

Paula Melero Abad

## Valorização de resíduos agro-industriais por processos de digestão anaeróbia

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e pelo Professor Doutor Luís Miguel Moura Neves Castro, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Julho 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Paula Melero Abad

# Valorização de resíduos agro-industriais por processos de digestão anaeróbia

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Orientadores:

Prof.<sup>a</sup> Doutora Margarida Maria João de Quina

Prof. Doutor Luís Miguel Moura Neves Castro

Julho

2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

*“Your work is going to fill a large part of your life, and the only way to be truly satisfied is to do what you believe is great work. And the only way to do great work is to love what you do.”*

*Steve Jobs*



## Agradecimentos

Depois de um ano em Coimbra, chega o fim da minha da experiência nesta cidade com tanto encanto. Agora gostaria de expressar o meu mais sincero agradecimento a todas as pessoas que colaboraram na elaboração desta tese e no meu desenvolvimento pessoal e académico.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Margarida Quina por toda a ajuda, apoio e simpatia recebida, e por lutar para que esta tese chegasse a bom termo. Agradeço muito também ao meu orientador, Professor Luís Castro, pela ajuda dada e pelas valiosas sugestões e conhecimentos transmitidos durante as supervisões.

Ao Doutor Rui Martins pela ajuda incansável e incondicional no laboratório. Agradeço muito também a amabilidade mostrada, cheia de humildade e simpatia.

Ao senhor José por construir gasómetro de biogás da instalação laboratorial e por resolver os problemas técnicos que foram surgindo.

À Susana, a pessoa com quem “ri” quando os resultados saiam bem e “não ri” quando saiam mal. Sempre estarei agradecida pelo apoio mostrado e pelos momentos que ajudaram a descontrair.

Ao grupo de trabalho mais animado: Sofia, Akel, Davidson, Rita, Camila, Aline, António, Rafael, Luísa e Diego. Não tenho dúvida de que não teria sido o mesmo ir ao DEQ sem ter esta companhia. Agradeço também à Mafalda, Marco Pípolo, Míriam, Helga, Daniela, Rita Varelas e Carolina por fazer parte da companhia no laboratório.

À Cristina, Natalie e Noelia, minhas “Tuttis”, as amigas inseparáveis mesmo estando todas em países diferentes. ¡*Os quiero!*.

À Sandra Camarena, agradeço muito por estar sempre comigo, apesar da distância e por ser um exemplo para mim de pessoa lutadora. Muito obrigada!

À Elizabeth e ao Gaétan, meus companheiros de apartamento. Obrigada pelo apoio, a simpatia e o carinho mostrado durante a convivência.

E finalmente, agradeço à minha família tanto como o  $[\lim (obrigada/x)]$  quando  $x \rightarrow 0$ . Agradeço muito aos meus avós pelo carinho recebido desde sempre e ao meu pai transmitir-me o gosto pelo trabalho bem feito.

*Besos y abrazos para todos.*



## Resumo

O biogás é uma fonte de energia promissora com grandes benefícios ambientais no tratamento de resíduos e na redução das emissões de gases de efeito estufa. O biogás é produzido em processos de digestão em condições anaeróbias, nos quais, a matéria orgânica complexa é degradada pela ação de diferentes microrganismos.

Este trabalho tem como principal objetivo avaliar o potencial de produção de biogás da digestão anaeróbia a partir de resíduo de figo, à escala laboratorial. O reator operou em condições mesofílicas ( $37 \pm 2$  °C), por via húmida (composição de TS inferior a 15 g/ L), e em regime *batch*. O inóculo utilizado foram lamas de digestão anaeróbia recolhidas numa ETAR municipal. De modo a monitorizar o processo, foram medidas diversas variáveis, designadamente o pH, a alcalinidade total (TA), alcalinidade parcial (PA), ácidos gordos voláteis (VFA), os sólidos suspensos totais (TSS), os sólidos suspensos voláteis (VSS), a amónia e a carência química de oxigénio solúvel (sCOD). Relativamente à fase gasosa foi determinado o volume de biogás produzido e a composição de metano do mesmo. A caracterização do resíduo incluiu a determinação dos sólidos totais (TS), sólidos voláteis (VS), carbono total (TC), azoto Kjeldahl (TKN), carência química de oxigénio total (tCOD) e o pH. A caracterização das lamas envolveu a determinação dos TSS, VSS, TC, densidade, TKN, solúvel (sCOD), alcalinidade total e parcial e a composição de VFA. Globalmente, realizaram-se dois tipos de ensaios, E.1 e E.2, com diferentes condições operatórias relativamente ao volume efetivo do reator (1,7 e 3 L) e à razão substrato/ inóculo (3:1 e 1:1 g VS<sub>substrato</sub>/ g VS<sub>inoculo</sub>) respetivamente. No ensaio E.1 a produção específica de biogás (SBP) foi de 165 L/ kg-VS num tempo de digestão de 51 dias. Nos primeiros dias da digestão obteve-se uma diminuição do pH (de 7,5 a 5,4) pelo que a produção de biogás ficou inibida durante 2 dias. O objetivo do ensaio E.2 foi tomar ações corretivas de modo a que a produção de biogás ocorresse de modo gradual. A produção específica de biogás (SBP) obtida do ensaio E.2 foi de 208 L/ kg-VS, num tempo de digestão de 43 dias. O valor mínimo registado do pH foi de 6,1 e o máximo da concentração de VFA foi de 2060 mg/L.

Este estudo mostrou que o resíduo de figo pode ser usado como substrato no processo de digestão anaeróbia, podendo o biogás ser aproveitado para produzir energia pela combustão do metano.

## Abstract

Biogas is a promising renewable energy source due to its significant ambient benefits such as waste treatment and greenhouse gases reduction. Biogas production is a complex process where organic matter is degraded in anaerobic conditions by different kinds of microorganisms.

The main objective of this study is to analyse the biogas potential production from fig waste, at laboratory scale. A single batch reactor was operated in mesophilic ( $37\pm 2^\circ\text{C}$ ) and wet anaerobic conditions. Sewage sludge from a municipal wastewater treatment plant, was used as inoculum. Experiments were monitored by determination of pH, total alkalinity (TA), partial alkalinity (PA), volatile fat acids (VFA), total suspended solid (TSS), volatile suspended solid (VSS), ammonium and soluble chemical oxygen demand (sCOD). Regarding gaseous phase, the volume of biogas produced and its methane composition were determined. Substrate characterization included the analysis of total solids (TS), volatile solid (VS), total carbon (TC), total Kjeldahl nitrogen (TKN), COD and pH. Characterization of sewage sludge included TSS, VSS, TC, density, TKN, sCOD, TA, PA and VFA parameters. Two kinds of experiments were carried out, E.1 and E.2, with different operating conditions in terms of volume (1,7 and 3 L) and substrate to inoculum ratio (3:1 and 1:1 g VS<sub>substrate</sub>/ g VS<sub>inoculum</sub>). Specific biogas production (SBP) obtained from E.1 experiment was 165 L/kg-VS at 51 days of digesting time. During the star-up of E.1 experiment, pH decreased, and as consequence, biogas production was inhibited for two days. The objective of the E.2 experiment was to take corrective actions that ensure a proper perform of biogas production process. The SBP obtained from E.2 experiment was 208 L/kg-VS at 43 days of digesting time. The lowest pH result obtained during E.2 experiment was 6,1 and the maximum value of VFA was 2060 mg/L. This study showed that fig waste can be used as a substrate to anaerobic digestion process. Moreover, methane produced could be used as a source of energy.



# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>v</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>vii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>viii</b>
<b>Índice de Figuras</b> .....	<b>xi</b>
<b>Índice de Tabelas</b> .....	<b>xii</b>
<b>Lista de Acrónimos</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1. Âmbito e motivação .....	1
1.2. Objetivo da tese .....	1
1.3. Estrutura da dissertação .....	2
<b>2. Fundamentos teóricos</b> .....	<b>3</b>
2.1. Fases da digestão anaeróbia .....	3
2.2. Fatores que afetam o processo de digestão anaeróbia .....	4
2.2.1 Parâmetros de controlo .....	5
2.2.2 Parâmetros operacionais .....	6
2.3. Substratos.....	7
2.4. Produtos de digestão anaeróbia .....	9
2.4.1 Biogás .....	9
2.4.2 Lamas de digestão .....	10
2.5. Instalações industriais de digestão anaeróbia .....	11
2.6. Reatores anaeróbios .....	13
<b>3. Estado da arte</b> .....	<b>17</b>
3.1. Caracterização do substrato.....	17
3.2. Caracterização do inóculo .....	19
3.3. Condições operatórias experimentais.....	20
3.4. Rendimento de produção de metano .....	21
<b>4. Materiais e Métodos</b> .....	<b>25</b>
4.1. Materiais .....	25
4.2. Instalação laboratorial.....	25
4.3. Modo de operação do reator de digestão anaeróbia .....	26
4.4. Metodologias experimentais .....	28
4.4.1 Humidade, sólidos totais e sólidos voláteis .....	28
4.4.2 Sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis.....	29
4.4.3 pH .....	29
4.4.4 Alcalinidade e ácidos gordos voláteis.....	30

4.4.5 Carbono orgânico total.....	31
4.4.6 Carência química de oxigênio em líquidos.....	32
4.4.7 Carência química de oxigênio em sólidos.....	32
4.4.8 Azoto Kjeldahl total em fase sólida.....	32
4.4.9 Azoto Kjeldahl em líquido e amônia livre.....	33
4.4.10 Conteúdo de metano no biogás.....	34
<b>5. Resultados e discussão.....</b>	<b>37</b>
5.1. Caracterização do resíduo e das lamas.....	37
5.2. Análise dos parâmetros monitorizados.....	38
5.2.1 Volume e temperatura.....	38
5.2.2 Monitorização do pH, da alcalinidade e dos VFA.....	39
5.2.3 Produção de biogás.....	42
5.2.4 Produção de metano e balanço energético do reator.....	46
5.2.5 Matéria orgânica removida.....	48
5.3. Análise cinética da produção de metano.....	50
<b>6. Conclusão e propostas de trabalho futuro.....</b>	<b>55</b>
Propostas de trabalhos futuro.....	56
<b>Bibliografia.....</b>	<b>59</b>
<b>Apêndice 1– Dimensões do reator e gasómetro da instalação laboratorial.....</b>	<b>67</b>
<b>Apêndice 2 – Determinação da produção de biogás a partir dos VSS removidos.....</b>	<b>69</b>
<b>Apêndice 3 – Avaliação do método de titulação para determinação de VFA.....</b>	<b>71</b>
<b>Apêndice 4 – Estimativa da produção de metano a partir da COD removida.....</b>	<b>73</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 2.1.</b> Processo simplificado da digestão anaeróbia	4
<b>Figura 2.2.</b> Esquema simplificado da AD	9
<b>Figura 2.3.</b> Esquema geral da instalação industrial de produção de biogás	11
<b>Figura 2.4.</b> Técnicas de purificação do biogás para diferentes aplicações	12
<b>Figura 2.5.</b> Digestor <i>fixed-dome</i>	13
<b>Figura 2.6.</b> Exemplos de digestores de alta velocidade: (a) reator de leito fixo (RF); (b) reator UASB; (c) reator de leito fluidizado (FBR)	14
<b>Figura 4.1.</b> Esquema da instalação laboratorial utilizada neste estudo	26
<b>Figura 4.2.</b> Esquema da sequencia de etapas (1 a 4) utilizadas para estimar o conteúdo de metano no biogás	35
<b>Figura 5.1.</b> Monitorização do volume efetivo (a) e da temperatura do digestor	39
<b>Figura 5.2.</b> Variação do pH durante a digestão anaeróbia do resíduo de figo, na experiência (a) E.1 e (b) E.2	40
<b>Figura 5.3.</b> (a) Variação da alcalinidade e da razão TA/VFA durante o ensaio E.2. de digestão anaeróbia	41
<b>Figura 5.4.</b> Variação da amónia e amónia livre no início e no final do ensaio E.2	42
<b>Figura 5.5.</b> Produção de biogás nos ensaios realizados em condições PTN (0° C, 1 atm): (a) Produção diária de biogás no ensaio E.1; (b) Produção de biogás diária no ensaio E.2; (c) Produção acumulada de biogás no ensaio E.1-1 e E.1-2; (d) Produção acumulada de biogás no ensaio E.2-1, E.2-2, E.2-3, E.2-4 e E.2-5; (e) Produção de biogás acumulada dos ensaios E.1 e E.2.	44
<b>Figura 5.6.</b> Rendimento de produção de biogás. (a) Produção específica de biogás; (b) Rendimento volumétrico do reator; (c) Rendimento de produção de biogás dos ensaios realizados	45
<b>Figura 5.7.</b> Teor de CH <sub>4</sub> no biogás produzido durante o ensaio E.2	46
<b>Figura 5.8.</b> Valores da sCOD durante o tempo de digestão do ensaio E.2	48
<b>Figura 5.9.</b> Valores iniciais e finais dos VSS e TSS no ensaio E.2	49
<b>Figura 5.10.</b> Resultados experimentais e estimados do CH <sub>4</sub> produzido	49
<b>Figura 5.11.</b> Ajuste do modelo FO aos resultados experimentais da SMP, para os ensaios E.1-1 a E.2-5	52
<b>Figura 5.12.</b> Ajuste do modelo GM aos resultados experimentais da SMP, para os ensaios E.1-1 a E.2-5	66
<b>Figura A1.1.</b> Dimensões do reator de digestão anaeróbia	65
<b>Figura A1.2.</b> Dimensões do gasómetro de biogás	66
<b>Figura A1.3.</b> Dimensões das entradas e das saídas do reator.	67
<b>Figura A3.1.</b> Titulação da amostra de sobrenadante para avaliar o método utilizado	69

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1.</b> Inibidores do processo de digestão anaeróbia e concentrações prejudiciais	6
<b>Tabela 2.2.</b> Tipos de pré-tratamentos do substrato	8
<b>Tabela 2.3.</b> Composição dos componentes do biogás.	9
<b>Tabela 3.1.</b> Literatura que inclui a caracterização do resíduo	18
<b>Tabela 3.2.</b> Caracterizações de inóculos usados em processos AD	19
<b>Tabela 3.3.</b> Condições operatórias a escala laboratorial	21
<b>Tabela 3.4.</b> Resultados experimentais obtidos referentes à produção de CH <sub>4</sub> e VS removidos.	22
<b>Tabela 4.1.</b> Parâmetros de operação comuns em todas as experiências.	26
<b>Tabela 4.2.</b> Parâmetros de operação das diferentes experiências.	27
<b>Tabela 4.3.</b> Parâmetros determinados durante os ensaios de digestão	28
<b>Tabela 5.1.</b> Caracterização do resíduo de figo fresco (FF), figo pré-tratado (FP) e inóculo.	35
<b>Tabela 5.2.</b> Produção específica de metano nos ensaios E.2 nas condições PTN.	37
<b>Tabela 5.3.</b> Potencial bioquímico do metano e produção de energia nos ensaios E.1 e E.2.	47
<b>Tabela 5.4.</b> Parâmetros obtidos para o modelo de primeira ordem (FO) e para o modelo modificado de Gompertz (GM):	51
<b>Tabela A2.1.</b> Estimativa do CH <sub>4</sub> teórico produzido	68
<b>Tabela A3.1.</b> Resultados da concentração de VFA mediante o método de destilação e titulação.	70
<b>Tabela A4.1.</b> Estimação do metano produzido a partir do sCOD removido	71

## Lista de Acrónimos

- Aco-D – *Anaerobic co-digestion*; co-digestão anaeróbia
- AD – *Anaerobic digestion*; digestão anaeróbia
- ETAR – Estação de tratamento de águas residuais
- FR – *Fixed reactor*; reator de leito fixo
- FBR – *Fluidized bed reactor*; reator de leito fluidizado
- FA – *Free ammonium*; anónia livre
- FF – Figo fresco
- FO – *First order model*; primeiro ordem
- FPT – Figo pré-tratado
- FWW – *Food and vegetable waste*; resíduo de fruta e vegetais
- FW – *food waste*; *residues alimentícios*
- GM – *Gompertz modified model*; modelo modificado de Gompertz
- HRT – *Hydraulic retention time*; tempo de retenção hidráulico
- MLSS – *Mixed liquor suspended solids*
- MLVS – *Mixed liquor volatile suspended solids*
- OLR – *Organic loading rate*; caudal de carga orgânica
- PA – *Partial alkalinity*; alcalinidade parcial
- SBP – *Specific biogas production*; produção específica de biogás
- sCOD – *Soluble chemical oxygen demand*; carência química de oxigénio solúvel
- SMP – *Specific methane production*; produção específica de metano
- SRT – *Solid retention time*; tempo de retenção de sólidos
- TA – *Total alkalinity*; alcalinidade total
- TC – *Total carbon*; alcalinidade parcial
- tCOD – *Total chemical oxygen demand*; carência química de oxigénio total
- TOC – *Total organic carbon*; Carbono total
- TKN – *Total Kjeldalh nitrogen*; azoto Kjeldalh total
- TS – *Total solids*; sólidos totais
- TSS – *Total suspended solids*; sólidos suspensos totais
- UASB – *Upflow anaerobic sludge blanket*
- VFA – *Volatile fatty acids*; ácidos gordos voláteis
- VS – *Volatile solids*; sólidos voláteis
- VSS – *Volatile suspended solids*; sólidos suspensos totais



