróbia. Para a estação de Brecht, o biogás gerado produziu um excedente de energia de 165 kWh por tonelada; o que representa um valor de 14 a 21 euros por tonelada.

Tabela 9 - Comportamento da estação Dranco da cidade de Brecht (Bélgica) em 1998.

Peso	20.049 toneladas
Produção de Gás	102,5 Nm ³ /ton (55% CH ₄)
Taxa de Produção de Gás (m³/m³ reator.d)	9,2
Tempo de retenção	15,3 dias (13,7 excluindo o inverno)
Taxa de carregamento por dia	14,9 kg SV/m ³ ou 18,5 kg DQO/m ³ (65% de conversão)
Matéria seca	31,3 % (25-37%)
pH	8,3
Altura do digestor	19,6 metros

Fonte: De Baere, (1999)

Segundo RISE-AT (1998) o biogás produzido contém metano, dióxido de carbono, alguns gases inertes e compostos sulfurosos. Tipicamente 100-200 m³ de gás são produzidos por tonelada de FORSU a ser digerida. A Tabela 10 apresenta a composição típica do biogás.

Tabela 10 – Composição típica do Biogás

Metano	55-70% por volume
Dióxido de Carbono	30-45% por volume
Sulfeto de Hidrogênio	200-4000 ppm por volume
Energia	20-25 MJ/m ³

Fonte: Verma (2002)

3.3.1.2 Fatores Econômicos

Não é fácil determinar detalhes econômicos para implantação de uma estação de tratamento anaeróbia de RSU, porque muitos dos fatores que influenciam nos custos, são diferentes em cada país. Alguns desses fatores estão listados abaixo (RISE-AT, 1998):

- ✓ Preços da energia;
- ✓ Norma de energia renovável;
- ✓ Preço da terra;
- ✓ Custo de construção e de material de construção;
- ✓ Mercado para o composto/condicionador do solo e preço;
- ✓ Qualidade do composto produzido.

Segundo RIDE-AT (1998) para que um complexo de tratamento ser economicamente viável, deverá tratar algumas centenas de toneladas de RSU por ano resultando em custo racional por tonelada. Por exemplo: com dados do ano de 1996, mostrou que uma estação com capacidade de 100.000 ton/ano tem custo de tratamento de 30 dólares por tonelada. Para uma estação com capacidade de 20.000 ton/ano, o custo é de aproximadamente 60 dólares por tonelada. Contudo, já existem estudos para desenvolver tecnologias mais baratas para estações inferiores a 20.000 ton/ano, como a:

“*Indian Vanaspati Kachara Bio-gas Plant*”, “*Garbage Gás Manure Pilot Plant*” (Índia), “*Rottaler Model*” (Alemanha), “*Anyang City*” (Coreia) (RISE-AT, 1998).

3.4 ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS

Em revisão feita por Barlaz e Hamelers. (1990), os estudos iniciais sobre microbiologia de aterro sanitário foram direcionados para contagem de bactérias fecais e patogênicas, para avaliação dos problemas relacionados ao resíduo e ao percolado produzidos no aterro. Posteriormente foram realizadas contagem: de fungos, bactérias anaeróbias heterotróficas, celulolíticas, proteolíticas, redutoras de sulfato, atividade metanogênica; medida da atividade enzimática; estudos da população metanogênica utilizadora de hidrogênio, dióxido de carbono e de acetato.

De acordo com Palmisano e Barlaz (1996a), a heterogênea composição dos resíduos sólidos podem variar com o clima, com fatores sócio-econômicos e com o tipo de disposição dos resíduos. A heterogeneidade na composição do resíduo cria dificuldades para obtenção de amostras representativas. Além disso, o fato de cada amostra de resíduo conter ampla faixa de moléculas orgânicas, influencia a composição microbiana. Em outras palavras, causa o aparecimento de uma variedade de espécies nos grupos microbianos anaeróbios encontrados nos resíduos sólidos. Rhyner *et al.*. (1995) comentaram que alguns compostos com nitrogênio e enxofre são encontrados em muitos resíduos e convertidos à amônia e a sulfato na degradação anaeróbia por grupos microbianos peculiares; no último caso, por bactérias fotossintetizantes anaeróbias descritas por Varesche (1997).

Resíduos sólidos contém vários substratos importantes para crescimento e sucessão da diversidade microbiana. Como exemplos de ecossistemas para desenvolvimento das comunidades microbianas complexas têm-se aterros sanitários, compostagem e reatores anaeróbios. Corrêa (1999) reportou os resíduos sólidos urbanos como nicho adequado para desenvolvimento microbiano de diversas espécies, dada a disponibilidade de compostos orgânicos e inorgânicos e, também, por apresentarem umidades e temperaturas adequadas ao crescimento celular.

Atualmente, pesquisadores buscam caracterizar a diversidade da estrutura das *arqueas* metanogênicas por meio de técnicas de biologia molecular (HUANG *et al.*, 2002).

Segundo Palmisano e Barlaz (1996b), há importantes implicações econômicas na otimização da atividade microbiana na decomposição de resíduos. Nos aterros e reatores anaeróbios o gás metano gerado é produto final, na forma de energia. Além disso, a formação de produtos benéficos minimiza compostos problemáticos como ácidos voláteis ou substratos potencialmente tóxicos. Segundo os autores, a biodegradação de resíduos sólidos urbanos em digestores anaeróbios, as rotas metabólicas são similares àqueles observados em aterros e outros ambientes anaeróbios.

As comunidades microbiológicas presentes em aterros e biodigestores anaeróbios incluem bactérias hidrolíticas e fermentativas, acetogênicas e redutoras de sulfato, *arqueas* metanogênicas e protozoários (PALMISANO & BARLAZ 1996).

O processo biológico anaeróbio envolve várias etapas na decomposição de complexos orgânicos e lignocelulósicos a metano e dióxido de carbono. Vários grupos de microrganismos estão envolvidos nessas reações de despolimerização, referente as etapas de: acidogênese fermentativa, acetogênese, homoacetogênese e metanogênese (ZINDER, 1993)⁷ apud Palmisano e Barlaz, (1996). Na fermentação balanceada há necessidade de consórcio microbiano para que haja oxidação de substratos e remoção de ácidos inibidores, elétrons e hidrogênio para formação de metano

Huang *et al.*, (2002) caracterizaram a diversidade e a estrutura da comunidade das *archeas* encontradas no percolado efluente de um aterro sanitário com recirculação do percolado pela extração do gene 16S rRNA (16S rDNA recuperado). O DNA total da comunidade foi extraído de amostras microbianas presentes no percolado, amplificada com uso de sonda específica para *archeas*, por meio de técnicas de clonagem. Análises filogenéticas e de seqüenciamento mostraram que as populações *archeas* são dominadas por rDNA de microrganismos metanogênicos, representado pelo gênero *Euryarchaeota*,

⁷ZINDER, S.H. (1993). Physiological ecology methanogens, in J.G. Ferry (Ed.) , Methanogenesis: Ecology, Physiology, Biochemistry, and Genetics. Chapman and Hall, New York, pp. 128-206

muito semelhantes aos gêneros metanogênicos *Methanoculleus*, *Methanosarcina*, *Methanocorpusculum*, *Methanospirillum* e *Methanogenium*. Em nenhuma amostra foi detectada presença de *Methanosaeta*.

Por meio de promissoras técnicas de biologia molecular (16S rRNA/rDNA) atualmente é possível identificar as *archeas* metanogênicas e as bactérias fermentativas presentes nos reatores anaeróbios, sem importar sua forma de cultivo (CHAN *et al.*, 2001; CALLI *et al.*, 2003).

Calli *et al* (2003) estudaram a variação da diversidade microbiana em dois diferentes reatores anaeróbios: um reator UASB e um reator híbrido tratando o mesmo percolado de um aterro sanitário, utilizando técnicas da DGGE (Eletroforese em gel com gradiente desnaturante) e FISH (Hibridização In Situ de Fluorescência). A distribuição microbiana foi monitorada ao longo da altura do reator e realizada uma relação entre a diversidade microbiana e as flutuações no desempenho físico-químico do reator.

No Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP têm sido desenvolvidos estudos em áreas fundamentais e de tecnologia de aterros sanitários e reatores anaeróbios como solução para RSU. Podem ser citados os trabalhos de VILLAS-BÔAS (1990), GOMES (1995), , LEITE (1997a), e BALDOCHI (1997), CORRÊA (1999); PINTO (2000); SALGADO (2003).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Na primeira etapa do projeto os efeitos da degradação da FORSUP foram avaliados por meio de reatores acidogênicos de pequeno porte, 3,45L, com recirculação de percolado, em sistemas duas fases com um filtro anaeróbio como reator metanogênico.

Foram testadas as condições operacionais dos reatores variando-se a taxa de recirculação com vistas à maior rapidez da partida e equilíbrio na degradação da FORSUP. Como reator metanogênico foi operado um filtro anaeróbio de 28,8L de volume total. Acompanhou-se a atividade microbiana para determinarem-se o efeito da recirculação do percolado utilizado como inóculo nos ecossistemas dos reatores.

A segunda etapa consistiu em avaliar-se o desempenho em reatores de 50L tratando FORSUP, com as melhores taxas de recirculação determinadas na primeira etapa assim como a melhor taxa de recirculação determinada por salgado (2003).

A descrição das instalações experimentais, a elaboração do meio de reação, os procedimentos de preenchimento e operação dos reatores e os métodos analíticos empregados estão descritos a seguir.

4.1 INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS

4.1.1 Primeira Etapa - Sistema de Duas Fases

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados oito reatores com capacidade de 3,45 litros de formato cilíndricos em material PVC com 0,15m de

diâmetro e 0,2m de altura. A Figura 7 apresenta um esquema da primeira etapa do trabalho.

Figura 7 - Esquema da recirculação para os reatores da primeira etapa.

Os reatores utilizados foram construídos com adaptadores para as amostras do percolado, de biogás e para a recirculação do percolado. Para o sistema de coleta de percolado, na parte inferior dos reatores foi adaptada uma mangueira de silicone, a qual também foi utilizada para recirculação do referido percolado. A parte superior do reator possui duas saídas, às quais foram acopladas mangueiras de silicone, uma para a tomada de amostra do biogás produzido e outra para recebimento do percolado retirado da parte inferior. As mangueiras foram vedadas com pinças. Para recirculação do percolado foram usadas seringas marca Becton Dickinson com volume de 60mL, kitassato com volume graduado de 250 mL e bomba a vácuo marca IBAV – modelo BRD2 série 871073. A Figura 8 mostra a foto do modelo do reator usado na pesquisa.

Figura 8 - Fotografia do reator adaptado para recirculação do percolado

Os reatores foram incubados em estufa climatizada (Figura 9), com temperatura em torno de $35 \pm 1^\circ\text{C}$.

Figura 9 – Estufa Climatizada.

Para execução do sistema de duas fases foi utilizado um reator anaeróbio de fluxo ascendente e filme fixo, também conhecido como filtro anaeróbio, constituído de uma câmara cilíndrica em PVC com diâmetro de 200mm e um fundo cônico para a zona de lodo. Essa zona possui as seguintes dimensões: diâmetro interno de 90mm na parte inferior e 200mm na parte superior do cone (flangeada a parte inferior do cilindro). O reator possui altura total de 1,20m e volume total de 34,5 litros, sendo 5,7 litros

reservados à separação da fase gasosa, 16,5% do volume total. Descontado o volume ocupado pelo leito de pedras, o volume operacional final tem aproximadamente 15,8 litros.

A Figura 10 mostra a foto do sistema montado em câmara climatizada composto por um reator anaeróbio e sistema de medição de gás.

Figura 10 - Fotografia do reator anaeróbio de fluxo ascendente e leito fixo.

O reator metanogênico possuía dispositivos de entrada na parte inferior e a cada 15 cm ao longo da sua altura. O percolado retirado dos reatores com a FORSup eram adicionados ao reator metanogênico e o mesmo volume de percolado removido do reator metanogênico era injetado nos reatores da primeira fase. Esse reator (filtro anaeróbio) apresentava um sistema de medição e coleta de gases constituída de uma mangueira de silicone que ligava à saída de gases na tampa superior do reator a um frasco *mariotte* por onde era realizada a medida de gás produzido.

Todo o sistema foi montado em uma cabina climatizada com temperatura interna de $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, com sistema composto por aquecedor, ventilador e termostato. A Figura 11 apresenta o sistema controlador da temperatura.

Figura 11 – a) Aquecedor a óleo e ventilador para circulação do ar; b) aquecedor térmico; c) Controlador de temperatura T&S; d) Controlador de temperatura marca T&S.

4.1.2 Segunda Etapa – Sistemas de Uma e Duas Fases

As unidades experimentais utilizadas na última etapa foram adaptadas para amostragem do percolado e produção de gás, com vistas à análise da evolução das características físicas, químicas e biológicas do processo de degradação. A Figura 12 apresenta a foto das unidades experimentais, compostas por três reatores, em plástico rígido, com forma cilíndrica e tampa rosqueável, com 68 cm de altura e 42 cm de diâmetro e capacidade de 50 litros: um como reator acidogênico do sistema de duas fases, outro com recirculação direta de percolado – sistema de uma fase e o último reator sem recirculação de percolado – controle. Os reatores eram providos dos seguintes dispositivos:

Figura 12 – Reator utilizado na segunda etapa com volume total de 50 L

- ✓ **Sistema de coleta de percolado** – na parte inferior interna do recipiente foi construído um meio filtrante com aproximadamente 10 cm de altura, constituído de pedregulho, com granulometria inferior a 1 cm, servindo como base para o meio de reação para evitar, assim, possíveis entupimentos no ponto de saída do percolado. Na parte externa da saída foi instalado um registro de esfera de ½” adaptado à tubulação de PVC do mesmo diâmetro. Após o registro foi adaptada a válvula de sucção da bomba de recirculação”.

- ✓ **Sistema de medição de Gás** – Foram utilizados dois sistemas de medição de gás: o primeiro por meio de deslocamento de líquido com volumes de 3L (reator metanogênico), 10L (sistema de uma fase) e 20L (reator acidogênico do sistema de duas fases) e o segundo por um medidor da marca Alexander Wright, 0,25L de resolução e pressão de 0,65 mbar utilizado no reator controle (Figura 13). A ligação entre os medidores e os espigões localizados na tampa dos reatores foram feitas por meio de mangueiras de silicone, das quais eram realizadas as coletas de gás para medidas da composição de gás.

Figura 13 – Sistema de medição de gás por deslocamento de líquido.

- ✓ **Entrada de percolado** – formada por tubulação em PVC de $\frac{1}{2}$ " de diâmetro com 15 cm de comprimento, adaptada a um *tê* com um mesmo diâmetro. A parte superior do *tê* foi fechada com um plug rosqueável. Na parte lateral do *tê* foi adaptado um registro de esfera para gás e um adaptador para a ligação da válvula de injeção da bomba de recirculação. (Figura 14)

Figura 14 – Dispositivos de entrada de percolado.

- ✓ **Controle Térmico** – Realizado por meio de cabine climatizada (Figura 15) com 2,5m x 1,4m x 1,9m, construída em tijolos maciços, com porta dupla. A temperatura interna foi mantida em $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, com sistema composto por dois aquecedores, um ventilador e termostato.

Figura 15 – Porta interior da cabine climatizada e controlador de temperatura; b) Porta externa da cabine.

- ✓ **Sistema de Recirculação de Percolado** – O sistema de duas fases era constituído por três bombas de recirculação (Figura 16). Uma bomba da marca Blowair, instalada no reator metanogênico (o mesmo da primeira etapa), retirava percolado da parte superior do reator e injetava no dispositivo de entrada em sua parte inferior. A vazão da bomba foi dimensionada para que o reator operasse a TDH de 24 horas. Duas bombas da marca ProMinent CONb 0803, calibradas com a mesma vazão, foram utilizadas para recircular o percolado do reator acidogênico para o metanogênico e do metanogênico para o interior do reator acidogênico. A vazão utilizada nessas bombas foi determinada de acordo com a taxa de recirculação estabelecida na primeira etapa do trabalho. A recirculação do sistema de uma fase era feita por uma bomba ProMinent tipo Alfa. O percolado retirado da parte inferior do reator era reinjetado na sua parte superior. A vazão foi determinada por Salgado (2003). Como as vazões determinadas eram muito baixas e as bombas não dispunham de força para vencer a contra-pressão dos reatores, foi utilizado um *timer* automático, ajustado para permanecer ligado durante 36 minutos e desligado durante 3h e 24 minutos, para ser possível o aumento das vazões das bombas para vencer essa contra-pressão. Como isso, garantiu-se que fosse recirculada à mesma vazão diária.