# **1. Introdução**

## **1.1. Âmbito e motivação**

Atualmente, a digestão anaeróbia (AD) é uma das tecnologias muito utilizadas na gestão de resíduos e subprodutos. De facto, este processo permite a conversão microbiológica de parte da matéria orgânica em biogás (mistura de metano e dióxido de carbono). Assim, a principal vantagem competitiva da AD é a produção de um combustível. Adicionalmente, a AD pode contribuir significativamente para a redução da poluição ambiental. O principal subproduto são as lamas de digestão, as quais possuem nutrientes importantes como o azoto, fósforo e o potássio, entre outros. Assim, se estas lamas forem adequadamente processadas (por exemplo, por compostagem), podem ser utilizadas como fertilizante.

As políticas europeias tentam promover que no mínimo, 25 % de todas as bioenergias devem ser derivadas do biogás. Em Itália, 3405 GWh de eletricidade foram produzidos a partir do biogás, em 2011. Na Alemanha, em 2008, existiam aproximadamente 4000 unidades agrícolas de produção de biogás (Mao et al., 2015). O objetivo de Portugal para a produção de eletricidade a partir de biogás consiste num aumento de 138 para 525 GWh até 2020. Para o sector da produção de calor, espera-se um aumento de 10 para 37 ktoe, entre 2010 a 2020, respetivamente (Pratas, 2011).

Neste âmbito, dada a importância atual da AD para a produção de biogás como alternativa energética e como meio de tratamento de resíduos, este trabalho pretende dar um contributo positivo, investigando a possibilidade de utilizar um resíduo que não tem sido considerado na literatura.

## **1.2. Objetivo da tese**

O principal objetivo deste trabalho é estudo da possibilidade de valorizar um resíduo de figo como substrato da digestão anaeróbia para produção de biogás. O trabalho foi desenvolvido à escala laboratorial, tendo sido necessário implementar uma instalação que opere de modo descontínuo na gama mesofílica. Para além disso, o resíduo de figo foi caracterizado de modo a analisar a viabilidade deste material como substrato no processo de digestão anaeróbia.

### **1.3. Estrutura da dissertação**

Este trabalho encontra-se dividido em seis capítulos. No primeiro capítulo é introduzido o âmbito e a motivação deste trabalho, bem com o objetivo do mesmo. No Capítulo 2 são indicados os fundamentos teóricos considerados essenciais para melhor compreender este trabalho. No Capítulo 3 é apresentada a revisão bibliográfica sobre o processo de digestão anaeróbia incluindo os parâmetros de caracterização do substrato e do inóculo, as condições operatórias do reator e os valores obtidos na literatura do potencial bioquímico do metano. No Capítulo 4 apresentam-se os principais materiais e métodos aplicados ao longo deste trabalho. No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a investigação, bem com sua análise e discussão. O Capítulo 6 resume as principais conclusões deste trabalho e sugere possíveis trabalhos futuros que permitirão complementar este trabalho.



## 2. Fundamentos teóricos

O processo de digestão anaeróbia (AD) envolve um conjunto complexo de reações mediadas por microrganismos que globalmente permitem produzir biogás na ausência de oxigénio, a partir de matéria orgânica biodegradável.

### 2.1. Fases da digestão anaeróbia

Na AD, a matéria orgânica é degradada pela ação de microrganismos que convertem os substratos orgânicos em biogás e lamas de digestão (García-Gen et al., 2015). O processo envolve uma série de reações biológicas complexas que se podem dividir em quatro fases, tal como se resume na Figura 2.1:

i. *Hidrólise*, macromoléculas como proteínas, hidratos de carbono e lípidos são convertidos em monómeros solúveis: aminoácidos, açúcares simples e ácidos gordos. A Eq. (2.1) mostra como exemplo a hidrólise da celulose.

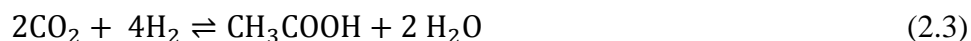


Este processo é catalisado por exoenzimas (hidrolases), libertadas por bactérias hidrolíticas.

ii. *Acidogénese*, os produtos hidrolisados na fase i) são convertidos em moléculas simples de baixo peso molecular, como ácidos gordos voláteis (principalmente ácido propiónico, ácido butírico e ácido valérico), outros ácidos como o ácido láctico, álcoois como o etanol, aldeídos e gases como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. A Eq. (2.2) mostra uma reação exemplificativa.



iii. *Acetogénese*, os microrganismos acetogénicos reduzem substratos específicos a ácido acético. A Eq. (2.3) mostra esta reação a partir do CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub> a ácido acético.



iv. *Metanogénese*, nesta fase os microrganismos metanogénicos apenas podem processar um número reduzido de substratos. A Eq. (2.4) e (2.5) traduzem as reações principais, sendo comum admitir que aproximadamente 70% do metano procede do acetato, enquanto 30% do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

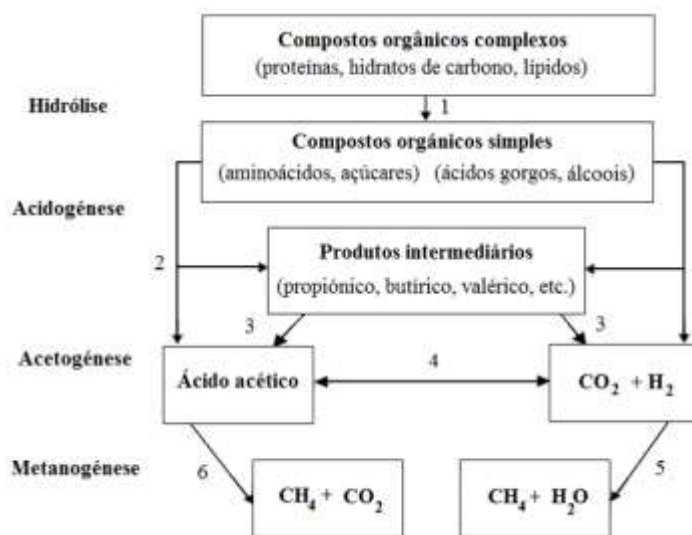


A fase de hidrólise está fortemente ligada com a fase de acidogénese assim como a acetogénese com a metanogénese. Deste modo, o processo AD pode então agrupar-se em duas etapas. A velocidade de ambas etapas deve ser idêntica, para que não ocorram instabilidades

no processo. Se a velocidade da primeira etapa for demasiada alta, os ácidos irão acumular-se originando um decréscimo pH, o que pode provocar diminuição de eficiência do processo. Por outro lado, se a velocidade da segunda etapa for elevada, a produção de metano irá diminuir (Deublein e Steinhauser, 2008).

Na degradação de compostos orgânicos complexos (lignocelulósicos ou outros dificilmente biodegradáveis) a hidrólise é a fase limitante do processo, e determina a capacidade da carga orgânica da AD (Suárez, 2014).

Na Figura 2.1 mostra-se que no processo de AD há diferentes grupos de microrganismos que podem ser classificados de acordo com a fase em que participam. Na prática, o substrato contém microrganismos que promovem a primeira etapa da AD, mas as bactérias que participam na segunda etapa têm que ser inoculadas, sendo frequentemente utilizadas lamas de digestão anaeróbia como inóculo (Raposo et al., 2011).



Tipos de bactérias: (1) fermentativas, (2) acidogénicas, (3) acetogénicas produtoras de hidrogénio, (4) homoacetogénicas, (5) metanógenos hidrogenotróficos, (6) metanógenos metilotróficos

**Figura 2.1.** Processo simplificado da digestão anaeróbia (adaptado de Suárez, 2014).

## 2.2. Fatores que afetam o processo de digestão anaeróbia

Para que as bactérias anaeróbias tenham uma atividade metabólica adequada é preciso controlar de forma eficiente as condições operatórias do processo. Nesta secção faz-se uma descrição de alguns dos parâmetros de controlo e operacionais mais importantes que interferem no processo.