Figura 16 – (a) Sistema de recirculação dos reatores de duas fases; (b) Sistema de recirculação do reator de uma fase.

4.2 MEIO DE REAÇÃO

A diversidade de origem dos resíduos sólidos faz com que sua composição apresente variações quantitativa e qualitativa, o que limita a aplicação de resíduos sólidos para estudos em diferentes locais e em diferentes momentos. Com o objetivo de se reduzirem os problemas de reprodutibilidade entre experimentos - característica comum dos resíduos sólidos. Optou-se por trabalhar com a FORSUp elaborada de acordo com a metodologia descrita por PINTO (2000).

A FORSUp (fração orgânica de resíduos sólidos padrão) foi caracterizada por meio de determinação de sólidos totais, sólidos totais voláteis e umidade. Foram determinados os percentuais de H, C, O, S, N utilizando Analisador Elementar ES 1110 CHNS-O CE Inst, do Instituto de Química de São Carlos – USP.

Na preparação do meio de reação foi utilizado percolado como inóculo. O emprego do percolado como inóculo, pode ser vantajosa alternativa para reduzir o tempo necessário à degradação, minimizar custos de tratamento e riscos de poluição do meio ambiente (PINTO, 2000). Ademais, o percolado usado como inóculo acelera as atividades das archeas metanogênicas e contribui para controle do teor de umidade do

substrato (LEITE, 1997a). O percolato usado foi coletado no aterro sanitário da cidade de Jaboticabal – SP que, na época da coleta, estava em atividade há cerca de onze meses. Na ocasião foram testados por MENDONÇA (2003) três percolados oriundos de diferentes aterros, ficando o melhor resultado quanto à atividade metanogênica e adaptação aos resíduos do proveniente do aterro sanitário de Jaboticabal - SP.

O percolato foi caracterizado por meio de análise de ST, STV, DQO, pH, AV e N e alcalinidade total.

4.2.1 Preparação do meio de reação

Na Tabela 11 são apresentados os percentuais de cada componente utilizado na formulação da FORSup.

A FORSup foi fracionada em triturador tipo Trapp, com facas, e com peneira de 2,5 cm. Os componentes arroz, feijão, queijo, tomate, carne e café foram pesados separadamente dos demais componentes porque se desintegram no triturador. Os resíduos de varrição, folhas verdes e secas, foram coletados nas ruas e diretamente de árvores, mantido um padrão do tipo de folhagem.

A FORSup foi preparada em quantidade excedente à necessária devido às perdas que ocorrem durante o processo de trituração. A Figura 17 apresenta a FORSup triturada, pronta para a inoculação. A quantidade a ser utilizada era pesada em duas balanças da marca Fiochi.

Tabela 11 - Valores percentuais dos elementos utilizados na elaboração da FORSup

Categoria/Elemento	% em massa da categoria na FORSup	% em massa do componente na FORSup
Frutas	30	
Casca/bagaço de laranja		17,8
Casca banana		3,8
Pedaços de tomate		4,6
Casca melancia		3,8
Legumes crus	11	
Casca de batata		5,5
Casca/ pedaços de cebola		2,3
Casca de abobrinha		1,6
Casca/ pedaços de mandioca		1,6
Legumes cozidos	4,0	
Casca/pedaços batata		1,3
Pedaços de mandioca		2,7
Hortaliças	7,2	
Alface		3,8
Repolho		1,9
Couve-flor		1,5
Pão/bolo	3,0	
Pão		3,0
Carne	2,0	
Pele/pedaços de frango cru		1,3
Pedaços de carne de boi cru		0,7
Café	3,5	3,5
Folhas	10,8	
Secas		9,2
Verdes		1,6
Queijo	0,4	0,4
Arroz	11,2	11,2
Feijão	4,7	4,7
Macarrão	2,2	2,2
Osso	1,8	
Frango		1,8
Outros	8,2	
Papel úmido		5,0
Casca de ovo		3,2

Fonte: PINTO (2000)

Figura 17 – a) FORSup preparada; b) Reservatórios de estocagem e as balanças utilizadas para a pesagem da FORSup anterior a sua inoculação.

Depois de triturados, os alimentos eram misturados e estocados por 3 dias. Adotou-se a estocagem para simular tempo médio de armazenagem dos resíduos até sua coleta e processamento.

4.3 QUANTIDADE DE INÓCULO ADICIONADO

A quantidade de inóculo foi calculada em função dos sólidos totais do meio de reação, tendo como base a concentração de ST de 13%, que representou o melhor desempenho na partida dos reatores operados por PINTO (2000) e está na faixa de valores utilizada em pesquisas de digestão anaeróbia de resíduos sólidos com alta concentração de sólidos a úmido (CHYNOWETH e PULLAMMANAPPALLIL, 1996; BALDOCHI, 1997; PINTO, 2000; MATA-ALVAREZ, 2002c).

Para se obter o volume de inóculo adicionado em cada reator para atingir a concentração de ST de 13% do meio de reação foi calculada segundo a equação (1):

$$\% \text{ ST do meio de reação} = \frac{(\text{massa do resíduo} \times \text{ST resíduo}) + (\text{massa do inóculo} \times \text{ST inóculo})}{(\text{Massa de Resíduo} + \text{Massa do Inóculo})} \quad (1)$$

4.4 PREPARO E OPERAÇÃO DOS REATORES

4.4.1 Primeira etapa – Sistema de Duas Fases

Foram utilizados 08 reatores em PVC, com volume total unitário de 3,45L e volume útil unitário de 2,1L -30% de *head-space* - e preenchidos com mistura de FORSup e percolado. Os reatores foram operados com diferentes fatores de recirculação: 1%, 2,5%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50% do volume total de inóculo utilizado em cada reator e um reator sem recirculação, controle.

A quantidade de inóculo adicionada a cada reator foi calculada em relação aos sólidos totais do meio de reação, fixada em 13%, como descrito no item anterior, o que resultou em 1,0 kg de FORSup e 1,4 L de percolado. Os reatores não foram tamponados, por se acreditar que, em sistemas de duas fases, ocorra autotamponamento no reator metanogênico que rapidamente digere os ácidos formados nos reatores acidogênicos.

Os reatores foram fechados e incubados a $35\pm 1^{\circ}\text{C}$ depois da atmosfera ser substituída por nitrogênio.

Tabela 12 – Valores da quantidade de FORSup , quantidade de inóculo e volume recirculado dos reatores do sistema de duas fases da primeira etapa.

Reator	FORSup (g)	Inóculo (mL)	Fator de Recirculação	Volume de Recirculação (mL)
RC	1000	1400	SR*	—
R1%	1000	1400	1%	14
R2.5%	1000	1400	2,5%	35
R5%	1000	1400	5%	70
R10%	1000	1400	10%	140
R20%	1000	1400	20%	280
R30%	1000	1400	30%	420
R50%	1000	1400	50%	700

* SR sem recirculação

A pressão interna dos reatores foi monitorada para cálculo da produção de biogás e do gás metano (CH_4). Para evitar riscos de rachaduras e explosões dos reatores, a sobrepressão devida à produção de biogás foi controlada por meio de purga, com agulha de injeção, até que a pressão interna do reator se igualasse à pressão atmosférica. Apesar de todo o cuidado, os reatores de R1% e R5% estouraram. O motivo foi o entupimento da agulha de purga.

A recirculação do percolado, realizada a cada 48 horas, teve início um dia após a incubação dos reatores. A medida da composição dos gases era feita no dia posterior à recirculação do percolado

Para recirculação do percolado, à mangueira de silicone foi adaptada uma rolha perfurada que encaixada no kitassato. O kitassato com volume conhecido foi acoplado à bomba de vácuo marca Becton Dickinson. Quando se atingia o desejado volume de percolado, ele era retirado com auxílio de seringas e injetado no reator metanogênico por sua entrada na parte superior do reator. A quantidade retirada dos reatores era completada com percolado retirado do fundo do reator metanogênico. A seringa com o percolado metanogênico era encaixada na mangueira de silicone localizada na parte superior do reator; a pinça era retirada e injetava-se o percolado, normalmente vedava-se a mangueira com a pinça e retirava-se a seringa. O procedimento era repetido até atingir-se o volume de percolado desejado da recirculação.

4.4.2 Segunda Etapa – Sistema de Uma e Duas Fases

Foram operados três reatores em PVC, capacidade de 50 L de forma cilíndrica e tampa rosqueável, com 68 cm de altura e 42 cm de diâmetro, reservando-se 15% para o *head-space*: um como reator acidogênico do sistema de duas fases, outro com recirculação direta de percolado – uma fase e o último reator sem recirculação de percolado – controle. Portanto, com 35 L de volume útil. Foi empregado o fator de recirculação que apresentou melhor resultado na primeira etapa do trabalho e o melhor resultado obtido por SALGADO (2003).

A quantidade de inóculo adicionada em cada reator foi calculada em relação aos sólidos totais do meio de reação fixada em 13%, como descrito no item anterior, resultando em 15 kg de FORSup e 20 L de percolado. Os reatores não foram tamponados, por acreditar-se que, em sistemas de duas fases, ocorra um autotamponamento no reator metanogênico que rapidamente digere os ácidos formados nos reatores acidogênicos. Diferentemente do que foi realizado por SALGADO (2003), o reator de uma fase e o reator controle também não foram tamponados. A Tabela 13 apresenta a quantidade de FORSup e o volume de percolado utilizados como inóculo nesta etapa.

Tabela 13 - Valores da quantidade de FORSup , quantidade de inóculo e volume recirculado dos reatores do sistema de duas fases na segunda etapa.

Reator	FORSup (kg)	Inóculo (L)	Fator de Recirculação	Volume de Recirculação diário (mL)
GDF	15	20	20%	2000
GUD	15	20	10%	1000
GC	15	20	SR	- - -

Após terem a atmosfera substituída por nitrogênio os reatores eram fechados e incubados a $35\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Após fechamento dos reatores dava-se início a recirculação do percolado, feita por sistema de bombeamento ligado por temporizador eletrônico (*timer*). Para calibração das bombas da segunda etapa, considerou-se que, na primeira etapa, as recirculações eram realizadas diariamente (o que não aconteceu uma vez que não se conseguiu realizar a recirculação diariamente por influenciar nos resultados de composição gasosa); a vazão de recirculação diária foi a metade do volume do reator que apresentou melhor desempenho. A medida da composição dos gases era feita 3 vezes por semana.

O mesmo reator metanogênico da primeira etapa foi utilizado na segunda etapa, interligado por bombas ao reator acidogênico. A vazão de injeção era a mesma de

retirada de percolado. Uma bomba da marca Blowair instalada no reator metanogênico, retirava percolado da parte superior do reator e o injetava no dispositivo de entrada na parte inferior do reator. A vazão da bomba foi dimensionada para que o reator operasse em TDH de 24 horas.

Para recirculação do percolado dos reatores do sistema de duas fases duas bombas da marca ProMinent CONb 0803, calibradas a mesma vazão foram utilizadas para recircular o percolado do reator acidogênico para o metanogênico e do metanogênico para o interior do reator acidogênico. A vazão dessas bombas foi determinada de acordo com a taxa de recirculação escolhida na primeira etapa do trabalho. A Figura 18 apresenta o esquema básico do sistema de duas fases com suas respectivas taxas de recirculação.

Figura 18 – Esquema do sistema de duas fases.

No sistema de uma fase a recirculação foi feita por uma bomba ProMinent tipo Alfa. O percolado era retirado da parte inferior do reator e reinjetado na parte superior do mesmo reator, com vazão estabelecida por SALGADO (2003). Como as vazões determinadas foram muito baixas e as bombas não dispunham de força para vencer a contra-pressão dos reatores, foi utilizado um *timer* automático, ajustado para ligar

durante 36 minutos e parar por 3h de 24 minutos, para ser possível aumentarem-se as vazões das bombas para sobrelevar essa contra-pressão. Com isso foi possível garantir recircular a mesma vazão diária determinada na etapa anterior.

Foram realizadas semanalmente as análises de pH, DQO, alcalinidade e ácidos voláteis, NTK, nitrogênio amoniacal, fosfato total, ácidos voláteis por cromatografia líquida de alta eficiência.

4.5 PROCESSO DE AMOSTRAGEM, ANÁLISES E MONITORAMENTO

4.5.1 Análises físico-químicas

4.5.1.1 Caracterização do Inóculo, FORSUp e Meio de Reação

Vários parâmetros foram analisados para controle e avaliação da digestão anaeróbia. A fração orgânica foi caracterizada no início e final de cada etapa dos experimentos por meio dos seguintes parâmetros: sólidos voláteis totais, umidade, de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2002). DQO sólidos e metais, de acordo com (GOMES, 1989). Foi realizada análise de química elementar pelo Instituto de Química de São Carlos no analisador Elementar ES 1110 CHNS-O CE para a determinação dos teor de C, H, O, N e S.

O inóculo foi avaliado quanto aos parâmetros: sólidos totais, sólidos totais voláteis, pH, DQO, nitrogênio total (NTK), nitrogênio amoniacal, alcalinidade total e ácidos voláteis de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2002). Ácidos graxos voláteis (acético, butírico, propiônico, isobutírico, valérico, isovalérico), por Cromatografia Líquida de alta eficiência (CLAE) com metodologia utilizada pelo Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento – EESC-USP (MORAES, 1999).

O meio de reação foi caracterizado no início e final dos experimentos, por meio dos seguintes parâmetros: sólidos totais, sólidos totais voláteis, umidade, DQO sólida, metais, pH, análise química elementar e metais, de acordo com os métodos anteriormente citados.

4.5.1.2 Primeira e Segunda Etapa

A análise da composição dos gases, CO₂, H₂, CH₄ gerados no processo foi feita por cromatografia gasosa em cromatógrafo Gow-Mac (série 150) com detector de condutividade térmica e coluna “Porapak Q” (2,0 m x ¼”) operado a uma temperatura de 70° C, com hidrogênio como gás de arraste para o sistema. A coleta das amostras era feita por meio da inserção da agulha de uma seringa tipo *gas-tight*, a qual era lavada com a insuflação do gás proveniente do reator; ao final era coletado 1,0 ml da amostra e o registro na extremidade da seringa era por fim travado.

Os cromatogramas de saída, fornecidos pelo integrador, permitiram que fossem obtidos os valores percentuais da composição do gás em função da área dos picos de cada composto do biogás, pelo método da resposta térmica, por meio da equação 2 e dos valores RTRi apresentados na Tabela 14.

$$\%GÁS = \frac{Ai/RTRi}{\sum Ai/RTRi} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:

%GÁS: Percentagem do gás;

Ai: Área do pico correspondente ao gás (L²);

RTRi: Valor da resposta térmica relativa correspondente ao gás.

Tabela 14– Valores da resposta térmica (RTRi) para Ar, CH₄ e CO₂.

Gás	RTRi
Ar	41
CH ₄	36
CO ₂	48

Fonte: CIOLA (1985).

As análises de cromatografia gasosa e a medida da pressão interna produzida pelos gases produzidos foram feitos duas vezes por semana.

Para obtenção do volume teórico da produção máxima por grama de DQO removida, foram realizados os seguintes cálculos estequiométricos oriundos da equação 3:

Pela equação acima, foi verificado que para cada mol de metano consumido, a 0°C e 22,4L são utilizados dois moles de oxigênio (64 g). Assim na CNTP, 0,35L de metano equivalem a 1,0 g de DQO consumida. Esses valores convertidos para 30°C e para a pressão atmosférica da cidade de São Carlos são de 0,426L, que multiplicado pela diferença da DQO diária, nos informa o volume teórico de gás metano produzido.

As análises de pH, concentração de SS e SD, SF e SV e a DQO foram realizadas tomando como base nos padrões adotados pela APHA – American Public Health Association e publicados na 19ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/WEF, 2002). As determinações de AVT foram realizadas de acordo com a metodologia descrita por DILALLO & ALBERTSON (1961); e o parâmetro alcalinidade, conforme RIPLEY *et al.* (1986).

Os ácidos graxos voláteis (acético, butírico, propiônico, isobutírico, valérico, isovalérico) foram qualificados e quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência com metodologia utilizada pelo Laboratório de Processos Biológicos do

Departamento de Hidráulica e Saneamento – EESC-USP. A Tabela 15 mostra a frequência com que as análises físico-químicas foram realizadas durante o trabalho.

Tabela 15 - Frequência aproximada das análises físico-químicas realizadas na primeira etapa.

Parâmetro	Unidade	Frequência
DQO	mg/L	Semanal
pH	-	Semanal
Alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	Semanal
Ácidos Voláteis	mg Hác/L	Semanal
NTK	mg N/L	Quinzenal
Nitrogênio Amoniacal	mg NH ₄ /L	Quinzenal
Fosfato Total	mg P/L	Quinzenal
Metais	-	Quinzenal
AGV por cromatografia líquida	-	Semanal

A Tabela 16 mostra a frequência com que as análises físico-químicas foram realizadas durante o andamento do trabalho.

Tabela 16 - Frequência aproximada das análises físico-químicas realizadas na segunda etapa.

Parâmetro	Unidade	Frequência
DQO	mg/L	Semanal
pH	-	Semanal
Alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	Semanal
Ácidos Voláteis	mg Hác/L	Semanal
NTK	mg N/L	Semanal
Nitrogênio Amoniacal	Mg NH ₄ /L	Semanal
Fosfato Total	mg P/L	Semanal
Carbono Orgânico Total	-	Semanal
AGV por cromatografia líquida	-	Semanal

Foram realizados exames por microscopia ótica comum de contraste de fase e fluorescência, com o microscópio Olympus modelo BHT (ocular 10, objetiva 100 zoom 1,25), munido de sistema de câmara de vídeo Optronics, acoplado a computador para observação da imagem no programa Imagem Pró plus, versão 3.0 para Windows com unidade de controle de exposição Olympus, instalado no Laboratório de processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP. Para a microscopia de varredura, foi usado o microscópio Zeiss DSM-960 do Instituto de Química da USP – São Carlos.

4.5.2 Análises

4.5.2.1 *Análise cromatográfica gasosa*

Para a cromatografia gasosa as amostras gasosas foram coletadas no momento da análise com seringas “*gas-tight*” com trava (*pressure lock*).

- ✓ Procedimento: Com auxílio de seringas “*gas-tight*” foram retirados volumes de 500 μL do “*head-space*” dos reatores e injetados no cromatógrafo Gow Mac série 150 sob as seguintes condições: coluna de aço inox, de 2,0 m x $\frac{1}{4}$ ”, empacotada com Porapak Q (80-100 Mesh) e detector de condutividade térmica; Gás de arraste hidrogênio ultrapuro, com fluxo de 60 mL/min e pressão de 45 kgf/cm^2 no controlador secundário. Neste equipamento foram realizadas as análises de N, CO₂ e CH₄.

4.5.2.2 *Análise Cromatográfica Líquida de Alta Eficiência*

As amostras líquidas eram armazenadas em frascos de vidro de 5 mL com tampa, eram congeladas até o momento da análise.

- ✓ Preparação da amostra: Os padrões e amostras foram destilados conforme metodologia desenvolvida por MORAES (1999)⁸; os padrões foram preparados em meio húmico para assemelharem-se, o mais possível, às amostras. Um conhecido volume da amostra era transferido para um microdestilador acidificado e aquecido. O destilado era recebido em solução de NaOH (1 mL), e após resfriamento, diluído em balão volumétrico de 2 mL. Após destilação, cloreto de sódio e éter eram adicionados às amostras. Todas eram misturadas e centrifugadas. As amostras a serem injetadas eram retiradas da fase etérea da amostra.
- ✓ Procedimento: A análise de ácidos voláteis foi realizada em cromatógrafo de fase gasosa, HP 6890-CG system, com detector de ionização de chama e controle eletrônico de pressão (EPC), injetor capilar do tipo Split/Splitless com controle pneumático para 0 – 150 psi, coluna cromatográfica capilar, HP-FFAP 30 m X 0,53 mm x 1,0 µm.

4.5.3 Exames Microbiológicos

Para realização das análises microbiológicas óptica, de contraste de fase, fluorescência as lâminas com percolado foram observadas em microscópios Olympus modelo BH2 e para microscopia eletrônica de varredura no microscópio Zeiss DSM-960, fotografadas com um vídeo processador de cópias Mitsubishi, com chapa fotográfica CK100-S, pertencente ao Instituto de Física de São Carlos - USP.

Para a primeira etapa, as análises microscopia ótica e de varredura foram feitas no final do experimento, pois o volume de percolado era pequeno em cada reator, além da grande quantidade de reatores.

⁸ MORAES, E. (1999) – Trabalho realizado no laboratório de processos biológicos – Departamento de Hidráulica e Saneamento – EESC/USP. (não publicado)

Para a segunda etapa, todos os reatores tiveram acompanhamentos semanais do desenvolvimento microbiano, por meio de microscopia ótica de contraste de fase e fluorescência.

4.5.3.1 Microscopia ótica

As amostras de percolado foram observadas em lâminas com ágar e recobertas por lamínulas, de acordo com técnica utilizada no Laboratório de Processos Biológicos da Escola de Engenharia de São Carlos - USP. Algumas vezes as amostras precisaram ser diluídas para reduzir a interferência da matéria orgânica presente no percolado; as amostras foram diluídas em água Milli-Q.

Para a microscopia ótica utilizaram-se as técnicas de epifluorescência e a técnica de contraste de fase para verificar a presença de espécies metanogênicas nas amostras do percolado.

4.5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.)

Primeira Etapa: A microscopia de varredura foi realizada com percolado retirado do reator que trabalhava com 20% de recirculação, do reator controle e do filtro anaeróbio, no último dia de sua operação.

- ✓ Preparação da amostra: para biofilmes bacterianos metanogênicos utilizou-se o método de secagem por HMDS (Hexametildisilazane), descrito por NATION (1983) adaptado por ARAÚJO (1995), conforme procedimento descrito a seguir. A amostra de percolado foi lavada com solução de NaCl 0,85%. O percolado misturado à solução repousava por 10 minutos. Após esse repouso descartava-se o sobrenadante; procedimento repetido três vezes. Após lavagem o sedimento foi fixado com glutaraldeído (2,5%) em solução tampão fosfato 0,1 M (pH 7,3), e deixado em repouso por 12 horas. Então o material foi lavado com tampão fosfato (gelado) 0,1M (pH 7,8) por 1 minuto, procedimento repetido 3 vezes. Após essa lavagem tinha início a desidratação do material em uma série gradativa de soluções etanólicas (50, 70%, 80%, 90%, 95% e 100%) durante 10 minutos cada. O material foi então secado em cápsula com HMDS em quantidade inferior a 0,5 mL durante 30

segundos e ao ar por 10 minutos; operação repetida duas vezes. O material era colocado em suporte próprio para M.E.V., com esmalte incolor e posteriormente colocado para secar em temperatura menor que 60°C, por no mínimo 2 horas. A base do suporte foi revestida com tinta de prata e a superfície da amostra, com ouro para facilitar a condução de energia na amostra. O exame foi realizado no Instituto de Física da USP – São Carlos, utilizando-se um microscópio eletrônico modelo Zeiss DSM-960.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA FORSUP E DO INÓCULO

A FORSUP, preparada conforme metodologia descrita por Pinto (2000), foi caracterizada pelos seguintes parâmetros: umidade, sólidos totais e sólidos voláteis totais, DQO sólida e análise química elementar (C, H, N, S). O Instituto de Química da USP de São Carlos realizou a análise química elementar. Os parâmetros encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores médios da composição físico-química realizada na FORSUP

Parâmetros	S.T. (%)	S.T.V (%)	DQO (mgO ₂ /KgRS*)	Umidade (%)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
FORSUp – UF*	19	16	4374	81	3,3	42,3	5,3	0
FORSUp – DF	28	23	6853	69	2,4	41,6	5	0
FORSUp– DF**	25	20	5562	75	2,29	36,76	4,77	0

* Fonte: SALGADO (2003) ** Segunda Etapa

Na Tabela 18 estão os resultados das características físico-químicas dos inóculos empregados na primeira e segunda etapa.

Tabela 18 - Valores médios das características físico-químicas do inóculo empregado

Parâmetros	Percolado		
	Primeira Etapa UF*	Primeira etapa DF	Segunda Etapa
S.T. (g/L)	13	23	38
S.T.V. (g/L)	2,2	15	9,6
DQO (g/L)	14	26,6	18,4
Alcalinidade Total (g CaCO ₃ /L)	6	22	32
Ácidos Voláteis (g /L)	3,0	9,9	4
pH	7,68	8,32	8,29
Nitrogênio total (gN/L)	--	2,9	2,2
Nitrogênio Amoniacal (gN/L)		1,9	1,8

* Fonte: Salgado (2003)

O meio de reação, composto pela mistura da FORSup e do inóculo, está descrito no capítulo Material e Métodos. Na Tabela 19 encontram-se os resultados da análise química elementar dos teores de C, H, N e S, DQO sólida, umidade, sólidos totais e voláteis totais do meio de reação utilizado para a partida dos reatores.

Tabela 19 - Valores dos parâmetros físico-químico analisados do meio de reação no início de cada etapa.

Parâmetros	S.T. (%)	S.T.V (%)	DQO (mgO ₂ /KgRS*)	Umidade (%)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
FORSUp – UF*	13	10	6563	87	2,5	47,7	6,3	0
FORSUp – DF	13	10,5	4960	92	1,6	36,6	4,9	0
FORSUp– DF**	13	10	6296	75	2,16	39,3	5,10	0

* Fonte: SALGADO (2003)

**Segunda Etapa

O meio de reação apresentou alta umidade. Apesar da literatura especializada reportar que a faixa ideal para a digestão anaeróbia do resíduo sólido urbano está em

torno de 60 a 75%, e que valor igual ou superior a 80 % apresenta queda significativa na produção de metano. Nesta pesquisa a alta umidade não foi fator limitante do processo de degradação, pois todos os reatores apresentaram produção crescente de metano no início do ensaio, com queda ao longo do tempo.

5.2 MONITORAMENTO DOS REATORES TRATANDO A FORSUP INOCULADA COM PERCOLADO VARIANDO A TAXA E FREQUÊNCIA DE RECIRCULAÇÃO

5.2.1 Primeira Etapa – Sistema de Duas Fases

O monitoramento foi realizado por 220 dias por meio do comportamento dos parâmetros físico-químicos nos percolados dos reatores operados em sistemas de duas fases, dos reatores acidogênicos (de 3,45L) bem como reator metanogênico - o filtro anaeróbio. A existência de reatores diferentes permitiu avaliar a influência da recirculação desse percolado metanogênico proveniente do filtro anaeróbio na aceleração da degradação da FORSUP.

No final do experimento realizou-se a medida do volume de percolado e da massa não degradada em cada reator. Os resultados estão apresentados na Tabela 20. Ainda nessa Tabela são apresentados os resultados da caracterização química do meio de reação não degradado.

Tabela 20 – Composição físico-química do meio de reação no final da primeira etapa do experimento.

Parâmetros	Controle	2,5%	10%	20%	30%	50%
Volume de Percolado (L)	1,62	1,68	1,6	1,35	1,45	1,4
Peso da massa de FORSU (g)	540	535	495	420	553	446
Nitrogênio (%)	2,5	1,8	1,4	1,4	1,3	1,5
Carbono (%)	34,2	30,9	30,5	27,3	31,7	30,1
Hidrogênio (%)	4,42	3,7	3,7	3,4	4,25	3,85
Enxofre (%)	0	0	0	0	0	0
Umidade (%)	92,3	92,7	91,9	90,3	91,3	92,5
% ST	7,7	7,3	9,7	8,1	8,7	7,5
% SVT na massa de ST	38,3	41,8	43,8	40,9	43,7	48,9
DQO Sólidos (mgO₂/KgRS*)	7140	5032	4328	3636	5530	5002

As taxas de recirculação utilizadas influenciaram significativamente nos diferentes volumes finais de percolado e da massa total de FORSU. O reator com taxa de 20 % de recirculação apresentou o maior percentual de degradação da matéria orgânica, efetiva produção de metano e partida eficiente e equilibrada. Foi o reator que apresentou menor volume de percolado assim como menor massa de resíduo de FORSU no final do experimento. Também apresentou menor teor de Carbono, verificado por meio de análise química elementar e menor teor de umidade.

O percentual de redução em massa total para os sistemas foi de 46% para o reator controle, 47,5% para o 2,5%, 50,5% para o reator de 10%, 58% para o com 20% de recirculação, 44,7% para o de 30% de recirculação e 55,4 % para o reator de 50% de recirculação de percolado metanogênicos.

O reator 20% foi o que apresentou, também, menor percentual de sólidos voláteis na massa de sólidos totais, indicando assim maior consumo da matéria orgânica presente na FORSU. O menor valor da DQO sólida do meio de reação foi também encontrada no reator que teve 20% de taxa de recirculação. O mesmo reator teve decréscimo no teor de carbono de 25,4%, essa comparação foi feita pela diferença entre o valor inicial e o valor final do meio de reação.

5.2.1.1 Parâmetros físico-químicos dos reatores

A Figura 19 apresenta a variação da produção de metano e DQO produzida ao longo da operação dos reatores.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

(h)

Figura 19 - Comportamento da DQO e da produção de metano ao longo do tempo de operação nos reatores: (a) Reator Metanogênico - R, (b) Reator Controle - RC, (c) Reator 1% de recirculação - R1%, (d) Reator 2,5% de recirculação - R2,5%, (e) Reator 5% de recirculação - R5%, (f) Reator 10% de recirculação - R10%, (g) Reator 20% de recirculação - R20%, (h) Reator 30% de recirculação - R30%. (i) Reator 50% de recirculação - R50%

No reator controle, sem recirculação (RC), a produção de metano começou a aumentar após 120º dia do início da operação, alcançando o máximo em torno de 72% de CH_4 na produção do biogás por volta do 200º dia de operação. O pH se apresenta de forma crescente com o consumo dos ácidos formados, ficando entre 5,85-8,75 (Figura 20). O reator controle foi o que teve início na produção de metano mais tardia, ocasionada pela não recirculação de seu percolado e pelo não tamponamento prévio do inóculo.

A partir do 175º dia de operação dos microreatores teve início a segunda fase da pesquisa com utilização do percolado do mesmo reator metanogênico para o interior de reatores de 50 L. Isso e a injeção de percolado com altos teores de ácidos orgânicos, como é apresentado na Figura 23d, todos os outros reatores apresentaram distúrbios no final do experimento, e aumento nos valores dos ácidos orgânicos voláteis.

Figura 20 – Comportamento do potencial hidrogeniônico (pH) ao longo do tempo.

O reator que apresentou melhor desempenho foi o de 20%, pois o seu pico de produção de CH_4 nos primeiros 20 dias alcançou um máximo de 77% de CH_4 no biogás no mesmo período. Os reatores com 50% e 30% também apresentaram bons resultados, contudo os picos foram menores que os do reator com 20% de recirculação e sua produção de metano teve início depois do início do reator de 20%.

Pesquisa realizada por Ten Brummeller (1993) e Pinto (2000) mostraram que o inóculo previamente adaptado ao resíduo a ser degradado é um fator de grande importância para acelerar a partida de digestores anaeróbios, sem se realizar a recirculação de percolado.

No reator com 10% de recirculação, o pico inicial de metano ocorreu por volta do 26º dia, atingindo o valor de 67% de CH_4 . Com os reatores de 1% e 5% ocorreram problemas operacionais que culminaram na sua perda no 110º dia de operação. Não se procedeu à purga do gás nesse dia e os reatores estouraram. Eles tiveram sua partida no 60º dia e 35º dia de operação, respectivamente. O reator com 5% de recirculação apresentou pico de até 76% de metano, enquanto o valor máximo alcançado pelo reator com 1% de recirculação foi 69%. O comportamento desses reatores podem ser extrapolados pelo comportamento do reator de 2,5% de recirculação, pois apresentaram picos iniciais muito próximos e semelhantes valores máximos de produção de metano.

Em todos os reatores com recirculação o comportamento do pH foram semelhantes, crescendo ao longo do tempo e influenciados pelo pH do percolado do reator metanogênico, que manteve-se na faixa de 8-9.

Kayhanian *et al.*, (1991) consideram a manutenção do pH entre 6,6 e 7,4 como ótima para balanceamento entre produções de ácidos e de metano e favorável para as arqueas metanogênicas.

Em estudo desenvolvido por LIMA (1988) foram testadas algumas opções de recirculação de percolado em aterro sanitário, foi verificado que recirculação do percolado gera alta quantidade de ácidos voláteis inibindo o processo, a metanogênese. Segundo o autor um dos fatores para a brusca queda da produção de metano nos reatores é o acúmulo de ácidos voláteis no sistema.

Notadamente, nos reatores a alcalinidade foi suficiente para manter o equilíbrio do ecossistema, até mesmo do reator sem recirculação. Vale salientar que não se fez necessária a utilização de tampão, pois o percolado do reator metanogênico apresentou alcalinidade total elevada. Os reatores com 10%, 20%, 30% e 50% tiveram seu crescimento até o 60º dia de operação, e, depois, manteve-se praticamente constante. A alcalinidade parcial apresentou o mesmo comportamento. Para reatores com taxas de recirculação menores, a alcalinidade total aumentou mais lentamente e manteve-se constante após o 110º dia de operação (Figura 21).