### 2.2.1 Parâmetros de controle

Os parâmetros de controle de maior relevância no processo AD são a temperatura, nutrientes, pH, alcalinidade, compostos inibitórios, potencial redox e a luminosidade:

- *Temperatura*, esta afeta o metabolismo dos microrganismos, o equilíbrio de ionização, a solubilidade do substrato e a biodisponibilidade do ferro (Speece et al., 1996). Em termos gerais, a diminuição da temperatura de operação reduz velocidade de utilização do substrato e do crescimento dos microrganismos, o que resulta numa diminuição da produção de biogás (Kim et al., 2006). Porém, temperaturas elevadas diminuem o rendimento de produção de biogás devido à formação de gases voláteis como a amônia, que inibem a atividade das bactérias metanogénicas (Fezzani e Cheikh, 2010). Os processos mesofílicos operam numa gama de temperatura de 30-40°C, enquanto que os processos termofílicos ocorrem de 45-60 °C. Em geral, os valores ótimos mais comuns são 37 ou 55 °C, respetivamente. A estabilidade da temperatura é de vital importância, dado que muitos microrganismos apenas podem sobreviver em gamas estritas de temperatura, em torno de +/- 2°C do valor pretendido (Lobato, 2012).

- *Nutrientes*, os principais são o carbono, azoto e fósforo. A relação C/N deve estar no intervalo de 16-25:1 (Abbasi et al., 2012). Por outro lado, a proporção C:N:P:S deve ser 500-1000:15-20:5:3. Adicionalmente, elementos traço como Fe, Co, Ni, Se, W e Mg também são necessários em concentrações mínimas (Deublein e Steinhauser, 2008, Kondusamy et al., 2014). Importa salientar que para além de se assegurar a presença destes nutrientes, deve garantir-se que os mesmos se encontram numa forma disponível para as bactérias.

- *pH, alcalinidade e ácidos gordos voláteis*, usualmente considera-se que os microrganismos metanogénicos têm uma gama de pH ótimo compreendida entre 6,5-7,2, enquanto que as bactérias fermentativas têm uma gama favorável de 4,0-8,5 (Zhang et al., 2014). No entanto, Liu et al., (2008) afirmam que o pH ótimo depende do tipo de substrato e da técnica de digestão utilizada. Um parâmetro muito utilizado como indicador da estabilidade do processo é a alcalinidade, que está sobretudo associada à quantidade de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) presentes na solução. A alcalinidade pode ser determinada como alcalinidade parcial (PA) ou alcalinidade total (TA). Para assegurar condições estáveis, o digestor deve ter TA maior do que 1,5 g  $\text{CaCO}_3$ / L (Mata-Alvarez, 2002).

A concentração de ácidos gordos voláteis (VFA) é um fator determinante da digestão anaeróbia, já que valores elevados podem levar a uma diminuição do pH e originar condições desfavoráveis no reator. Os principais VFA são o ácido acético, propiónico, butírico e valérico. Uma concentração de ácido acético superior a 800 mg/ L ou uma relação ácido

propiónico: acético superior de 1,4 pode inibir o processo de AD (Zhang et al., 2014). Alguns autores referem que a razão VFA/TA pode ser um bom indicador da estabilidade do processo. Assim, se  $VFA/TA \leq 0,40$ , o digestor opera de modo estável;  $0,40 < VFA/TA < 0,80$  surgem alguns sinais de instabilidade; e  $VFA/TA \geq 0,8$  observa-se alta instabilidade (Fonoll et al., 2015).

- *Inibidores*, podem distinguir-se dois tipos de inibidores: os que entram no reator através da adição do substrato ou inóculo e os que se formam como produtos intermediários durante o processo de AD. A inibição depende da concentração do inibidor, da composição do substrato e da adaptação das bactérias ao inibidor (Deublein e Steinhauser, 2008). Na Tabela 2.1 mostram-se os principais inibidores da AD.

**Tabela 2.1.** Inibidores do processo de digestão anaeróbia e concentrações prejudiciais.

Inibidor	Concentração inibitória (mg/ L)
Oxigénio	> 0,1
Sulfureto de hidrogénio	> 50
Ácidos gordos voláteis totais	> 2000
Amónia livre	> 200
Metais pesados	Cu > 70; Zn > 200; Cr > 100; Ni > 10
Iões metálicos	Ca <sup>2+</sup> > 2500; Mg <sup>2+</sup> > 400; Na <sup>+</sup> > 8000

(Fachagentur, 2010; Chen et al., 2008, 2014c)

Alguns compostos orgânicos considerados inibitórios são os clorofenóis, compostos alifáticos halogenados e ácidos gordos de cadeia longa. Por outro lado, determinados nanomateriais (nano-CeO<sub>2</sub>, ZnO-NPs, etc.), também podem ter um efeito inibitório no processo de AD.

- *Potencial redox*, influencia os microrganismos que devem estar na ausência de oxigénio dissolvido pelo que são recomendáveis valores baixos do potencial redox, entre -300 e -330 mV.

- *Luminosidade*, A luz não elimina os microrganismos metanogénicos, mas não favorece a fase de metanogénese.

### 2.2.2 Parâmetros operacionais

Os parâmetros operacionais de maior importância no processo de AD são a agitação, o caudal de carga orgânica (ORL) e o tempo de retenção hidráulico (HRT).

- *Agitação*, a AD depende deste parâmetro em termos da distribuição dos microrganismos e dos nutrientes, homogeneização do material, remoção dos produtos

metabólicos finais e do equilíbrio da temperatura dentro do reator. Os microrganismos são sensíveis à agitação intensa e podem não sobreviver a uma agitação excessivamente forte (Deublein e Steinhauser, 2008). Lindmark et al. (2014) concluíram que a otimização da agitação não só favorece a produção de biogás, como também reduz o consumo energético e de manutenção. A agitação intermitente pode ser uma boa opção.

- *Caudal de carga orgânica (OLR)*, representa a quantidade de substrato adicionado ao processo por unidade de tempo. Altas cargas orgânicas proporcionam elevadas produções de biogás, mas aumentam o risco de acidificação do reator. Assim, valores ótimos de ORLs na co-digestão de águas residuais e resíduos alimentares, águas residuais, resíduo de azeitona foram respectivamente de 5 kg-VS/m<sup>3</sup>/d, 9,2 kg-VS/m<sup>3</sup>/d e 10,5 kg-VS/ m<sup>3</sup>/ d (Mao et al., 2015).

- *Tempo de retenção hidráulico do reator (HRT)*, é o tempo requerido para completar a degradação eficiente da matéria orgânica. Este parâmetro está associado à velocidade de crescimento dos microrganismos e depende da temperatura, da OLR e da composição do substrato (Mao et al., 2015). Neste âmbito, diferenciam-se dois tipos de tempo de retenção: tempo de retenção do sólido (SRT), definido como o tempo médio que a fração orgânica do efluente (sólido) permanece no reator, e o tempo de retenção hidráulico (HRT) que corresponde ao tempo que o líquido permanece no reator. Em condições mesofílicas é requerido um HRT de 15 a 30 dias para obter uma eficiência industrialmente aceitável.

### **2.3. Substratos**

A AD é aplicável a uma ampla gama de materiais de natureza orgânica que podem incluir resíduos municipais, agrícolas e industriais (Khalid et al., 2011). O substrato deve ter uma alta percentagem de matéria biodegradável assim como uma composição que incluía hidratos de carbono, gorduras e proteínas. Esta característica é importante para obter um alto rendimento de produção de biogás e otimizar o tempo de residência do digestor. Por vezes, é necessário recorrer à co-digestão anaeróbia (Aco-D) que consiste na utilização de mais de que um resíduo orgânico como substrato. Em geral, o objetivo da mistura de substratos é obter um conteúdo de nutrientes mais equilibrado de modo a aumentar a eficiência do processo. Em particular, quando os resíduos alimentares são digeridos isoladamente, as principais causas da inibição são o inadequado balanço de nutrientes devido à insuficiência de elementos traço (Zn, Fe, Mo, etc.), ao excesso de macronutrientes (Na, K, etc.) e à relações C/N fora da gama ótima (Zhang et al., 2014, Callaghan et al., 2002).

Frequentemente os substratos de difícil biodegradabilidade requerem pré-tratamento devido ao alto conteúdo de estruturas complexas, como a lignocelulose. Vários pré-tratamentos têm sido aplicados com sucesso. Na Tabela 2.2 apresenta-se um resumo dos principais pré-tratamentos de tipo físico, químico e biológico.