Figura 21 – Perfil da alcalinidade total e parcial dos reatores ao longo do tempo de operação.

Os ácidos voláteis aumentaram rapidamente em todos os reatores até o 50º dia de operação. A partir de então, os valores permaneceram constantes, os ácidos começaram a ser consumidos na mesma velocidade que eram gerados. Os valores mínimos ocorreram aproximadamente aos 175 dias. A Figura 22 apresenta o comportamento dos ácidos voláteis. A maior parte dos ácidos voláteis foi consumido até o 50º dia de operação, indicando que a fase metanogênica teve duração aproximada de 20-25 dias.

Vavilin *et al.*, (2002) desenvolveram um modelo matemático para avaliar os efeitos dos ácidos voláteis no equilíbrio entre taxas de hidrólise, acetogênese e metanogênese durante a digestão anaeróbia de resíduo sólido; eles concluíram que a digestão anaeróbia do resíduo sólido em batelada foi totalmente inibida pela alta concentração inicial de ácidos voláteis.

Lima (1988) observou que a recirculação do percolado *in natura* inibiu a metanogênese, devido ao acúmulo de ácidos voláteis.

Figura 22 – Comportamento dos ácidos voláteis dos reatores ao longo do tempo.

Veeken *et al.*, (2000) relataram que o aumento da taxa de recirculação resulta em maior transporte de massa de ácidos voláteis das regiões dos resíduos para o inóculo. Outro fator para a elevada quantidade de ácidos voláteis é a composição da FORSup, formada principalmente de matéria orgânica putrescível e, de acordo com Borzacconi *et al.*, (1997), altas percentagens de matéria orgânica putrescível ocasionam acúmulo de ácidos voláteis e pH extremamente baixos.

Os principais ácidos formados: acético, propiônico e butírico. A variação quantitativa dos ácidos voláteis encontra-se na Figura 23. Na partida da primeira etapa ocorreu aumento de ácido acético no processo de degradação, correspondendo à fase hidrolítica de formação de ácidos, com rápida queda nos reatores que apresentaram as maiores taxas de recirculação. O ácido propiônico chegou a apresentar valores de até 10 g/L. Para o reator metanogênico, os valores de ácido propiônico chegou a ser superior ao de ácido acético no período do 40º ao 120º dia de operação. Esse acúmulo de ácido propiônico contudo, não chegou a afetar o processo de digestão anaeróbia.

Figura 23 – Comportamento dos ácidos voláteis no percolado dos microreatores da primeira etapa da pesquisa (Unidade: mg DQO/L)

A análise da variação dos ácidos voláteis nos reatores permite considerar que a taxa de produção tenha sido igual à taxa de consumo e, provavelmente, confirma a influência benéfica que a recirculação de percolado metanogênico, teve para o tamponamento e controle das reações bioquímicas.

Dentre os ácidos voláteis quantitativamente analisados por Baldochi (1990), Pinto (2000) e Salgado (2003), os mais representativos também foram os ácidos: acético, propiônico e o butírico.

A concentração de ácidos do reator com 20% de recirculação de percolado também apresentou valor máximo próximo ao 25º dia de operação, como pode ser visto na Figura 23d, data essa próxima ao valor máximo de DQO e início da produção de metano no reator. Foram observados maiores valores dos ácidos acético, propiônico e butírico, com concentrações de 19gDQO/L, 8,1gDQO/L e 7,4gDQO/L, respectivamente.

Durante o experimento os reatores controle, 2,5%, 10%, 30% e 50% apresentaram elevados valores de ácidos, principalmente acético e butírico e pH abaixo de 6,0, na partida da etapa, contudo recirculação do percolado entre o filtro anaeróbio e os reatores parece ter auxiliado a partida dos mesmos. Estudos realizados por Wang *et al.*, (2003) confirmaram que altas concentrações de ácido butírico inibem produção de metano.

O reator controle apresentou elevados valores de ácidos acético, propiônico e butírico até o 200º dia de operação do experimento, atingindo valores de aproximadamente 13 g DQO/L, 6,7 gDQO/L e 6,9 g DQO/L, respectivamente.

Os valores do nitrogênio total cresceram ao longo do tempo em todos os reatores. Não foi verificada influência das diferentes taxas de recirculação nesse aumento. O aumento de nitrogênio amoniacal provavelmente foi devida ao consumo do nitrogênio orgânico, que ocasionou aumento da alcalinidade dos reatores (Figura 21).

Na Figura 24 são apresentados os gráficos do comportamento do NTK e nitrogênio amoniacal ao longo do tempo.

Figura 24 – Valores do nitrogênio total e amoniacal dos reatores ao longo do tempo. (a) e (b) NTK; (c) e (d) Nitrogênio amoniacal.

O comportamento do fosfato nos reatores foi semelhante. Os valores decresceram com o tempo até por volta do 50º dia e permaneceram constantes até o 180º dia. (Figura 25)

Figura 25 – Perfil de fosfato total dos reatores ao longo do tempo.

Em todos os gráficos anteriormente apresentados, o comportamento dos parâmetros sofreu alteração por volta do 180º dia de operação. O motivo para tal mudança foi o início da segunda etapa do trabalho em reatores em escala piloto. O reator metanogênico passou a sofrer alterações e, por conseguinte, todos os reatores mudaram seus comportamentos.

No 210º dia as operações dos reatores foram encerradas com taxas de recirculação de 50%, 30%, 20%, 10%. O reator controle e aquele com 2,5% de recirculação, até o 210º dia não haviam interrompido a produção de metano. O RC e de

R2,5%, que até o início da segunda fase não haviam terminado a produção de metano, foram operados até o término da produção, no 273º dia de operação.

5.2.1.2 *Análise da Produção de Metano*

Na Figura 26 são apresentados, respectivamente, os valores dos percentuais de metano, CO₂ e N₂ para todos os microreatores da primeira etapa do experimento. No início houve alta produção de biogás, formado basicamente de CO₂, com necessidade diária de purga. O metano do reator metanogênico, durante praticamente todo o trabalho esteve próximo de 70% ± 10%. Após o 165º dia esse percentual começou a descer, provavelmente devido a queda, em quase todos os reatores, do valor da DQO dos reatores acidogênicos da primeira etapa, que era recirculada para o seu interior. Após o 200º dia o reator metanogênico começou a se recuperar, sob a influência da recirculação do percolado dos reatores da segunda etapa do experimento.

Na parte final do trabalho, em praticamente todos os reatores, houve recuperação do percentual de metano, influenciado pela melhora na qualidade metanogênica do reator anaeróbico, devido ao restabelecimento da produção de metano no reator metanogênico. Essa alteração, certifica que a recirculação constante de percolado metanogênico ainda pode melhorar a digestão da FORSU.

A queda na produção de metano no reator anaeróbico deveu-se à não sequencial recirculação do percolado dos microreatores para seu interior. Após o 150º dia de operação, praticamente todos eles já tinham completado totalmente a degradação da matéria orgânica facilmente degradável. Por esse motivo a qualidade do percolado a ser injetado no reator metanogênico já tinha baixos valores de ácidos voláteis e DQO relativamente baixa, ocasionando queda na produção de metano (Figura 26).

Figura 26 -- Produção percentual de metano, CO₂ e N₂ no biogás dos reatores da primeira etapa do experimento. (a) controle; b) reator; c) 1% de recirculação; d) 2,5% de recirculação; e) 5% de recirculação; f) 10% de recirculação; g) 20% de recirculação; h) 30% de recirculação; i) 50% de recirculação de percolado metanogênico;

5.2.2 Segunda Etapa

O monitoramento foi realizado através do comportamento dos parâmetros físico-químicos nos percolados dos reatores operados que confirmaram a influência da recirculação de percolado em sistemas de uma e duas fases e suas respectivas variações nos reatores tratando a FORSup.

O meio de reação apresentou alta umidade. Apesar da literatura especializada reportar que a faixa ideal para a digestão anaeróbia do resíduo sólido urbano está em torno de 60 a 75%, e que valor igual ou superior a 80 % leva a queda significativa na produção de metano, essa umidade não limitou a atendida, uma vez que, todos os reatores apresentaram produção crescente de metano no início do ensaio, com queda ao longo do tempo.

Tabela 21 - Valores dos parâmetros analisados do meio de reação no final de cada etapa.

Parâmetros	FORSUp UF*	(%)FORSUp – DF – 20% recirculação	GDF	GUF	GC
% SVT na massa de ST	48	46	58	38	35
% ST	8,4	30,3	5,9	8,6	8,7
DQO (mgO ₂ /KgRS*)	3260	3636	4517	4954	8382
Umidade (%)		70	91	94	91
N (%)	2,5	1,4	2,3	2,6	1,9
C (%)	34	30,5	30,3	33,4	39,1
H (%)	3,4	3,7	3,8	4,1	5,9
S (%)	0	0	0	0	0
Massa Final das FORSup (kg)	0,27	0,52	7,5	7,81	7,94
Volume Final de Percolado (L)	1,3	1,45	21,6	22,4	26,1
– Segunda Etapa					

* Fonte: SALGADO (2003)

**Segunda Etapa

Na pesquisa de Xu *et al.*, (2003) a degradação da fração orgânica de resíduos sólidos foi realizada em reatores de uma fase com teor de umidade de 88% - um reator sem recirculação e outro com taxa de recirculação de 1,0mL/min. Eles observaram que, no quarto dia de operação houve aumento da concentração de ácidos voláteis no reator

com recirculação, enquanto no reator sem recirculação o aumento foi observado a partir do nono dia de operação.

O percentual de redução em massa total para os reatores GDF, GUF e GC foram de 50%, 47,9% e 47,1%, respectivamente.

O reator GDF foi o que apresentou menor volume de percolado após o encerramento da segunda etapa. O menor valor de DQO na base sólida, também foi encontrada no reator GDF (Tabela 21), assim como maior teor de remoção de sólidos voláteis na massa de sólidos totais.

5.2.2.1 Parâmetros físico-químicos dos reatores

A Figura 27 apresenta a variação da produção de metano e DQO produzidas ao longo da operação dos reatores e o percentual de metano produzido nos quatro digestores e no reator metanogênico.

Figura 27 – Variação da DQO (a) e produção de Metano (b) ao longo do tempo nos reatores da segunda etapa.

As variações de DQO podem ser observadas na Figura 27 apresentando aumentos significativos no início do experimento - próximo ao 15^o dia de operação - chegando a atingir 130 g/L. Por volta do 30^o dia, começou a haver redução da DQO no percolado do reator metanogênico e do reator GDF, provavelmente pela adaptação dos microrganismos metanogênicos e início do consumo dos ácidos voláteis formados no reator acidogênico (GDF) de duas fases. O valor da DQO do reator metanogênico (R)

reduziu até atingir valor de aproximadamente 12 g/L, em um período de 90 dias. O aumento da DQO resulta queda do pH, mas, não afetou o equilíbrio do processo, e não houve necessidade de tamponamento. A mesma queda, no mesmo período de tempo, para reator com concepções semelhantes também foi verificada por Pinto (2000).

A estabilização da DQO, até mesmo inferior a inicial (Tabela 18), para praticamente todos os reatores pode ser atribuída à presença de grande quantidade de substâncias húmicas no percolado.

No reator de uma fase (GUF), a DQO começou a reduzir após o 70º dia de operação do sistema, com queda de uma DQO máxima de 130 g/L, reduzindo para 20g/L no 110º dia de operação. Durante todo o período em que a DQO esteve elevada o valor do pH sempre foi menor que 6,0, mas momento algum atingiu valores inferiores a 4,0, críticos para o desenvolvimento da metanogênese. (Figura 28). O reator controle (RC) foi o último a dar início à queda na DQO, após o 105º dia de operação do sistema, provavelmente devido a não recirculação de seu inóculo ou a não previa adaptação ou tamponamento, contudo em apenas 15 dias o valor já estava próximo de 30 g/L. Devido ao longo período experimental dessa investigação foi necessário o encerramento do trabalho, não sendo possível realizar um acompanhamento do RC por mais tempo. O pH do RC, tal como nos outros reatores, também esteve pouco inferior a 6,0, com sua elevação coincidindo com o início da queda de DQO.

No reator GDF, o tempo de queda da DQO máxima para a DQO mínima foi aproximadamente 56 dias, e o reator de uma fase (GUF) foi de 84 dias e para o reator controle (RC) foi 98 dias. Com esses dados é possível confirmar que uma das principais vantagens do sistema de duas fases é a aceleração na digestão da FORSU, devido a recirculação de percolado originário de um reator metanogênico previamente adaptado.

A Figura 29 apresenta o comportamento do carbono orgânico total - COT – que para todos os reatores foi semelhante ao da DQO.

Figura 28 – Valor do pH nos quatro reatores utilizados na segunda etapa.

Os valores do pH nos reatores GDF e GUF apresentaram picos iniciais distintos, possivelmente devido ao consumo dos ácidos presentes no percolado utilizado como inóculo e recirculado.

Figura 29 – Valor do carbono orgânico total para os reatores da segunda etapa.

O reator metanogênico iniciou sua operação em situação desfavorável, pois quando era utilizado para recirculação dos reatores da primeira etapa, seu percolado já se encontrava extremamente recalcitrante, com DQO praticamente constante. Com o início da segunda etapa, o percolado do reator metanogênico apresentou aumento significativo de DQO, contudo após 20 dias de operação é que o reator começou a responder a esse aumento, atingindo 60% de metano na composição do biogás após o 30^o dia de operação (Figura 27).

O pH do percolado do reator metanogênico, desde o seu início, esteve próximo a 8,0, principalmente pelo fato de o percolado utilizado na primeira etapa do trabalho,

apresentar características de elevado nitrogênio amoniacal (Figura 24). De início apresentou pequena queda, com valor mínimo de 7,4, no momento do maior valor de ácidos voláteis (Figura 30).

Figura 30 – Valores de Ácidos Voláteis para os reatores da segunda etapa ao longo do tempo.

Em todos os reatores houve um aumento da concentração dos ácidos voláteis nos primeiros quinze dias de operação, tendo possivelmente pela elevada formação de ácidos no percolado dos reatores. O reator metanogênico foi o primeiro a consumir esses ácidos, próximo ao 30º dia de operação do sistema. Esse tempo não foi menor principalmente devido a situação inicial do reator metanogênico, que ao final da primeira etapa do trabalho, já recebia baixa carga de DQO para ser degradada, com pouca presença de microrganismos metanogênicos no interior do reator.

O início do consumo de ácidos no reator metanogênico e a transferência desse percolado para o interior do reator GDF, aconteceu, por volta do 40º dia de operação, atingindo valor mínimo próximo de 2000 mg Ha/L. O reator GUF apresentou comportamento um pouco diferente, com queda mais lenta e gradativa a partir do 56º dia de operação, atingindo valor mínimo no último dia de análise. O reator controle (GC) apresentou maior concentração de ácidos próximo ao 100º dia de operação e até o final do experimento o comportamento era de queda gradual (Figura 30).

Um possível acúmulo de ácidos voláteis no reator acidogênico, devido à baixa taxa de recirculação inicial, não deve inibir o processo de hidrólise e fermentação, de acordo com o trabalho de Veeken *et al.*, (2000). Os autores estudaram o efeito do pH e do acúmulo de ácidos voláteis na hidrólise, usando concentrações de ácidos voláteis entre 3 e 30 gDQO/L e valores de pH entre 5 e 7. Não houve efeito de inibição pelos ácidos voláteis, ao passo que se notou um decréscimo na acidogênese para pH igual a 5. Providenciando tamponamento do sistema ou utilizando a alcalinidade produzida na fase metanogênica, a fase acidogênica não deverá sofrer inibição.

Nesta investigação não foi observada a inibição, possivelmente dado os efeitos benéficos da recirculação desse percolado para junto da fase sólida (massa de FORSup)

Figura 31 - Variação da concentração dos ácidos voláteis nos reatores da segunda etapa por cromatografia de alta eficiência ao longo do tempo.

Assim como na primeira etapa da pesquisa, os principais ácidos formados foram, também, acético, propiônico e butírico. A variação quantitativa dos ácidos voláteis encontra-se na Figura 31. A formação desses ácidos foi muito acelerada no reator GDF correspondendo à fase hidrolítica de formação de ácidos, com queda brusca em muito pouco tempo. Até o 40º dia de operação desse reator, praticamente todos os ácidos formados já haviam sido consumidos. O ácido acético chegou a apresentar valores próximos de 30 g/L. O reator metanogênico no período de 35 dias consumiu praticamente todo ácido orgânico gerado no reator GDF e, por meio do bombeamento desse percolato para o interior do reator GDF, acelerou o início da degradação anaeróbia do sistema de duas fases.