**Tabela 2.2.** Tipos de pré-tratamentos do substrato.

	<b>Descrição</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Físicos</b>			
Térmico	O aquecimento do substrato muda a estrutura da fração insolúvel e permite aumentar a sua biodegradabilidade <sup>3</sup> . Temperaturas de 55 e 65 °C são apropriadas para resíduos alimentares em termos de solubilização <sup>12</sup> .	Tem aplicabilidade à escala industrial com sucesso; remove os microrganismos patogênicos e diminui a viscosidade das lamas de digestão <sup>3</sup> .	Temperaturas superiores a 170°C, existe a possibilidade de formação de estruturas complexas de difícil biodegradabilidade <sup>1</sup> ; Elevado consumo energético <sup>7</sup> .
Mecânico	Redução do tamanho de partícula e da cristalinidade dos materiais lignocelulósicos para diminuir o grau de polimerização. As técnicas usadas podem ser trituração <sup>2</sup> .	Fácil implementação; melhora a desidratação das lamas finais; consumo energético moderado <sup>1</sup> .	Não tem um efeito significativo na remoção de agentes patogênicos; Existe a possibilidade de ocorrer uma obstrução no equipamento <sup>1</sup> .
Microondas	O campo eletromagnético ajuda a acelerar a destruição das estruturas cristalinas e a mudar a estrutura molecular dos materiais lignocelulósicos aumentando sua reatividade <sup>11</sup> . Em geral, a temperatura de operação é próxima de 145°C.	O aquecimento por microondas pode alcançar as temperaturas desejadas mais rapidamente que o aquecimento convencional; Menor consumo de energia <sup>5</sup> ; Tem sido usado para destruir os microrganismos patogênicos <sup>6</sup> .	Dificuldades de <i>scale-up</i>
Ultrassom	A cavitação ultrassônica produz a ruptura física das estruturas do substrato aumentando o COD disponível <sup>8</sup> . A energia ultrassônica aplicada é próxima a 5000kJ/kg <sub>TS</sub> <sup>2</sup> .	Não precisa da adição de compostos químicos ou condições extremas de pressão e temperatura.	O alto consumo energético; Requisitos de manutenção.
<b>Químicos</b>			
Alcalino ou ácido	As bases aumentam a solubilidade da matéria orgânica através de várias reações simultâneas como a saponificação do ácido urônico e de ésteres acélfílicos <sup>10</sup> . A base mais usada é o NaOH. Os ácidos promovem a ruptura das estruturas de lignina <sup>9</sup> . Frequentemente utiliza-se HCl.	A adição de químicos pode ser uma opção viável para corrigir temporalmente determinadas condições inibitórias na AD, em relação à formação de produtos intermediários como os VFA ou a amônia <sup>2</sup> .	O uso de ácidos ou bases pode destruir os açúcares facilmente fermentáveis o que origina uma perda de produção de metano; Depois do pré-tratamento ácido pode ser necessária uma neutralização prévio à AD <sup>2</sup> .
Ozonólise	O ozono reage com os polissacarídeos, proteínas e lípidos, transformando-os em compostos de baixo peso molecular <sup>2</sup> .	Remoção de compostos tóxicos e recalcitrantes <sup>2</sup> .	Possível formação de produtos de menor biodegradabilidade que os substratos não pré-tratados <sup>2</sup> .
<b>Biológico</b>	Adição de microrganismos (bactérias anaeróbias, fungos, etc.) capazes de digerir a lignocelulose, ou enzimas específicas que as hidrolisam <sup>2</sup> .	Baixo custo de capital; baixo consumo energético; não produz compostos inibitórios <sup>2</sup> ; Considerados como amigos do ambiente.	Requer um tempo elevado para atingir um alto grau de degradação da lignina <sup>4</sup> . Às vezes, precisa de alguns dos métodos anteriores para garantir o ataque microbiano ou enzimático <sup>7</sup> .

(1): Ariunbaatar et al., 2014a; (2):Cesaro e Belgiomo, 2014; (3):Ariunbaatar et al., 2014b; (4): Wan and Li, 2010; (5): Pino-Jelcic et al., 2006; (6): Hong et al., 2006; (7):Giulfo, 2008; (8): Ying-Chin, 1997; (9): Mussolinie et al., 2012; (10): Kim et al., 2003; (11): Tomas-Pejo et al., 2011; (12): Komemoto et al., 2009.

A seleção de um tipo de pré-tratamento deve considerar o tipo de substrato utilizado bem como o custo do pré-tratamento. Os tratamentos térmicos costumam ter consumos excessivos de energia para o aquecimento e arrefecimento. Os métodos químicos baseados na utilização de ácidos e bases comerciais também têm um alto custo. Os métodos biológicos que usam preparações enzimáticas comerciais também são considerados dispendiosos. Em termos de sustentabilidade, os métodos biológicos são potencialmente os mais adequados.

## 2.4. Produtos de digestão anaeróbia

O processo AD origina globalmente três correntes principais, tal como se mostra na Figura 2.2.

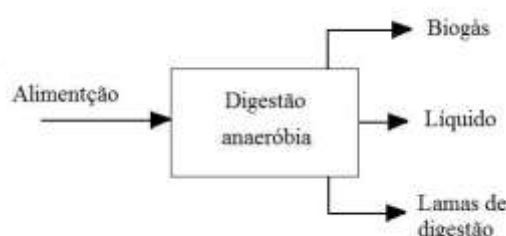


Figura 2.2. Esquema simplificado da AD.

### 2.4.1 Biogás

O biogás é uma mistura gasosa constituída por diversos componentes, tal como se indica na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Composição dos componentes do biogás.

Componente	Teor
CH <sub>4</sub>	55-70% (v/v)
CO <sub>2</sub>	30-45% (v/v)
H <sub>2</sub> O	1-5% (v/v)
N <sub>2</sub>	0-2% (v/v)
H <sub>2</sub> S	0-2000 ppm
NH <sub>3</sub>	0-100 ppm
Siloxanos	0-50 mg/ m <sup>3</sup>
Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno e cumeno	< 1 mg/m <sup>3</sup>
Clorina, fluorina e mercaptanos	< 0,1 mg/ m <sup>3</sup>

(Deublein e Steinhauser, 2008)

O biogás pode ser transformado em energia térmica, elétrica ou mecânica. O poder calorífico do biogás varia com a sua composição, mas é em geral de próximo de 6,5 kWh/ m<sup>3</sup> (Aribubaatar et al., 20014b), enquanto que o poder calorífico do gás natural é de 12 kWh/m<sup>3</sup>

(Duval, 2007) Os usos principais do biogás são a produção de energia e calor em ciclos combinados, o aproveitamento do calor em caldeiras ou a injeção em redes de gás natural e a produção de combustíveis para veículos:

- *Produção de calor e energia*, as unidades de co-geração são muito comuns nas instalações de produção de biogás. A energia produzida pode ser usada para a própria instalação industrial, designadamente para aquecer o digestor anaeróbio e/ou esterilizar as lamas de digestão, ou pode ser vendida à rede distribuidora elétrica. Um exemplo de utilização de biogás em instalações de ciclo combinado pode encontrar-se em Jühnde, na Alemanha. A instalação tem uma potência instalada de 700 kW elétricos e 750 kW térmicos. A eletricidade produzida é de 5000 MWh por ano, e o substrato usado são resíduos vegetais e agro-industriais e estrume (Hamawand, 2015).

A tecnologia mais usada na indústria para a produção combinada de calor e eletricidade são os motores de combustão interna. Os motores podem ser de dois tipos: ciclo Otto e Diesel, os quais têm uma eficiência elétrica do 30-40 % (Fachagentur, 2010). A principal desvantagem dos motores é a elevada concentração de NO<sub>x</sub> e CO que emitem para a atmosfera. Os motores Stirling, as microturbinas e as células de combustível são alternativas que ainda têm que ser melhoradas para entrar no mercado. Uma das propostas mais promissoras é a combinação de células de combustível de alta temperatura com turbinas de gás (Martínez et al., 2008).

- *Uso térmico*, o biogás pode ser queimado facilmente para produzir calor e na literatura podem encontrar-se alguns bons exemplos neste contexto (Hamawand, 2015).

- *Injeção na rede de gás natural*, para que o biogás seja injetado na rede de gás natural é preciso que o conteúdo em metano seja de 96% em volume. Atualmente, na Alemanha existem instalações agrícolas que alimentam biogás na rede de gás natural, sendo as lamas de digestão aproveitadas como fertilizante (Deublein e Steinhauser, 2008)

- *Combustível para veículos de motor*, os motores de combustão interna que usam gás natural podem ser adaptados para usar biogás tratado. Um exemplo de boas práticas neste âmbito são as políticas que têm vindo a ser implementadas na Suécia, onde existem vários incentivos para a utilização deste tipo de energia (Deublein e Steinhauser, 2008).

#### **2.4.2 Lamas de digestão**

As lamas de digestão (*digestato*) correspondem à mistura de biomassa, matéria inorgânica e matéria orgânica parcialmente degradada. Na análise da qualidade deste material têm-se em conta o conteúdo em nutrientes, teor de impurezas orgânicas, pH, salinidade e



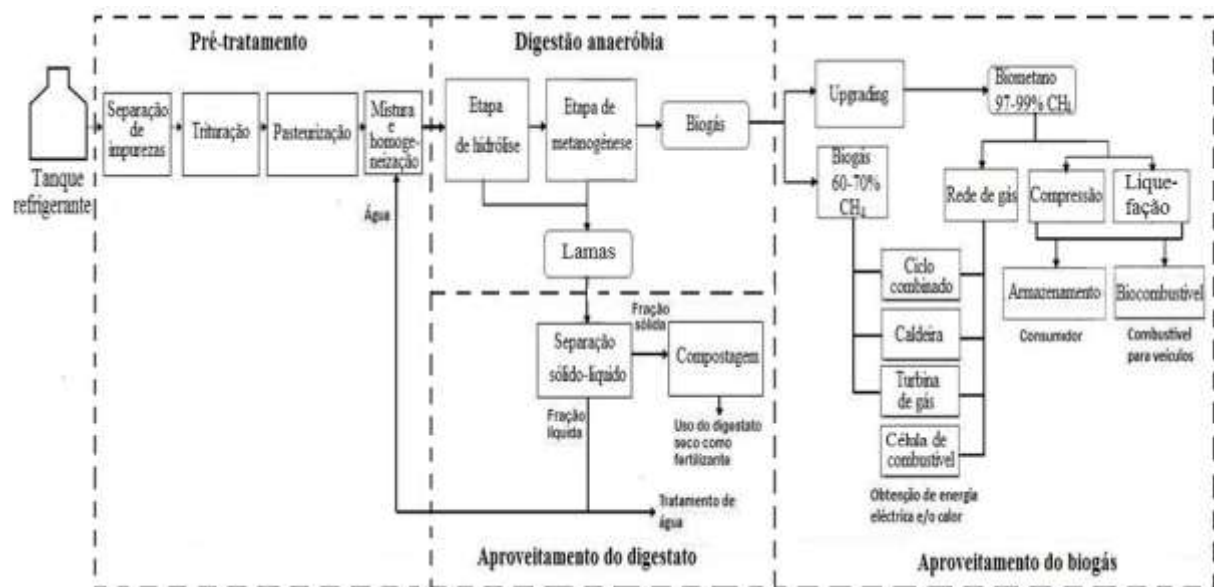
agentes patogénicos e outros compostos químicos (Hamawand, 2015). Um dos principais problemas de qualidade é a baixa estabilidade devido à adição de co-substratos (Albuquerque et al., 2012). A aplicação mais frequente das lamas é como biofertilizante na atividade agrícola devido à alta quantidade de nutrientes que contêm.

## 2.5. Instalações industriais de digestão anaeróbia

Em termos gerais, uma instalação de AD pode englobar quatro fases de processamento:

- i. acondicionamento do substrato;
- ii. processo de digestão anaeróbia;
- iii. aproveitamento das lamas de digestão;
- iv. aproveitamento do biogás.

A Figura 2.3 evidencia diferentes componentes para seu aproveitamento energético do biogás.



**Figura 2.3.** Esquema geral da instalação industrial de produção de biogás.

(Adaptado de Scano et al., 2014; Tiwary et al., 2015; Fachagentur, 2010)

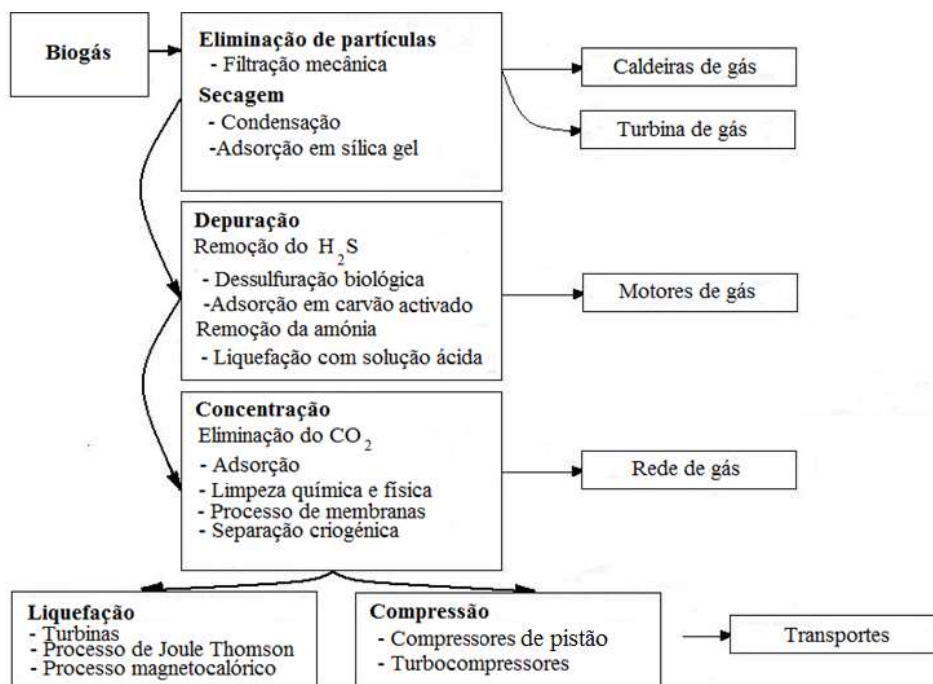
Em primeiro lugar, o substrato é armazenado num tanque cuja configuração depende principalmente das características do substrato (estado sólido ou líquido, biodegradabilidade, etc.), da quantidade de substrato a ser utilizado no processo e do tempo de armazenamento. De seguida, o substrato é acondicionado para que posteriormente seja alimentado ao reator com as características desejadas. Este processo começa com a eliminação de impurezas e outras substâncias interferentes que podem danificar os equipamentos e interferir no processo de AD. Depois, o substrato é triturado para aumentar a biodegradabilidade. Em termos gerais,

a redução do tamanho de partículas não aumenta o rendimento em produção de biogás, mas permite a diminuição do tempo de residência no reator. O substrato pode ser reencaminhado para uma fase de pasteurização a 70° C durante 1 h, para eliminar os possíveis efluentes patogénicos. Finalmente, nos processos de AD por via húmida, o substrato é misturado com água para obter uma suspensão que pode ser bombeada ao reator. O tanque utilizado para este processo também pode servir para homogeneizar a alimentação e ajustar o pH.

Após a preparação do substrato, o digestor é alimentado para que ocorra o processo de AD. O regime de alimentação em contínuo é o mais utilizado, já que produz biogás de forma permanente e permite uma boa utilização do volume do reator. Os digestores podem ser de tanque agitado ou de fluxo pistão.

As lamas de digestão são recolhidas do fundo dos digestores hidrolítico e metanogénico. Em geral, para melhorar a qualidade das lamas, faz-se a separação da parte líquida da sólida (fibras) por processos térmicos e/ou físicos. A parte líquida contém magnésio, amónia e fosfatos que se podem separar por precipitação para obter fertilizantes inorgânicos. A parte sólida, antes de ser usada como fertilizante, é frequentemente estabilizada mediante compostagem.

O biogás produzido tem de ser tratado através de diversos processos específicos tal como se resume na Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Técnicas de purificação do biogás para diferentes aplicações.