A concentração de ácidos do reator GUF apresentou crescimento gradual nos valores dos ácidos voláteis, com pico máximo próximo ao 50º dia de operação do sistema, como pode ser visto na Figura 31c. Foram observados maiores valores dos ácidos acético, capróico e butírico, com concentrações de 25gDQO/L, 7,5gDQO/L e 36,5gDQO/L, respectivamente. Esse reator apresentou o mesmo comportamento do trabalho de Salgado (2003), com concentração de ácido superior ao ácido acético, demonstrando desbalanceamento no consumo desse ácido butírico confirmado pelo baixo valor do pH desse reator até o 50º dia de operação. Estudos realizados por Wang *et al.*, (2003) confirmaram que altas concentrações de ácido butírico inibem produção de metano.

Durante praticamente todo o experimento o reator GC apresentou elevado acúmulo de ácidos, principalmente acético e butírico e pH abaixo de 6,0, ocasionando retardamento na partida da digestão anaeróbia, desequilibrando o balanço de consumo e produção desses ácidos. O reator GC apresentou elevados valores de ácidos acético, propiônico e butírico até o final do experimento, atingindo valores de aproximadamente 35 g DQO/L, 3,4 gDQO/L e 34 g DQO/L, respectivamente.

Figura 32 – Valores da Alcalinidade Parcial (a) e Total (b) para os reatores da segunda etapa do trabalho com o tempo.

Na pesquisa de Xu *et al.*, (2003) a degradação da fração orgânica de resíduos sólidos foi realizada em reatores de uma fase com teor de umidade de 88% - um reator sem recirculação e outro com taxa de recirculação de 1,0mL/min. Eles observaram que, no quarto dia de operação houve aumento da concentração de ácidos voláteis no reator com recirculação, enquanto no reator sem recirculação o aumento foi somente

observado a partir do nono dia de operação. Isso significa que a recirculação acelera a partida do digestor

Para esgotos sanitários tratados por via anaeróbia a relação entre alcalinidade parcial e alcalinidade intermediária (A_i/A_p) do efluente indica possíveis distúrbios que podem acontecer no processo, uma vez que se ocorrer desbalanceamento na produção de ácidos voláteis haverá aumento na relação A_i/A_p . Mas essa relação é apenas um indicativo e depende da realidade de cada processo e para cada tipo de resíduo. Se essa relação estiver próxima de 0,35 o processo se mantém estável, sem interferências ou sobrecargas. Esta conclusão vale para o estudo de caso específico desenvolvido por RIPLEY (1986). Deve-se destacar que esta relação é apenas um indicativo, sendo possível a estabilização do processo a valores de A_i/A_p diferentes de 0,35. Na Tabela 22 são apresentados os valores da relação A_i/A_p para os reatores degradando FORSUP e resumo estatístico da relação A_i/A_p .

Tabela 22 – Valores da relação A_i/A_p para os reatores

R	GDF	GUF	GC
0,25	0,44	0,44	0,44
3,33	3,79	3,89	2,00
2,56	5,92	6,39	4,68
3,83	13,42	7,15	5,71
2,97	3,80	5,16	4,26
2,47	8,00	32,93	20,43
0,70	5,89	ND	27,50
0,41	0,58	85,60	57,57
0,45	0,47	27,36	59,86
0,70	0,49	19,74	83,00
0,42	0,36	7,18	28,13
0,46	0,38	4,93	66,17
0,39	0,44	1,14	39,50
0,36	0,30	0,48	31,69
0,29	0,20	0,26	14,37
0,38	0,29	0,39	8,18
0,19	0,29	0,31	5,56
0,25	0,29	0,28	3,05

A Figura 32 apresenta os valores da alcalinidade total e parcial – bicarbonato - dos reatores da segunda etapa, os quais decresceram na primeira semana. Após a etapa inicial, a alcalinidade total se manteve praticamente constante, contudo, devido a degradação dos ácidos voláteis, ocorreu aumento da alcalinidade parcial, com conseqüente decréscimo da alcalinidade intermediária (a bicarbonato), coincidindo com

a fase fermentativa do processo. Para os reatores R, GDF e GUF, da metade até o final do experimento, a alcalinidade foi devida, praticamente, ao equilíbrio $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$, aliais isso demonstra mais uma vez o maior equilíbrio do processo de digestão anaeróbia.

Não houve necessidade de adição de tampão em qualquer dos reatores, porque a recirculação de percolado contribuiu para o aumento da alcalinidade do sistema, como verificado na primeira etapa do estudo.

Tabela 23 – Média, mínimo, máximo, desvio padrão (σ) e coeficiente de variação (CV) para a relação A_i/A_p .

Parâmetro	Nº Amostras	Média	Mínimo	Máximo	σ	CV
$A_i/A_p - R$	19	1,1	0,19	3,8	1,2	1,12
$A_i/A_p - GDF$	19	2,4	0,20	13,4	3,6	1,5
$A_i/A_p - GUF$	19	10,7	0	85,3	20,5	1,9
$A_i/A_p - GC$	19	24,5	0,44	83	25,5	1,04

A relação A_i/A_p manteve-se muito variável e extremamente instável. O percolado do reator metanogênico, por volta do 43º teve ligeira tendência à reduzir essa relação. O reator GDF também teve comportamento semelhante, equilibrando-se no mesmo período. O reator GUF apresentou equilíbrio na relação A_i/A_p pelo 84º dia de operação enquanto o RC permaneceu em equilíbrio durante o período de monitoramento. Como apresentado na Tabela 22 o equilíbrio do sistema esteve com valores de relação A_i/A_p entre 0,3 e 0,45. Pinto (2000), utilizando FORSup e reator com configuração semelhante, obteve estabilidade do processo de digestão com valor próximo de 0,1.

Figura 33 – Variações de Nitrogênio Amoniacal (a) e Nitrogênio Total (b) para os reatores R, GDF, GUF e GC.

Não foram observadas significativas alterações nas concentrações de nitrogênio. As concentrações de nitrogênio amoniacal permaneceram próximas a 2000 mg/L (Figura 33a), enquanto NTK apresentou-se na faixa de 2500 a 4500 mg/L (Figura 33b). A concentração de fósforo total, durante todo o processo, sofreu pequenas oscilações, com ligeira e gradual diminuição. De início os valores aumentaram, chegando a atingir valores acima de 750 mg/L; após o equilíbrio, as concentrações estagnaram-se na faixa de 250 a 300 mg/L (Figura 34)

Figura 34 – Variação nas concentrações de fosfato total nos líquidos percolados dos reatores.

As concentrações de nitrogênio e fósforo do percolado dos quatro reatores podem ser consideradas satisfatórias para atender às necessidades do processo anaeróbio, as quais, segundo Speece (1996) são de 0,006 kg de N/kg de DQO e 1/7 desse valor para o fósforo.

A Tabela 24 apresenta os valores da variação da relação carbono com nitrogênio (C/N) dos reatores da segunda etapa da pesquisa. Reportando Chamy e colaboradores (2002), que informam que a melhor relação C/N para a digestão anaeróbia de FORSU está entre 20-30, verificamos que durante todo este trabalho essa relação esteve abaixo dessa faixa, possivelmente devido ao fato do nitrogênio liberado ter se acumulado na forma de amônia, elevando o pH do percolado (Figura 28). Com valores de pH acima de 8,5, os microrganismos metanogênicos podem ser inibidos.

Tabela 24 – Valores da relação C/N dos reatores da segunda etapa do experimento.

Tempo (dias)	Reator	GDF	GUF	GC
0	8,2	5,6	6,1	5,7
8	8,5	4,9	4,4	4,3
21	7,1	7,3	7,1	6,6
29	10,7	7,8	10,5	7,1
36	5,0	9,8	11,0	8,7
43	8,3	11,3	9,5	2,9
49	11,5	15,2	1,3	0,9
56	1,6	1,6	10,1	10,6
63	3,7	3,9	14,4	11,8
70	2,0	1,9	7,6	11,6
77	0,7	1,2	2,6	6,7
84	1,1	1,2	1,0	4,6
91	1,1	1,3	1,5	6,7
98	3,2	2,9	2,6	9,0
105	1,5	1,1	1,2	10,1
112	1,2	1,3	1,1	6,6
119	1,1	1,1	0,9	8,0
Media	4,5	4,7	5,5	7,2
σ	3,7	4,3	4,4	3,0
CV*	0,8	0,9	0,8	0,4

* Coeficiente de variação

Chamy *et al.*, (2002) citam que para manter a relação C/N em níveis aceitáveis, materiais com alta relação C/N podem ser misturados àqueles com baixos valores, isto é, resíduos sólidos orgânicos podem ser adicionados ao esgoto ou esterco animal. A Figura 35 apresenta os valores da relação C/N do percolado de todos os reatores da segunda etapa do experimento.

Figura 35 – Variação da relação C/N para o percolado retirado dos reatores.

A alta umidade do meio de reação facilitou o contato entre microrganismos e substrato a ser degradado e a recirculação de percolado teve papel primordial para melhoria desse contato. Vários autores (TEN BRUMMELER, 1993; BALDOCHI, 1997; BARLAZ, 1989; LIMA, 1988; PINTO, 2000 e SALGADO, 2003) citaram o efeito benéfico da recirculação de percolado em digestores com concentrações de sólidos superiores a 27%.

A Tabela 25 apresenta resumo das análises realizadas no percolado durante o monitoramento dos quatro reatores da segunda etapa do experimento, com os valores máximos, mínimos e desvio padrão.

Tabela 25 – Resumo estatístico das principais análises físico-químicas no percolado dos reatores.

Análises	Reator (R)			GDF			GUF			GC		
	MAX	MIN	σ	MAX	MIN	σ	MAX	MIN	σ	MAX	MIN	σ
DQO (g/L)	109	11	31	110	12	33	134	19	39	133	28	24
COT (g C/L)	27	2,4	9,0	31,4	2,3	10,6	40,8	2,6	12,0	34,3	2,9	8,5
Alcalinidade Parcial (g CaCO ₃ /L)	25,7	5,5	5,5	20,3	1,9	6,6	20,3	0	7,1	20,3	0,3	4,6
Alcalinidade Total (g CaCO ₃ /L)	32,2	18,2	3,6	30,7	18,2	3,6	33,8	17,4	4,6	31,0	19,7	3,4
Ácidos Voláteis (g Há/L)	30,4	1,5	10,1	30,1	1,5	11,3	39,9	1,8	13,7	41,6	7,1	7,7
pH	9,0	7,4	0,4	8,8	6,1	0,8	8,7	5,8	1,1	8,3	5,8	0,7
NTK (g/L)	5,8	1,6	1,1	4,4	1,9	0,8	5,1	2,7	0,8	4,6	2,2	0,7
N. Amoniacal (g/L)	2,2	1,3	0,2	2,2	1,2	0,3	2,4	1,5	0,2	2,4	1,8	0,2
Fosfato Total (mg P/L)	555	192	94	809	201	145	846	216	189	870	364	153

5.2.2.2 Produção de Metano

Nas Figura 36 e Figura 37 são apresentados, respectivamente, os valores dos percentuais de metano, CO₂ e N₂ e da produção de metano acumulada. Observa-se que os picos iniciais na produção de metano não foram simultâneos; no reator GDF, o pico

aconteceu próximo ao 35º dia de operação, no GUF perto do 60º dia de operação e o GC quase que ao final do experimento, por volta do 105º dia de operação do sistema. Isso permite concluir que nestas condições operacionais, a recirculação do percolado auxilia na aceleração da degradação da FORSU, uma vez que no reator GUF a degradação inicial foi mais rápida que o GC e que a adoção do sistema de duas fases, com recirculação de percolado metanogênico, facilitou ainda mais a degradação, pois foi esse o sistema em que mais rapidamente teve início a degradação.

Figura 36 – Produção percentual de metano, CO₂ e N₂ no biogás dos reatores da segunda etapa do experimento. (a) reator metanogênico; b) GDF; c) Guf ; d) GC

A remoção da matéria orgânica, indiretamente medida pelo decréscimo da DQO, influenciou diretamente a geração de gás dos reatores. A percentagem de metano inicialmente presente na composição do biogás - primeiros quinze dias de operação – resultou da matéria orgânica remanescente do inóculo. Assim pode-se afirmar que, não houve influência da recirculação no início da degradação da matéria orgânica.

O reator metanogênico (R) operou com produção crescente de metano após o 10º dia do início da operação, o qual conservou-se estável na faixa de $60 \pm 10\%$ de CH₄ até o 75º dia de operação, quando a percentagem de metano do biogás começou a diminuir, provavelmente devido ao consumo do material facilmente degradável da

FORSUp do reator GDF. Por volta do 90º dia de operação, o percentual de metano do reator metanogênico apresentou um pico de metano, provavelmente devido à digestão de algum material no interior do reator GDF. Esse pico foi curto, com rápida queda nesse percentual. No final do experimento, o valor de metano no biogás ficou próximo a 7%.

No início do ensaio houve alta produção de biogás, constituída basicamente de CO₂. As maiores produções de biogás e de metano foram atingidas logo após o início do consumo da DQO e as produções dos ácidos voláteis nos reatores, quando a atividade metanogênica foi intensificada.

O metano detectado no reator GDF logo após o início da produção foi de $55\% \pm 7,3\%$, com valor máximo de 67,6% e mínimo de 37,9%. Nesse reator, a produção de metano se manteve praticamente constante até o final do experimento, indicando partida rápida e equilibrada, com início rápido da metanogênese e baixa percentagem de CO₂ no biogás (Figura 36b). O percentual de metano no reator GUF ficou próximo de $50,8\% \pm 12,7\%$, desde seu crescimento inicial (no 63º dia de operação) até o final do experimento, com valor máximo de 67,5% e mínimo de 14,1%.

Após início da produção de metano o reator controle (GC), apresentou valor médio de $41,5\% \pm 15,8\%$, com pico máximo de 58,8% e mínimo de 20,4%, ambos após o 100º dia de operação do sistema. Durante o monitoramento dos parâmetros físico-químicos observou-se queda do pH e acúmulo de ácidos voláteis, parâmetros que provavelmente retardaram o início da fase metanogênica. A análise da composição do biogás mostrou haver maior quantidade de N₂ e CO₂ no *head-space* (Figura 36d). De acordo com de Barlaz (1998) e Barlaz (1989), essas características indicam que tais reatores encontravam-se na fase anaeróbia ácida.

Figura 37 – Valores do volume total acumulado de biogás (a) e volume total de metano acumulado para os quatro reatores ao longo do tempo.

Na Figura 37 são apresentados os valores da produção acumulada de biogás e metano nos reatores da segunda etapa do experimento. Por meio dos gráficos podemos observar os dias dos maiores valores de produção de metano, coincidindo com valores das quedas da DQO. Após praticamente 120 dias de operação do reator as quantidades de biogás e metano acumulados foram, 900 e 460L respectivamente para o reator metanogênico (R); 2370 e 855 L para o reator GDF; 1780 e 650 L para o reator GUF; 1540 e 440 para o RC. Vale lembrar que o reator RC não chegou ao final da produção de metano, ao contrário, estava no início da sua degradação, ainda com DQO relativamente elevada e produção crescente de metano.

As quantidades totais de metano produzidas no período de aproximadamente 4 meses foram $0,30 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg STV}$ degradado para o reator metanogênico e o reator GDF juntos; $0,24 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg STV}$ degradado para o reator GUF e $0,18 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg STV}$ degradado para o reator GC.

Silvey e colaboradores (2000), utilizando reatores anaeróbios sequenciais para o tratamento de RSU e alterando a forma de operação, obtiveram resultados que mostraram aceleração na partida e na produção de metano, atingindo $0,15 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg STV}$ degradado, após 80 dias de degradação. Chynoweth *et al.* (1996) obtiveram valor típico de $0,2 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg STV}$ degradado, correspondendo à redução de 50% de SVT. Pinto (2000), em pesquisa utilizando o mesmo substrato e configurações semelhantes de reatores, porém sem recirculação alcançou valores de $0,37$ e $0,39 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg STV}$ degradado.

San e Onay (2001) obtiveram melhor produção de metano com reator utilizando recirculação de percolado quando taxa e frequência de recirculação de percolado foram gradualmente aumentadas.

Resultados obtidos por Pinto (2000), utilizando a mesma configuração de reatores inoculados, porém sem recirculação, mostraram que o percentual de metano começou a aumentar somente após o 40º dia de operação, atingindo até 70% de metano no biogás, permanecendo nesse nível até o final do experimento. Baldochi (1997), digerindo FORSU inoculados com percolado sem recirculação, mostrou que o início da etapa metanogênica teve início após 72 dias de operação.