(Adaptado de Fachagentur, 2010; Deublein e Steinhauser, 2008)

O biogás pode conter quantidades vestigiais de partículas que são arrastadas com o fluxo de gás, que podem ser removidas por filtros ou sistemas utilizados para remoção de vapor de água. Dado que o biogás à saída do digestor está saturado em vapor de água, pode condensar na canalização de gás, podendo bloquear a sua passagem do e/ ou extinguir a chama num queimador ou tocha. Por outro lado, a humidade relativa do biogás tem de ser diminuída até se atingir uma percentagem inferior ao 60% para evitar a formação de condensados corrosivos. Por exemplo, quando o  $H_2S$  é oxidado durante a combustão, forma  $SO_2$  e  $SO_3$ , que em contacto com o vapor de água pode formar  $H_2SO_3$  e  $H_2SO_4$ , sendo estes fortemente corrosivos nos motores de gás, tubagens, sistemas de escape, etc. Outros dos componentes traços que têm de ser removidos é a amónia (composto tóxico e corrosivo) e os siloxanos (abrasivo). Pode também ter interesse remover o  $CO_2$ , pois diminui o poder calorífico do biogás e, a pressões elevadas e na presença de água, pode formar  $H_2CO_3$ , com consequências ao nível da corrosão dos equipamentos de compressão e armazenamento. O biometano purificado pode ser liquefeito ou comprimido para obter combustíveis similares ao gás natural liquefeito ou gás natural comprimido (Fachagentur, 2010; Deublein e Steinhauser, 2008 ; Ministry of Environment, 2010).

## 2.6. Reatores anaeróbios

Os reatores anaeróbios, também denominados digestores ou fermentadores, classificam-se em reatores de baixa e alta velocidade em função do HRT, de 40-50 e 10-15 dias respetivamente. O digestor *fixed-dome* é o exemplo comum dos reatores de baixa velocidade (Figura 2.5).

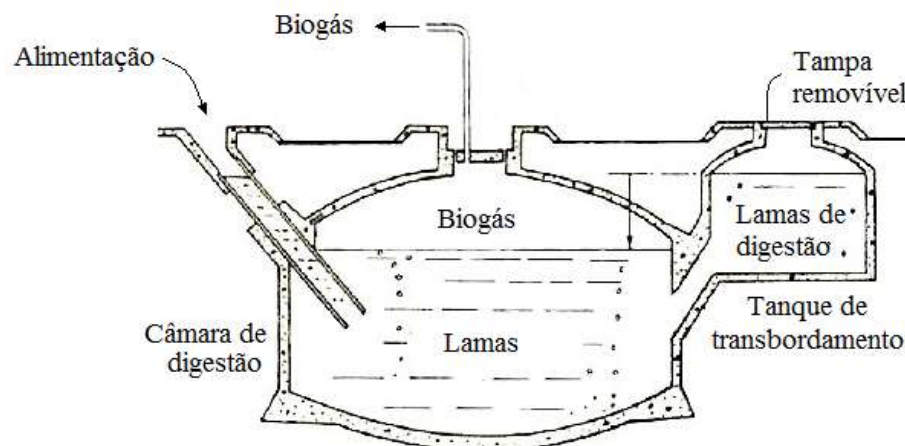
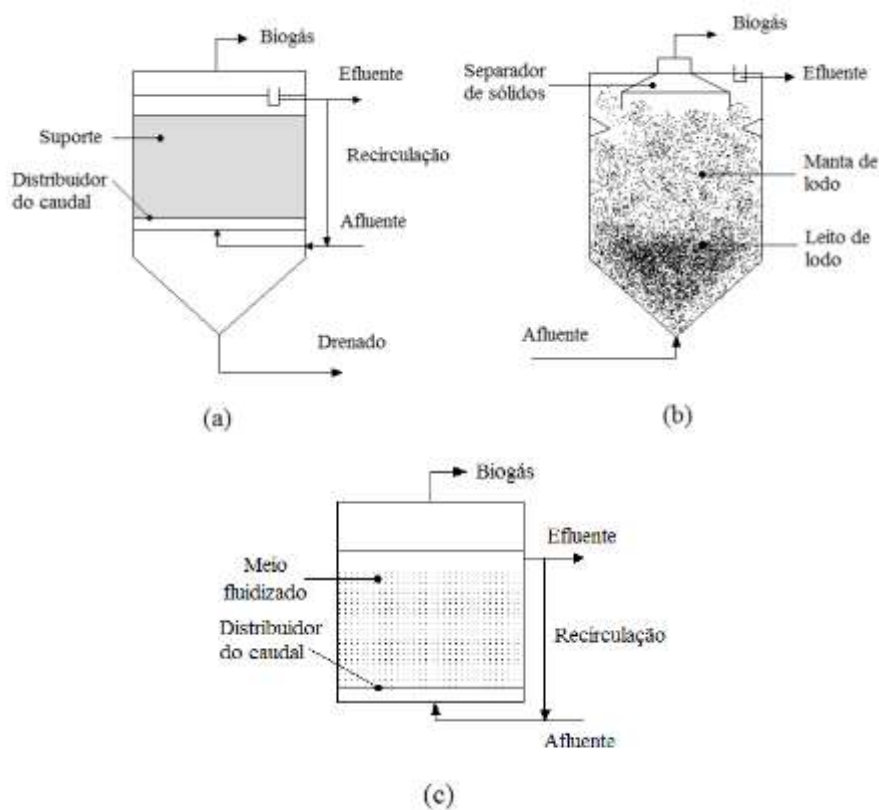


Figura 2.5. Digestor *fixed-dome* (Abbasi et al., 2012).

Este reator é utilizado tipicamente no sector pecuário de países como China e Índia. A alimentação, mistura de estrume e água, é inserida diariamente por um lado da câmara de digestão e, pelo lado oposto, recolhem-se as lamas parcialmente digeridas no tanque de transbordamento. O biogás é produzido de forma contínua e é armazenado temporalmente numa câmara flutuante. Assim, quando a pressão da câmara de biogás aumenta, parte das lamas são puxadas para o tanque de transbordamento.

Como exemplo de digestores de alta velocidade, na Figura 2.6 apresentam-se alguns dos digestores mais comuns: de leito fixo (FB), UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) e digestores de leito fluidizado. Nestes reatores, a massa ativa de microrganismos é retida no interior, enquanto que o resíduo a ser tratado, é alimentado através do reator. Os principais objetivos são:

- Minimizar o HRT mediante o aumento do caudal e a diminuição do volume do reator.
- Maximizar o SRT através da retenção de diferentes maneiras dos microrganismos.
- Minimizar a razão S/I mediante o incremento de SRT/HRT.



**Figura 2.6.** Exemplos de digestores de alta velocidade: (a) reator de leito fixo (RF); (b) reator UASB; (c) reator de leito fluidizado (FBR) (Abbasi et al., 2012).

Nos reatores de leito fixo (FR), os microrganismos são retidos em suportes de modo a permitir um amplo contacto com o afluente. Em comparação com os reatores tipo tanque, esta configuração permite a eliminação da agitação e evita decantação das lamas.

Nos reatores de leito fluidizado (FBR), o meio de retenção e crescimento dos microrganismos consiste em partículas de areia ou alumina mantidas em suspensão. Comparado com os FR, o desenho do FBR evita o entupimento do leito, melhora a circulação do efluente e a área de contacto entre os microrganismos e o efluente.

O reator UASB é muito comum e simples dado que não precisa recirculação, garantindo um contacto suficiente entre os microrganismos e o efluente. A principal estrutura deste digestor é o leito de lamas localizado no fundo do reator, de alta densidade e de forma granular, que permite o tratamento de efluente com elevadas cargas de COD (Mao et al., 2015).



### 3. Estado da arte

Neste capítulo faz-se uma revisão bibliográfica relativamente à caracterização do substrato e do inóculo, condições operatórias da AD, produção específica de metano (SMP), percentagem de metano no biogás e aos VS removidos. Foram selecionados oito artigos com condições operatórias semelhantes às do presente estudo em termos de gama de temperatura mesofílica, via húmida e volume efetivo do digestor entre 1 e 5 L.

#### 3.1. Caracterização do substrato

O tipo de substrato, assim como sua biodegradabilidade e complexidade, são fatores que afetam fortemente a velocidade da AD (Ghaniyari-Benis et al., 2009; Zhao et al., 2010). A composição dos substratos pode ser muito variada dependendo do clima, diferenças regionais, estação do ano, etc. As características gerais do substrato, que devem ser conhecidas são a humidade, os sólidos totais (TS) e os sólidos voláteis (VS). O conteúdo de VS pode ser utilizado como indicador primário do potencial de produção de metano (Raposo et al., 2011). Os seguintes parâmetros dão informação sobre a natureza do conteúdo dos VS, e permite inferir a viabilidade da AD:

- *Composição dos macrocomponentes*, designadamente o conteúdo de carboidratos, lípidos, proteínas e fibras (Lesteur et al., 2010).
- *Composição elementar*, ao nível de C, O, H, N, P e S, permite obter fórmulas empíricas para a composição da matéria orgânica e determinar razões de tipo C/N de C:N:P:S.
- *Carência química de oxigénio (COD)*, a qual pode ser determinada tanto na fração líquida como na sólida. Este parâmetro é de elevada importância já que permite fazer a modelação do balanço energético do reator (Batstone et al., 2002).