Leite (1997), digerindo FORSU inoculado com lodo misto de indústria e esgoto sanitário, na proporção de 82% de FORSU e 18% de lodo, obteve 75% de CH₄ após 20 dias de operação, contudo; a quantidade de biogás produzida foi significativamente baixa. A produção de metano teve significativo início após o 420º dia de operação, indicando inibição no sistema.

De acordo com os resultados das análises físico-químicas, principalmente pela composição gasosa, não foi grande a influência da mudança de escala no processo de biodegradação anaeróbia da FORSU_p inoculada com percolado, provavelmente, como citado por Pinto (2000), pela padronização do resíduo. Por esse motivo, ressaltamos a utilidade da FORSU_p, notadamente nas pesquisas científicas.

5.2.2.3 *Estudo cinético*

O objetivo de desenvolver estudos cinéticos é utilizar tais parâmetros no desenvolvimento de novas propostas e aplicá-las com sucesso na otimização de projetos de reatores.

O processo de digestão anaeróbia dos resíduos sólidos envolve reações múltiplas, as quais precisam de mais de uma equação estequiométrica e mais de uma equação cinética para a sua descrição (Silveira, 1996).

O modelo foi o que melhor representou os dados da presente pesquisa. O resíduo sólido pode ser representado por A, o percolado por B e o biogás por C. Nesse caso, o modelo contemplaria dois estágios do processo de degradação: hidrólise e conversão de líquido para biogás.

Pinto (2000) aplicou o modelo matemático de reações em série para digestão da FORSUp, considerando A como matéria orgânica, B o percolado (concentração da DQO no percolado) e C como a produção de biogás. Foi possível, de forma indireta, pela variação da DQO com o tempo de degradação avaliar o rendimento das atividades bacterianas envolvidas no processo.

A autora concluiu que k'_1 é cerca de 30 a 40 vezes maior que k_1 , indicando a grande limitação da etapa hidrolítica.

O ajuste da curva do modelo cinético são apresentados na Figura 38 e foi obtida, com o software SigmaPlot 5.0, com recurso de regressão não-linear. Os dados ajustaram-se muito bem ao modelo, mostrando que, por meio de aplicação de um modelo simples, é possível obterem-se os parâmetros cinéticos, bem como as constantes de velocidade, tanto para a fase hidrolítica como para a fase metanogênica do processo de digestão anaeróbia. A Tabela 26 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos e as equações resultantes da digestão da FORSUp, para todos os reatores da segunda etapa do experimento.

Figura 38 – Ajuste do modelo cinético – reações em série de primeira ordem. a) Reator metanogênico; b) GDF; c) GUF; d) GC

Leite (1997), com sistema semelhante ao de Pinto (2000), obteve parâmetros na faixa de $7,2 \times 10^{-4}$ a $5,8 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$. Pinto (2000), para reatores semelhantes ao da presente pesquisa obteve os seguintes valores médios para k_1 e k'_1 , respectivamente: 0,00741 e 0,26552 dia^{-1} . Comparando esses valores aos da Tabela 26, verificamos que os reatores R, GDF e GUF obtiveram constantes de hidrólise (k_1) superiores às encontrada por Pinto (2000), o que confirma a influência da recirculação de percolato na quebra/hidrólise dos compostos químicos mais difíceis de serem degradados em compostos intermediários para a metanogênese.

O reator metanogênico foi o que apresentou maior valor de k'_1 , o que já era esperado, uma vez que nesse reator o percolato injetado já apresentava elevados valores de ácidos voláteis e a massa microbiana nela presente nele era basicamente metanogênica. Os valores de k'_1 para os reatores GDF e GUF foram menores que o encontrado por Pinto (2000), principalmente para o reator GUF que, com elevada velocidade de hidrólise, praticamente inibiu a metanogênese do sistema, até por volta do 80^o dia a DQO do sistema ainda estava elevada. O reator GC comportou-se de forma semelhante ao verificado por Pinto (2000), com valor de k_1 muito baixo.

Pode-se observar que o valor de k'_1 foi cerca de 5 vezes maior que k_1 para o reator metanogênico, 3 vezes para o reator GDF, praticamente igual para o reator GUF e 23 vezes maior para o reator controle. Com isso pode-se concluir que para o reator GC, como cita a literatura, a hidrólise é etapa limitante do processo.

Tabela 26 – Valores dos parâmetros cinéticos e equações resultantes da degradação da FORSup.

Reatores	δ (mg/L)	k_1 (d^{-1})	k'_1 (d^{-1})	Equação Resultante
R	21322	0,0307	0,1455	$r_{\text{perc}} = 0,0307 C_{\text{MS}} - 0,1455 C_{\text{perc}}$
GDF	69115	0,0347	0,0960	$r_{\text{perc}} = 0,0347 C_{\text{MS}} - 0,0960 C_{\text{perc}}$
GUF	51248	0,0362	0,0358	$r_{\text{perc}} = 0,03627 C_{\text{MS}} - 0,0358 C_{\text{perc}}$
GC	43866	0,0057	0,1304	$r_{\text{perc}} = 0,0057 C_{\text{MS}} - 0,1304 C_{\text{perc}}$

Os dados obtidos na presente pesquisa foram compatíveis com os encontrados na literatura, para sistemas semelhantes. Contudo, sua aplicação deve ser feita sempre com cautela, uma vez que foram obtidos em sistema com total controle de temperatura, composição do substrato e inóculo exclusivo, como também em escala de bancada (reatores de 50 L).

5.2.2.4 Avaliação Microbiológica

5.2.2.4.1 Primeira Etapa

Foram realizados exames microscópicos de contrastes de fase e fluorescência no início e no final da batelada. Não foi possível fazê-los nos tempos intermediários, por serem pequenos os volumes de percolado em cada reator. No final dessa etapa foi realizada também microscopia de varredura nos reatores de 20% de recirculação e no reator controle. Na Figura 39 são apresentados os tipos morfológicos presentes nas amostras dos reatores de 2,5%, 10%, 20%, 30%, 50% e controle. Verificou-se distinção entre as morfologias predominantes no percolado dos reatores com taxa de recirculação superior a 10% com os reatores de 2,5% e controle, uma vez que estes últimos ainda estavam em fase crescente de produção de metano quando de sua abertura.

No final do experimento observou-se que a flora microbiana era mais restrita nos reatores com elevada recirculação, possivelmente pela menor quantidade de substrato facilmente degradável e de fácil assimilação por microrganismos metanogênicos. Principais morfologias encontradas: cocos; bacilos e bacilos esporulando; estruturas arredondadas, sugerindo cistos.

Nos reatores de 2,5% e no reator controle também foram encontrados cocos fluorescentes provavelmente dos gêneros *Methanococcus* ou *Methanosarcina*, semelhantes aos observados por Baldochi (1997), Pinto (2000), Salgado (2003). Essas estruturas arredondadas (*Methanosarcinas*) com fluorescência, pareciam cistos (por seu tamanho e por suas características morfológicas).

Figura 39 – Microscopia de contraste de fase e fluorescência das amostras de percolado dos reatores da primeira etapa. (a, b e c) – reatores com 2,5% de recirculação; (d, e, f) - reatores com 10% de recirculação; (g, h, i) - reatores com 20% de recirculação; (j) - reatores com 30% de recirculação; (k) - reatores com 50% de recirculação; (l) - reatores controle – sem recirculação. Ocular 10, Objetiva 100, Zoom 1,25.

Por meio das micrografias de varredura confirmaram-se as principais morfologias presentes nos reatores controle e 20% e a forma de aderência dos

microrganismos nas fibras de celulose não degradadas nos microreatores. Na Figura 40 foram observados cocos, bacilos e bacilos esporulando e estruturas em formas arredondadas, no final da primeira etapa. A Tabela 27 apresenta o resumo das principais morfologias presentes no percolato da primeira etapa da pesquisa.

Tabela 27 – Resumo dos principais microrganismos presentes nas micrografias da Figura 39 dos reatores da primeira etapa.

MICROGRAFIA	DESCRIÇÃO
A	Bacilos e bacilos esporulando, cocos e morfologias com aparência de hifas de fungos.
B	Cocos variados e algumas morfologias semelhantes a bacilos.
C	Cocos fluorescentes (provavelmente <i>Methanococcus sp</i>).
D	Morfologia semelhante à hifas. Bacilos com inclusões e delgados
E	Morfologias semelhantes a <i>Methanococcus</i> .
F	Cocos fluorescentes (provavelmente <i>Methanococcus sp</i>).
G	Bacilos esporulando e cocos.
H	Morfologias com aparência de hifas de fungos, bacilos e cocos (provavelmente <i>Methanococcus sp</i>).
I	Cocos fluorescentes (provavelmente <i>Methanococcus sp</i>).
J	Muitos bacilos, cocos.
K	Muitos coco-bacilos, cocos e morfologias com aparência de hifas de fungos.
L	Muitos cocos fluorescentes e sem fluorescência. Predominância de cocos fluorescentes.

Durante essa etapa do trabalho, principalmente devido à pequena escala dos reatores, optou-se não realizar exames microscópicos ao longo do tempo. A presença de microrganismos metanogênicos, provavelmente *Methanococcus*, foi verificada no reator de baixa taxa de recirculação (2,5%) e no reator controle, por ainda apresentarem metano em seu biogás.

Figura 40 - Microscopia de varredura das amostras de percolado dos microreatores da primeira etapa: (a, b e c) – microreatores com 20% de recirculação; (d, e, f) - microreatores controle – sem recirculação

5.2.2.4.2 Segunda Etapa

As amostras de percolado dos quatro reatores foram semanalmente observadas sob microscopia ótica de contraste de fase e fluorescência, durante toda a segunda etapa da pesquisa. As Figuras a seguir mostram as principais morfologias encontradas e as datas que elas começaram a aparecer no percolado. Foram observadas principalmente cocos fluorescentes, bacilos, estruturas de formas arredondadas, sugerindo serem cistos e estruturas esporuladas. Encontrou-se predominância dos gêneros *Methanococcus* e *Methanosarcina*. Os mesmos gêneros foram encontrados nos trabalhos de Pinto (2000) e Baldochi (1997).

Figura 41 – Microscopia ótica de fluorescência e contraste de fase das amostras de percolado dos reatores realizadas semanalmente: Reator Metanogênico (R); Reator de duas fases (GDF); Reator de Uma fase (GUF); Reator Controle (GC). Ocular 10, Objetiva 100, Zoom 1,25.

A presença de tipos morfológicos semelhantes a *Methanosarcina* pode estar relacionada às altas concentrações de acetato presentes nos reatores, uma vez que esses organismos apresentam afinidade com o substrato da ordem de $K_s = 400 \text{ mg/L}$, porém com uma alta taxa de utilização máxima específica ($K_{\max} = 6 \text{ a } 10 \text{ g DQO/g SSV.d}$ (SPEECE, 1996). Em todos os reatores, nos momentos de maior produção de metano ocorreu presença de cocos fluorescentes.

A Tabela 28 apresenta resumo dos principais organismos presentes nos reatores da segunda etapa do trabalho. Essa verificação foi feita por intermédio da microscopia de contraste de fase e fluorescência.

O reator metanogênico (R), no período em que apresentava elevada produção de metano, os principais microrganismos predominantes encontrados foram cocos fluorescentes, diplococos, bacilos e archeas metanogênicas semelhantes a *Methanosarcina* (Figura R – 29° e 43° dia). A queda na produção de metano ocorrida entre o período de 65° ao 80° dia de operação também foi confirmada pela ausência de microrganismos metanogênicos. (Figura R – 63° dia)

Tabela 28 - – Resumo dos principais microrganismos presentes nas micrografias da Figura 41 dos reatores da segunda etapa.

MICROGRAFIA	DESCRIÇÃO
R	As principais morfologias encontradas foram bacilos variados (Figura R-14), cocos (provavelmente <i>Methanococcus</i>), cocos fluorescentes e cocos em colônias (Figura R-84); morfologia com aparência de cistos de sarcina (fluorescentes) (Figura R-21 e 96);
GDF	As principais morfologias encontradas foram bacilos com inclusões, em cadeia e delgados (Figura GDF – 21), bacilos variados, cocos (provavelmente <i>Methanococcus</i>), cocos fluorescentes e cocos em colônias (Figura GDF-14 e 63); diplococos (Figura GDF-49); morfologia com aparência de cistos de sarcina (fluorescentes) (Figura GDF-49 e 56) e hifa (Figura GDF-63).
GUF	As principais morfologias encontradas foram bacilos esporulando (Figura GUF-14), bacilos em cadeia (Figura GUF – 21 e 56) e bacilos variados, cocos (provavelmente <i>Methanococcus</i>) (Figura GUF – 96 e 110) e diplococos (Figura GUF-77), cocos fluorescentes e cocos em colônias (Figura GUF-21); morfologia com aparência de cistos de sarcina fluorescentes (Figura GUF – 43).
GC	As principais morfologias encontradas foram bacilos com inclusões, em cadeia (Figura GC – 56, 77 e 96) e delgados (Figura GC-49 e 110), bacilos variados (Figura GC – 21 e 43), cocos (provavelmente <i>Methanococcus</i>) fluorescentes (Figura GC-36) e cocos em colônias (Figura GC-14 e 124); morfologia com aparência de cistos de sarcina (fluorescentes).

No percolado do reator controle (GC), em que o aumento na produção de metano teve início a próximo ao 90° dia de operação, deveu-se principalmente à presença de cocos e bacilos fluorescentes, bem como de *archeas* metanogênicas semelhantes a *Methanosarcinas* (Figura GC – 77° dia).

Calli *et al.*, (2003) investigaram a variação microbiana em percolados com altas concentrações de amônia oriundos de dois sistemas anaeróbios de digestão de resíduos sólidos, uma fase e híbrido, utilizando técnicas de biologia molecular (FISH e DGGE).

Quando o sistema apresentou baixos valores de acetato houve abundância de *Methanosaeta*. Com o aumento na concentração de amônia no percolado ocorreu a redução massiva dessa população, contudo, longos filamentos foram encontrados soltos, principalmente devidos a perdas de suas propriedades de agregação.

5.2.2.5 *Problemas Operacionais*

5.2.2.5.1 *Primeira Etapa*

A princípio foi tentada recirculação manual dos reatores, utilizando-se seringas da marca Becton Dickinson. Essa metodologia revelou-se inviável, dado o tempo despendido para retirada do percolado dos reatores. Por esse motivo, fez-se necessária a utilização de bomba a vácuo. O procedimento de recirculação com a bomba exigia cuidados, principalmente para evitar vazamentos e perdas de percolado.

O fato de não se colocar pré-filtro e sim tela malhada para diminuir entupimento deve ter sido um dos motivos para a inviabilização dessas metodologias de recirculação com seringa. Outro motivo de entupimento foi o diâmetro pequeno de apenas 1/16” do espigão na saída dos reatores para adaptação das mangueiras utilizadas na recirculação.

Mesmo com utilização da bomba de vácuo, o entupimento era inevitável devido aos altos valores de sólidos no meio de reação; motivo pelo qual quando acontecia o desentupimento era realizado com o auxílio de um arame.

5.2.2.5.2 *Segunda Etapa*

Em virtude da baixa vazão de recirculação e, principalmente, pela elevada contra-pressão requerida para a recirculação, no mercado não foi encontrada bomba peristáltica capaz de realizar essa recirculação contínua. Por isso, utilizou-se um timer de controle de liga-desliga; a partir de então, as bombas funcionaram 6 vezes por dia, por um período de aproximadamente 36 minutos.

Inicialmente, o sistema de duas fases era composto de três bombas, uma para retirada do percolado do reator GDF (B1) que injetava no fundo do filtro anaeróbio;

outra (B2), que fazia a recirculação no filtro anaeróbio para manutenção do TDH de 24 horas; e a última (B3), que retirava percolado da parte superior do reator metanogênico e o introduzia no reator GDF, com a mesma vazão da bomba B1. Contudo, foi difícil conseguir igualdade de vazões, o que ocasionava desníveis de fluxo. Por esse motivo, foi retirada a bomba (B3) e a parte superior do reator metanogênico foi interligada ao reator GDF, o escoamento passou a ser por gravidade.

Foram encontradas dificuldades para medida do biogás, por terem sido usadas diferentes formas de medida de gás, por meio de medidor e por deslocamento. O medidor apresentou dificuldades para sua aferição, por esse motivo, na parte final do trabalho foi utilizado somente o sistema por deslocamento de gás.

Foi necessária a utilização de outro aquecedor a óleo no período de inverno, uma vez que em baixas temperaturas (de junho a agosto) o sistema inicial não suportou tal queda na temperatura.

6 CONCLUSÕES

- Resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que o sistema de duas fases pode ser alternativa viável, principalmente dado o melhor controle biológico para degradação da FORSU. A variação da taxa de recirculação de percolado metanogênico influenciou nos parâmetros monitorados durante a degradação anaeróbia da FORSU_p.
- Variações na taxa de recirculação aumentam ou diminuem consideravelmente a eficiência do processo de digestão anaeróbia dos resíduos sólidos em sistemas de duas fases. A melhor taxa de recirculação aplicada a tal sistema foi 20% do volume total de inóculo, apresentando maior eficiência em relação à decomposição da matéria orgânica e concentração de metano no biogás, comparado aos reatores controle e aos reatores com maiores taxas de recirculação, 2,5, 10, 30 e 50 % do volume de percolado.
- Nesta pesquisa a utilização da FORSU_p consolidou seu grande potencial de aplicação acadêmica, por possibilitar melhor reprodutibilidade e proporcionar efetivas comparações entre trabalhos.
- Reatores com altas taxas de recirculação demoraram menor tempo para entrar na fase de produção acelerada de metano, dado a recirculação de percolado já adaptado a massa de resíduo a ser digerido.
- Esta investigação permitiu observar que o uso de percolado como inóculo para reatores degradando de FORSU, favorece a digestão anaeróbia sem que haja aumento significativo no volume de percolado gerado. Esse percolado poderá

ser utilizado em uma nova batelada para tratar a FORSU, reduzindo o tempo necessário à sua degradação, em função de estar adaptado ao resíduo, resultando na redução dos custos de tratamento e acelerando a degradação.

- A realização da primeira etapa do trabalho em reatores de pequeno volume, concebidos com dispositivos para recirculação de percolado, foram importantes para determinar a melhor taxa de recirculação de percolado metanogênico.
- O teor de umidade empregado nessa pesquisa não foi limitante para a partição do processo. O sistema de duas fases proporcionou condições para adaptação da biota do inóculo ao substrato a ser degradado, não sendo necessária utilização de tampão no controle da partida do reator.
- Os tipos morfológicos predominantes no percolado das duas etapas foram provavelmente dos gêneros *Methanococcus*, *Methanosarcina* e bacilos, semelhantes aos mesmos tipos encontrados por Baldochi (1996), Pinto (2000) e Salgado (2003).
- A formação e o consumo dos ácidos orgânicos formados no processo de biodegradação da FORSU indicaram haver equilíbrio entre as populações hidrolíticas fermentativas e as metanogênicas, auxiliado pela utilização do sistema de duas fases.
- Os resultados nos microreatores (3,45L) foram coerentes com os dos reatores de 50 L. Mudança de escala não comprometeu os valores dos parâmetros monitorados. Contudo, não é possível assegurar que o mesmo aconteça em reator de escala real.
- Os resultados do modelo cinético permitem concluir que a recirculação acelera a fase hidrolítica do processo de digestão.
- Pode-se observar que o valor de $k'1$ foi cerca de 5 vezes maior que $k1$ para o reator metanogênico, 3 vezes para o reator GDF, praticamente igual para o reator GUF

e 23 vezes maior para o reator controle. Com isso pode-se concluir que para o reator GC, como cita a literatura, a hidrólise é a etapa limitante do processo.

- O reator metanogênico foi o que apresentou maior valor de $k'1$, uma vez que nesse reator o percolato injetado já apresentava elevados valores de ácidos voláteis oriundos do reator GDF e a massa microbiana presente nele era basicamente metanogênica. Os valores de $k'1$ para os reatores GDF e GUF foram menores que o encontrado por Pinto (2000), principalmente para o reator GUF que, com elevada velocidade de hidrólise, praticamente inibiu a metanogênese do sistema (até por volta do 80^o dia a DQO do sistema ainda estava elevada). O reator GC comportou-se semelhante ao verificado por Pinto (2000), com valor de $k1$ muito baixo. Com os elevados valores da constante de hidrólise pode-se confirmar a influencia benéfica da recirculação de percolato par a degradação anaeróbia dos RSU.

7 SUGESTÕES

Tendo em vista que a recirculação de percolado apresentou grandes vantagens na partida de reatores anaeróbios degradando FORSup, sugere-se, após o período de adaptação, realizar recirculação crescente ao longo do tempo, como tentativa para aumentar contato do inoculo com o resíduo;

- Desenvolver um sistema semicontínuo, com três reatores em paralelo, para ser possível a determinação do período ótimo de cada batelada;
- Realizar pesquisa com diferentes resíduos sólidos, utilizando substratos oriundos de sistemas de triagem e compostagem e de feiras e CEASA;
- Realização em qualquer trabalho futuro a caracterização do resíduo sólido e do percolado, informando a sua origem e idade do chorume;
- Realizar novo trabalho na faixa termofílica de temperatura, objetivando comparar e verificar as vantagens e desvantagens do processo de digestão à essa temperatura;
- Utilizar técnicas de biologia molecular como, DGGE e FISH para melhor identificar a microfauna presente na digestão anaeróbia de RSU;
- Efetuar recirculação dos digestores mais antigos para os mais novos, bem como otimizar a recirculação do reator metanogênico com determinação da taxa ótima de recirculação;

-
- Desenvolver técnicas para análise química de celulose e hemicelulose, não conseguida na presente pesquisa;
 - Estudar o efeito tóxico do nitrogênio amoniacal na inibição da metanogênese em reatores de duas e uma fase;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WPCF, (2002). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21^a ed., Washington, D. C., 1268p e CD-ROM.

ANDERSON, G.K., SAW, C.B. (1992) *Leach-bed two-phase anaerobic digestion of municipal solid waste*. In. Int. Symp. Anaerobic Digestion of Solid waste. Venice. pp. 171-179.

ARAÚJO, J. C. (1995). *Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbio de leito fluidizado alimentado com esgoto sintético*. São Carlos. 158p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ARCHER, D. B.; KIRSOP, B. H. (1990). The microbiology and control of anaerobic digestion. In: Anaerobic Digestion: a waste treatment technology. Ed. Wheatley, A.; London e New York, Elsevier Applied Science. Cap.2, p.43-92.

BAETEN, D., VERSTRAETE, W. (1993) *In-reactor anaerobic digestion of MSW-organics*. In: Science and engineering of composting: design, environmental, microbiological and utilization aspects. Renaissance Publications, Worthington, OH. P. 111-129.

BALDOCHI, V. M. Z. (1990). *Comportamento dos ácidos voláteis no processo de estabilização anaeróbia dos resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário*. São Carlos. 172p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

BALDOCHI, V. M. Z. (1997). *Resíduos sólidos urbanos: aspectos básicos das transformações de compostos orgânicos em sistemas anaeróbios mesofílicos com elevada concentração de sólidos totais*. São Carlos. 136p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

BARLAZ, M. A. (1989) – Bacterial Populations Development and Chemical Characteristics of Refuse Decomposition in a Simulated Sanitary Landfill. *Environmental Microbiol.*, V.55, p. 55-65.

BARLAZ, M. A. (1996a) - Microbial Studies of Landfills and Anaerobic Refuse Decomposition. IN: *Manual of Environmental Microbiology*, ed. Hurst, C.J.; ASM PRESS, Washington, D.C. Cap. 60. p.541-557.

BARLAZ, M. A. (1996b). Microbiology of solid waste landfills. IN: *Microbiology of Solid Waste*. Ed. Palmisano & Barlaz; Boca Roton, Florida, New York; CRC PRESS. Cap.2, p. 31-70.

BARLAZ, M..A. (1998). Microbial Studies of landfills and anaerobic refuse decomposition. In: *Manual of Environmental Microbiology*. Ed Hurst, C. J.;ASM PRESS, Washington, D. C. Cap. 60, p 541-557.

BARLAZ, M.A. (1998a). *Carbon storage during biodegradation of municipal solid waste components in laboratory-scale landfill*. *Global Biogeochemical Cycles*, vol.12,p.373-380, June.

BARLAZ, M.A.; HAM, R.K. (1990). *Methane production from municipal refuse: a review of enhancement techniques and microbial dynamics*. *Critical Reviews in Environmental Control*, vol.19, n.6, p.557-584.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J.. (1999). *Conceitos básicos de resíduos sólidos*. São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 109p.

BIEY, E. M.; MUSIBORO, E. D.; VERSTRAETE, W (2003). Start-up of a multi-stage system for biogas production and solid waste treatment in low-tech countries. *Water Science Technology*. vol.48, nº 4. p.:239-243.

BOLZONELLA, D; INNOCENTI, L.; PAVAN, P.; TRAVERSO, P.; CECCHI, F. (2003). Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: focusing on the start-up phase. *Bioresource Technology* 86: 123–129

BOLZONELLA, D; BATTISTONE, P; MATA-ALVAREZ, J; CECCHI, F (2003b) Anaerobic digestion of organic solid wastes: process behaviour in transient conditions. *Water Science Technology*. vol.48, nº 4. p.:1-8.

BORJA, R.; RINCÓN, B.; RAPOSO, F.; ALBA, J.; MARTIN, A. (2002). A study of anaerobic digestibility of two-phases olive mill solid waste (OMSW) at mesophilic temperature. *Process Biochemistry* 38: 733-742.

BORJA, R.; RINCÓN, B.; RAPOSO, F.; ALBA, J.; MARTIN, A. (2003). Kinetics of mesophilic anaerobic digestion of the two-phase olive mill solid waste. *Biochemical Engineering Journal* 15: 139–145

BORZACCONI, L; LÓPEZ, I. & ANIDO, C. (1997) Hydrolysis constant and VFA inhibition in acidogenic phase of MSW anaerobic degradation. *Water Science Technology*. vol.36, nº 6-7. p.:479-484.

CALLI, B; MERTOGLU, B; TAS, N; INANC, B; YENIOGUN, O; OZTURK, I. (2003). Investigation of variations in microbial diversity in anaerobic reactors treating landfill leachate. *Water Science Technology*. vol.48, nº 4. p.:105-112.

CAPELA, I. F., AZEITEIRO, C., ARROJA, L., DUATE, A.C. (1999). *Effects of pré-treatment (composting) on the anaerobic digestion of primary sludges from a bleached kraft pulp mill*. In II. Int. sump. Anaerobic dig. Solid Waste. Barcelona. 1999. Vol.1, pp. 113-120.

CHAMY, R., COFRÉ, O., ALCAZAR, D., CHINGA, P (2002). Co-Digestión de RSU y Lodos Aerobios Residuales, como Alternativa a Procesos de Tratamiento Tradicionales. XXVIII Congresso AIDIS. Cancun, México.

CHAN, O.-C., LIU, W.-T. AND FANG, H.H.P. (2001). Study of microbial community of brewery-treating granular sludge by denaturing gradient gel electrophoresis of 16S rRNA gene. *Wat. Sci. Tech.*, 43(1), 77–82.

CHEN, T-H., (1999) *Anaerobic treatment of poultry mortalities*. In II. Int. sump. Anaerobic dig. Solid Waste. Barcelona. 1999. Vol.2, pp. 69-72.

CHYNOWETH, D. P.; PULLAMMANAPPALLIL, P. (1996). Anaerobic digestion of municipal solid wastes. IN: *Microbiology of Solid Waste*. Ed. Palmisano & Barlaz; Boca Roton, Florida, New York; CRC PRESS. Cap.3, p.71-113.

CORRÊA, R. C. (1999). *Avaliação de procedimentos para determinação do número e atividade de microrganismos anaeróbios procariontes em amostras de reatores operados para estabilização de resíduos sólidos urbanos padronizados*. São Carlos. 173p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

DE BAERE, L., VERSTRAETE, W. (1984). *Anaerobic fermentation of semisolid and solid substrates*. In *Laboratory of Microbial Ecology*. State University of Ghent, Belgium. p.195-208.

DE BAERE, L. (1999). *The treatment of greyand mixed solid waste by means of anaerobic digestion: future developments*. In II. Int. sump. Anaerobic dig. Solid Waste. Barcelona. 1999. Vol.2, pp. 302-305.

DE BAERE, L. (2000). *Anaerobic digestion of solid waste. State-of-art*. In II. Int. sump. Anaerobic dig. Solid Waste. Barcelona. 1999. Vol.1, pp. 290-299.

DILLALO, R.; ALBERTSON, O.E. (1961). Volatile Acids by Direct Titration. Journal Wat. Poll. Control Fed.,33: 356-365.

DINAMARCA, S.; AROCA, G.; CHAMY, R.; GUERRERO, L. (2003). The influence of pH in the hydrolytic stage of anaerobic digestion of the organic fraction of urban solid waste. Water Science Technology. vol.48, nº 6. p.:249-254.

EDELMANN, W., JOSS, A., ENGELI, H (1999). *Two step anaerobic digestion of organic solid waste*. In II. Int. sump. Anaerobic dig. Solid Waste. Barcelona. 1999. Vol.2, pp. 150-153.

EJLERTSSON, J., KARLSSON, A., LAGERKVIST, A., HJERTBERG, T., SVENSSON, B. (2003) Effects of co-disposal of wastes containing organic pollutants with municipal solid waste.a landfill simulation reactor study. Advances in Environmental Research 7: 949-960

FARNETI, A., COZZOLINO, C., BOLZONELLA, D., INNOCENTI, L., CECCHI, F (1999). *Semi-dry anaerobic digestion of OFMSW: the new full-scale plant of Verona (Italy)*. In. II int. symp. Anaerobic Digestion of Solid waste. Barcelona. Vol. 2, pp. 330-333.

FERNÁNDEZ, B., PORRIER, P., CHAMY, R (2001) Effect of inoculum-substrate ratio on the start-up of solid waste anaerobic digesters. Water Science and Technology Vol 44 No 4 pp 103–108.

FRUTEAU DE LACLOS, H., DEBOIS, S., SAINT-JOLY, C. (1997). *Anaerobic digestion of municipal solid waste: Valorga full-scale plant in Tilburg, The Netherland*. In: Proc. 8th Int. Conf. on Anaerobig Digestion. Sendai. Vol2. 232-238.

GABR, M. A.; HOSSAIN, M. S.; BARLAZ, M. A. (2000) Solid waste settlement in landfills with leachate recirculation. *Geotechnical News*. V28, N2, p 50-55.

GARCIA, J.L., SCHALK, P (1999) *Biopercolat-procedure*. In. II int. symp. Anaerobic Digestion of Solid waste. Barcelona. Vol. 2, pp. 298-301.

GHOSH, S.; LIU, T. (1997). Phase separation during anaerobic fermentation of solid substrates in an innovative plug-flow reactor. *Water science Technology*. V. 36. p. 303-310.

GHOSH, S.; (1985). Leache-bed two-phase digestion. The LanFilgas concept. In: *Energy from Biomass and Wastes IX*, Lake Buena Vista, Florida, pp. 743-761.

GHOSH, S., HENRY, M. P., SAJJAD, A., MENSINGER, M. C., ARORA, J. L. (1999). *Pilot-scale gasification of MSW by high-rate and two-phase anaerobic digestion*. In II. Int. sump. Anaerobic Dig. Solid Waste. Barcelona. 1999. Vol.1, pp. 83-90.

GOMES, L. P. (1995) *Avaliação da atividade bacteriana anaeróbia celulolítica do chorume originado em sistema de disposição de resíduos sólidos a céu aberto*. São Carlos. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

GOMES, L.P. (1989). *Estudo da caracterização física e da biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários*. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 167p.

GORGATI, C.Q. (1993). Estudo da Fração Orgânica de Lixo Urbano como Substrato para Biodigestor e como Matéria Prima para Vermicompostagem. Trabalho de graduação apresentado à UNESP-JABOTICABAL.

HANSEN, T. L.; SVÄRD, Ä.; ANGELIDAKI, I.; SCHMIDT, J. E.; JANSEN, J.; CHRISTENSEN, T. H. (2003) Chemical characteristics and methane potentials of source-separated and pre-treated organic municipal solid waste. *Water Science Technology*. vol.48, nº 4. p.:205-208.

HUANG, L.; ZHOU, H.; CHEN, Y.; LUO, S.; LAN, C.; QU, L. (2002). Diversity and structure of the archaeal community in the leachate of a full-scale recirculating landfill as examined by direct 16S rRNA gene sequence retrieval. *FEMS Microbiology Letters* 214: 235-240

INTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS do ESTADO DE SÃO PAULO – IPT (2000). *Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado*. 2.ed., São Paulo.

KAYHANIAN, M.; LINDENAUER, K.; HARDYS, S.; TCHOBANOGLIOUS, G. (1991). The recovery of energy and production of compost from the biodegradable organic fraction of MSW using the high-solids anaerobic digestion/ aerobic biodrying process – A report prepared for the Prison Industry Authority – University of California, Davis.

KIM, J.; POHLAND, F. G. (1999). In situ anaerobic treatment of leachate in landfill bioreactors. *Water Science Technology*. V. 40, N.8, p. 203-210.

KLEIN, S A (1972) - Anaerobic Digestion of Solid Waste. *Compost Science Emmaus* V137 n.1,p 6-11.

KÜBLER, H., WILD, M. (1992). *The BTA-process high rate biomethanization of biogenous solid waste*. In Proc. Int. Symp. On Anaerobic dig. Solid Waste. Venice. 1999. Vol.2, pp. 535-538.

KULIK, A. (1997). *Anaerobic Digestion Gains Ground in Europe*. HDR inc, World Waste Jornal.

LEE, K.; SUK, H.; CHOI, S. LEE, C. H.; CHUNG, S. Y. (2001). Numerical evaluation of landfill stabilization by leachate circulation. *Journal of Environmental Engineering*. V 127, n6, 555-563.

LEITE, V. C. POVINELLI, J., VAZQUEZ, V. R. C. (1997b). Modelos de bioconversão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos inoculados com lodo de esgoto sanitário. In: 19^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Foz do Iguaçu, 1997. *Anais*. Rio de Janeiro, ABES. p. 1590-5.

LEITE, V. D. (1997a). *Processo de tratamento anaeróbio de resíduos sólidos urbanos inoculados com lodo de esgoto industrial*. São Carlos. 251p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

LEITE, V. D., DANTAS, A. M. M., PRASAD, S., LOPES, W. S., ATHAYDE JÚNIOR, G. B., SOUZA, J. T. (2002). Comportamento dos sólidos totais em reator anaeróbio tratando resíduos sólidos orgânicos. XXVII Congresso da AIDIS. Cancun, México.

LEMA, J.M.; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R. (1988). Characteristics of landfill leachate and alternatives for their treatment: a review. *Water, Air and Soil Polution*, v.40, p.223-250.

LIBÂNIO, P. A. C.; COSTA, B. M. P.; CINTRA, L.S.; CHERNICHARO, C. A. L. (2003). Evaluation of the start-up of an integrated municipal solid waste and leachate treatment system. *Water Science Technology*. vol.48, nº 6. p.:241-247.

LIMA, L. M. Q. (1988). *Estudo da influência de reciclagem de chorume na aceleração da metanogênese em aterro sanitário*. . São Carlos. 242p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

LIU, T., GHOSH, S. (1997). *Phase separation during anaerobic fermentation of solid substrates in an innovative plug-flow reactor*. In Proc. 8th Int. conf. on Anaerobic Digestion. Vol. 2, pp. 17-24. Sendai.

LUNING, L.; VAN ZUNDERT, E. H. M.; BRINKMANN, A. J. F (2003) Comparison of dry and wet digestion for solid waste. *Water Science Technology*. vol.48, nº 4. p.:15-20.

MACE, S; BOLZONELLA, D; MATA-ALVAREZ, J; CECCHI, F (2003) Comparison of the biodegradability of the grey fraction of municipal solid waste of Barcelona in mesophilic and thermophilic conditions. *Water Science Technology*. vol.48, nº 4. p.:21-28.

MAISON, E. M., *et al.*, (2000). Biomethanization of municipal solid waste in a pilot plant. *Water research*, v.34, n.2, p.447-53.

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid waste. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 74: p. 3 – 16.

MATA-ALVAREZ, J.; CECCHI, F., TILCHE, A. (2000a). *Anaerobic Digestion of solid waste II. Water Science and Technology*. Vol. 41 (3)

MATA-ALVAREZ, J. (Editor) (2002a). *Biomethanization of organic fraction of municipal solid waste*. IWA Publishing. p. 356.

MATA-ALVAREZ, J. (2002b). *Digestió anaeròbica de residus sòlids urbans*. Diputacio de Barcelona. Maig. p. 133 (em catalão).

MATA-ALVAREZ, J. (2002c). *The biomethanization of the organic fraction of municipal solid waste*. *Water 21 Magazine*. IWA. Octorber. p. 59-61.

MENDONÇA, J. C (2003). “A influência da tinta de impressão na digestão anaeróbia do papel jornal” Dissertação de Mestrado. EESC. USP.

MIRANDA, G. G.; CHAMY, R. M.; POIRRIER, P. G. (2002) *Estudio del tratamiento de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos en un reactor anaerobio de dos etapas a partir de residuos modelos*. XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniaria Sanitária y Ambiental. Cancun, México.

MIRON, Y., ZEEMAN, G., VANLIER, J.B., LETTINGE, G (2000). *The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and protein during digestion of primary sludge in CSTR systems*. *Water Reserch* 34 (5), 1705-1713.

MODESTO, H. S., CEBALLOS, B. S. O., LEITE, V. D. (2002) Influência da escala de reatores no processo de bioestabilização anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos. Congresso da AIDIS. Cancun, México.

NETTO, J. C.; MOTA, S. (1999). Caracterização e avaliação da tratabilidade biológica do percolato gerado no aterro sanitário oeste em Caucaia (Ceará). In: 20^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Rio de Janeiro, 1999. *Anais*. Rio de Janeiro, ABES. p. 3697-703.

NOIKE, T., ENDO, G. CHANG, J. YAGUCHI, J. MATSUMOTO, J. (1985). *Characteristics of carbohydrate degradation and rate-limiting step in anaerobic digestion*. Biotechnol. Bioeng. **27**: 1482-1489.

O'KEEFE, D. M.; CHYNOWETH, D. P. (2000). Influence of phase separation, leachate recycle and aeration on treatment of municipal solid waste in simulated landfill cell. *Bioresource Technology*. **72**: p. 55-66

OLESZKIEWICZ, J.A., POGGI-VARALDO (1997) *High-solids anaerobic digestion of mixed municipal and industrial wastes*. J. Environmental Eng. **123**: 1087-1092.

OLIVEIRA, L. B., ROSA, L. P (2003). Brazilian waste potential: energy, environmental, social and economic benefits. *Energy Policy* **31**: 1481–1491

OUEDRAOGO, A. (1999). *Pilot scale two-phase anaerobic digestion of the biodegradable organic fraction of Bamako district municipal solid waste*. In. II int. symp. Anaerobic Digestion of Solid waste. Barcelona. Vol. 2, pp. 73-76.

PALENZUELA-ROLLON, A (1999) *Anaerobic digestion of fish wastewater with special emphasis on hydrolysis of suspended solid*. Ph.D Thesis, Agricultural University, Wageningen.

PALMISANO, A. C., BARLAZ, M. A. (1996) Introduction to solid waste decomposition. IN: Microbiology of Solid Waste. Ed. Palmisano &Barlaz; Boca Roton, Florida, New York; CRC PRESS. Cap.1, p. 2-30.

PALMOWISKI, L., MÜLLER, J. (1999). *Influence of size reduction of organic waste on their anaerobic digestion*. In II. Int. Symp. Anaerobic dig. Solid Waste. Barcelona. 1999. Vol.1, pp. 137-144.

PAVAN, P.; MATA-ALVAREZ, J.; BATTISTONI, P.; CECCHI, F. (2000). Two-phase anaerobic digestion of source sorted OFMSW (organic fraction of municipal solid waste): performance and kinetic study. *Water Science e Technology*. **41**, 111-118.

PAVAN, P.; MATA-ALVAREZ, J.; BATTISTONI, P (1999). *performance of thermophilic semi-dry anaerobic digestion process changing the feed biodegradability*. In II. Int. sump. Anaerobic dig. Solid Waste. Barcelona. 1999. Vol.1, pp. 57-64.

PAVONI, J. L. (1975) *Handbook of solid waste disposal :materials and energy recovery*. Van Nostrand Reinhold Co.549p.

PINTO, D.M.L.; BALDOCHI, V.M.Z.; SILVA, A.R. (1998). Caracterização física e química da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos domiciliares. Anais do VIII SILUBESA – VIII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES/APRH, João Pessoa-PB, vol.2, p.9-17.

PINTO, D. M.L. (2000) *Avaliação da partida da digestão anaeróbia da fração orgânica dos resíduos sólidos domésticos inoculados com percolado*. São Carlos.175p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. (1985). *Leachate generation and control at landfill disposal sites*. Canada, Water Poll. Res. J., vol.20, n.3, p.10-24.

PRISM (PRESERVING RESOURCES THROUGH INTEGRATED SUSTAINABLE MANAGEMENT OF WASTE). www.wrfound.org.uk/AD-IS.html

QASIM, S. R.; CHIANG, W. (1994). Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment. Lancaster: Technomic, 339p

RAYNAL, J., DELGENÈS, J. P., MOLETTA, R. (1998) Two phase anaerobic digestion of solid waste by a multiple liquefaction reactors process. *Bioresource Technology* 65: 97-103.

RIGGLE, D. (1998). *Acceptance improves for large-scale anaerobic digestion*. *Biocycle*. 39 (6), p. 51-55.

RHYNER, R.C.; SCHWARTZ, L.J.; WENGER, R.B.; KOHRELL, M. G. (1995). *Waste Management and Resource Recovery*. Lewis Publishers, Boca Raton, 524 p.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. (1986). *Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes*. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 58, pp. 406-411.

RISE-AT - Regional Information Service Centre for South East Ásia on Appropriate Technology (1998). Review of current status of anaerobic digestion technology for treatment of MSW. Nov.

ROBINSON, W. D.; MARIS, P. J. (1985). The treatment of leachates from domestic waste in landfill sites. *Journal Water Pollu. Com. Fed.*, Washington, V57, n.1, p.30-38.

RODRIGUEZ IGLESIAS, J., CASTRILLÓN PELAEZ, L., MARAÑÓN MAISON, E., SASTRE ANDRES, H. (2000). Biomethanization of municipal solid waste in a pilot plant. *Water Reserch*. Vol. 34, No. 2, pp. 447-454.

SALGADO, M. T. (2003) Avaliação da influência da variação da taxa de recirculação de percolado na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos. p.52. – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SAN, I.; ONAY, T. T. (2001) Impacts of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation. *Journal of Hazardous Materials*. B87, 259-271.

SAINT-JOLY, C. DEBOIS, S., LOTTI, J-P . (2000) *Determinant impact of waste collection and composition on anaerobic digestion performance: industrial results*. *Water Science and Technology* 41:3 pp.291-297.

SANDERS, W.T., GEERINK, M., ZEEMAN, G. LETTINGA, G. (2001) *Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates*. *Water Science and Technology* Vol 41 (3). pp 17–24

SCHERER, P.A., VOLLMER, G. R., FAKHOURI, T., MARTENSEN, S. (1999). *Development of a methanogenic process to degrade exhaustively municipal 'residual refuse'(MRR) and 'grew-waste'under thermophilic and hyperthermophilic conditions*. In. II int. symp. Anaerobic Digestion of Solid waste. Barcelona. Vol. 2, pp. 65-74.

SCHOBER, G., SCHAEFER, J., SCHMID-STAIGER, U., TRÖSCH, W. (1999). One and two-stage digestion of solid organic waste. *Water Reserch*. Vol. 33, No. 3, pp. 854-860.

SHARMA, V.K., TESTA, C., CASTELLUCCIO, G. (1999) *Anaerobic treatment of semi-solid organic waste*. *Energy Conversion & Management*. 40: 369-384.

SILVEIRA, B. I. (1996). *Cinética Química das Reações Homogêneas*” Ed. Edgard Blücher LTDa. Cap. 5, p. 95-99.

SILVEY, P.; PULLAMMANAPPALLIL, P. C.; BLACKALL, L.; NICHOLS, P. (2000) Microbial Ecology of the Leach Bed anaerobic Digestion of Unsorted Mucicipal Solid Waste. *Water Science Technology*. vol.41, nº 3. p.: 9-16.

SOSNOWSKI, P., WIECZOREK, A., LEDAKOWICZ, S. (2003) Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Advances in Environmental Research* 7: 609–616.

SPEECE, R. E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters*, Archae Press, Tennessee. 393p.

SPENDLIN, H. H., STEGMANN, R. (1988) *Anaerobic fermentation of vegetable, fruit and yard waste*. In. V Int. Solid Waste Conf., Copenhagen. Vol. 2, pp. 25-31.

TEN BRUMMELER, E. T.(1992) *Dryanaerobic digestion of solid waste in the Biocel process with a full scale unit*. . In. Int. Symp. Anaerobic Digestion of Solid waste. Venice. pp. 557-560.

TEN BRUMMELER, E. T.(1993) - Dry Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste- Tese de Doutorado apresentado a Wagenigen Agricultural University.

TEN BRUMMELER, E. T.(1999) *Full scale experience with the Biocel-process*. . In. II Int. Symp. Anaerobic Digestion of Solid waste. Barcelona. Vol. 1, pp. 308-314.

The Anaerobic Digestion and the Valorga Process. (1999). Literature and brochures provided by the company.

TILCHE, A. MALASPINA, F. (1998). *Biogas production in Europe*. In: 10th European Conference Biomass for Energy and Industry. Würzburg, Germany, June 8-11.

VARESCHE, M.B.A. (1997). Estudo com bactérias fototróficas anoxigênicas: enriquecimento, isolamento, caracterização nutricional e cinética de crescimento. São Carlos, 351p. Tese de Doutorado - EESC-USP.

VAVILIN, V.A.; SCHEKANOVA, M. Y.; LOKSHINA, L. Y.; RYTOV, S. V.; JOKELA, J.; SALMINEN, E.; RINTALA, J. (2002) A comparative analysis of a balance between the rates of polymer hydrolysis and acetoclastic methanogenesis during anaerobic digestion of solid waste. *Water Science and Technology*, v 45, N10, 249-254.

VAVILIN, V.A.; RYTOV, S. V.; JOKELA, J.; JOKELA, J.; RINTALA, J. (2003) A distributed model of solid waste anaerobic digestion sensitivity analysis. *Water Science Technology*. vol.48, nº 4. p.:147-154.

VEEKEN, A. H. M.; HAMELERS, B. V. M. (2000). Effect of substrate-seed mixing and leachate recirculation on solid state digestion of biowaste. *Water Science e Technology*. 41, 255-262

VEEKEN, A.; HAMELERS, B. (1999). Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource Technology*, 69: p. 249-254.

VERMA, S., THEMELIS, N.J. (2002). *Anaerobic digestion of biodegradable organics in municipal solid wastes*. Master of Science Degree in Earth Resources Engineering. Columbia University.

VIÉITEZ, E. R.; MOSQUERA, J; GHOSH, (2000). Kinetics of accelerated solid-state fermentation of organic-rich municipal solid waste. *Water Science e Technology*. 41, 231-238.

VILLAS-BOAS, D.M.F. (1990) – “Estudo da Microbiótica Anaeróbia Hidrolítica – Fermentativa em Aterro Sanitário”. 157 p. Tese (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

VITURTIA, A. M., MATA-ALVAREZ, J., CECCHI, F (1995). Two-phase continuous anaerobic digestion of fruit e vegetable wastes. *Resources, Conserveation and Recycling*. 13: 257-267.

VOGT, G. M., LIU, H. W., KENNEDY, K. J., VOGT, H. S., HOLBEIN, B. E (2002) Super blue box recycling (SUBBOR) enhanced two-stage anaerobic digestion process for recycling municipal solid waste: laboratory pilot studies. *Bioresource Technology* 85: 291–299.

WEILAND, P. (1992). *One- and two-step anaerobic digestion of solid agroindustrial residues*. In. Proc. Int. Symp. On Anaerobic digestion of Solid waste. Venice. Vol. 2, pp. 193-199.

WEILAND, P. (2000). *Cofementation of organic waste – concepts, process and new developments*. In. Abstr. Of the lecture group environ. Techno., Int Meeting Chem. Eng. Environ. Protec., biotechnol. Frankfurt. pp. 192-194.

WELLINGER, A., WILDNER, C., SCHALK, (1999) *Percolation – a new process to treat MSW*. In II. Int. sump. Anaerobic dig. Solid Waste. Barcelona. 1999. Vol.1, pp. 315-322.

WESTERGARD, R., TEIR, J. (1999) *The Waasa process integrated in the eco-cycling society*. In. II int. symp. Anaerobic Digestion of Solid waste. Barcelona. Vol. 2, pp. 310-313.

*WU, Y. C., HAO, O. J.; OU, K.C.; SCHOLZE, R. J. (1988) Treatment of leachate from a solid waste landfill site using a two-stage anaerobic filter. *Biotechnology and Bioengineering*. 31: 257-266.

WANG, J. Y., XU, H. L., ZHANG, H. E TAY, J. H. (2003). - *Semi-continuous anaerobic digestion of food waste using a hybrid anaerobic solid-liquid bioreactor*. *Water Science & Technology* 48:4 (2003) 169-174.

XU, H.L. WANG, Y., ZHANG, H. E TAY, J. H. (2003). *A comparative study of anaerobic digestion of food waste in a single pass, a leachate recycle and coupled solid/liquid reactors*. Water Science & Technology 47:1 (2003) 319-324.