Adicionalmente, é importante conhecer o conteúdo de metais pesados (Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn e Hg), razão C/N, tamanho das partículas, conteúdo de ácidos gordos de cadeia curta (principalmente ácido acético, propiónico, butírico e iso-butírico) e o pH (Deublein e Steinhäuser 2008).

Na Tabela 3.1, resumem-se estudos da literatura, onde são destacados alguns parâmetros que caracterizam o substrato.

**Tabela 3.1.** Literatura que inclui a caracterização do resíduo.

Referência	Objetivos	Resíduo	Caracterização do resíduo
Fonoll et al., 2015	Avaliar a co-digestão com diferentes substratos.	Fruta com lamas	TS (g/ L) = 66,8 ± 8,2 VS(g/ L) = 61,1±9,5 Alcalinidade (g CaCO <sub>3</sub> / L) = 1,0 ± 0,1 pH = 4,9 ±0,1 VFA (g/ L) = 2,8 ± 0,3
Yuan et al, 2015	Investigar o efeito do pretratamento com amônia e o conteúdo de humidade no processo de DA	Milho	TS (%) = 94,5 VS (%) = 88,16 TC (%) = 42,59 TN (%) = 1,22 Celulose (%) = 38,81 Hemicelulose (%) = 29,50 Lignina (%) = 7,10
Chen et al., 2014a	Estudar o efeito do pretratamento alcalino com diferentes concentrações de NaOH.	Espargos	VS (%) = 92,2 C (%) = 43,2 N (%) = 2,11 C/N = 20,5 Celulose (% TS) = 34,6 Hemicelulose(% TS) =21,2 Lignina (% TS) = 13,2 Carboidratos (% TS) = 77,63 Proteínas (% TS) =12,84 Lípidos (% TS) = 1,73
Alkanok et al., 2014	Utilização de resíduos de supermercado para determinar o potencial de produção de biogás. As lamas de digestão foram investigadas para determinar as aplicações agrícolas.	Fruta, vegetais e farinha	TS(%) = 31,58 VS(% of TS) = 85,00 C (%) = 47,02 N(%) = 2,46 H (%) = 5,37 C/N = 19 Na (g/kg) =0,05 Ca(g/kg)= 12,35 Mg(g/kg)= 0,97 Zn (g/kg)=0,03 Cu (g/kg) = 0,01
Zhou et al, 2011	Obter maior velocidade de produção de metano e diminuir o tempo do arranque do reator, usando resíduo de legumes de alto conteúdo em sólidos totais.	Feijão	Humidade (%) = 76 Proteínas (%) = 26 Lípidos (%) = 15 Carboidratos (%) = 59
Lei et al, 2010	Avaliar o processo de digestão anaeróbia e o efeito que produz a adição de fosfato nas características da biogásificação.	Palha de arroz	Humidade (%) = 10,20 TS (g/ L) = 14,60 VS (g/ L) = 12,63 C (%) = 41,18 N (%) = 0,69 P (%) = 0,044
Alvarez e Lidén, 2009	Investigar o efeito da carga orgânica volumétrica e a composição da alimentação no rendimento da produção de metano.	Estrume de ovelha	TS (%) = 61,42 ± 22,9 VS (%) = 54,9 ± 8,9 TNK (%) = 0,9 ± 0,4 TC (%) = 18,1 ± 1,1 P (%) = 0,6 ± 0,1 K (%) = 1,8 ± 0,9
Bouallagui et al., 2009	Examinar os efeitos da adição de diferentes co-substratos a resíduos de fruta e vegetais.	Fruta	TS (%) = 8,3 VS (%) = 93 TSS (g/ L) = 46,3 tCOD (g/ L) = 162 tCOD/ VS = 2,1 pH = 4,2 TN (%) = 2,1 TC (%) = 72 C/N = 34,2

TS: sólidos totais; VS: sólidos voláteis; TC: carbono total; TOC: carbono orgânico total TN: azoto total; VFA: ácidos gordos voláteis; TSS: sólidos suspensos totais; tCOD: carência química de oxigénio total; DM: matéria seca



Como se pode verificar na Tabela 3.1, os TS, VS, TN e o TC são parâmetros incluídos nas caracterizações do resíduo em todos os estudos reportados, o que pode indicar que estas propriedades do substrato são importantes no processo de AD.

Steffen et al. (1998) reportaram alguns valores gerais sobre os parâmetros de caracterização de distintos substratos. Para o caso de resíduos de fruta, o conteúdo de TS varia de 15-20 % e o conteúdo de VS é próximo ao 75 % dos TS. Entre as substâncias inibitórias mais frequentes dos resíduos de fruta encontram-se VFA e os pesticidas.

### 3.2. Caracterização do inóculo

Na fase de arranque do processo AD, é importante usar inóculo biológico para impulsionar o processo. Em geral, são usadas lamas de depuração de ETAR, lamas de digestão de outros processos, estrume animal, extratos de terra. Para a maioria das lamas de digestão, os VS são usados como medida do conteúdo microbiano. No entanto, este parâmetro pode ser inadequado em outros tipos de inóculo já que não distingue entre a biomassa microbiana e qualquer outro composto orgânico. Isto é especialmente evidente nos inóculos baseados em estrume animal, onde o conteúdo de VS é representado principalmente por resíduos lignocelulósicos e não biomassa ativa (Angelidaki et al., 2009).

Raposo et al. (2011) reportaram que pode ser usado uma gama ampla de concentrações de VS nas lamas de digestão anaeróbia. O valor mínimo foi de 2,1g VS/L (El-Mashad e Zhang., 2010), enquanto o valor máximo foi de 37,2 g VS/L (Rincón et al., 2010).

Na Tabela 3.2 apresentam-se algumas propriedades referenciadas na literatura, relativamente ao inóculo.

**Tabela 3.2.** Caracterizações de inóculos usados em processos AD.

Referência	Inóculo	Caracterização do inóculo	
Yuan et al., 2015	Lamas de digestão anaeróbia	TS (%) = 8,45 Carbono total (%) = 30,13	VS (%) = 5,29 TN (%) = 3,27
Alkanok et al., 2014	Lamas de digestão anaeróbia	TS(%) = 7,20 C (%) = 41,16 H (%) = 4,44 Na (g/ kg) = 0,40 Mg (g/ kg) = 0,08 Cr (g/ kg) = 0,02	VS(%) = 57,40 N(%) = 2,31 C/N = 18 Ca(g/kg) = 2,50 Zn (g/kg) = 0,01
Zhou et al., 2011	Lamas de digestão anaeróbia	(Depois do pretratamento) TS (%) = 6,5	Humidade (%) = 93,5 VS (%) = 4,8 %
Lei et al., 2010	Lamas anaeróbicas	MLSS (g/ L) = 5,08 C (MLSS%) = 29,85 P (MLSS%) = 0,091	MLVSS (g/ L) = 3,32 N (MLSS%) = 4,68

MLSS: *Mixed liquor suspended solids*; MLVSS: *Mixed liquor volatile suspended solids*.

Segundo a literatura, os inóculos utilizados são maioritariamente são lamas de digestão anaeróbia procedentes de ETAR. Para caracterizar o inóculo é frequente determinar a humidade ou TS, VS, composição elementar (C, P, N e H), razão C/N, composição em metais pesados (Cr e Zn) e a composição em Na, Mg e Ca.

Adicionalmente, também é importante determinar a atividade do inóculo utilizando diferentes substratos de controlo. Esses substratos não devem ser fermentados demasiado rápido e devem ser completamente degradáveis. A degradação parcial dos substratos de controlo pode dever-se a um inóculo inativo.

### 3.3. Condições operatórias experimentais

Nesta secção descrevem-se alguns dos aspetos de maior relevância encontrados na literatura sobre os modos operatórios possíveis para o digestor anaeróbio.

A Tabela 3.3 resume oito estudos laboratoriais onde os digestores tinham volumes entre 0,5 e 4 L. Nesta tabela, são destacados uma série de parâmetros operatórios que devem ser cuidadosamente selecionados, e controlados à escala laboratorial:

- *Temperatura*, a gama mesofílicas é a mais frequente, designadamente entre 35 e 37° C. O processo de AD é eficiente nesta gama e pode não ser rentável aumentar a temperatura, se isso implicar um aumento nos custos de operação (Raposo et al., 2011).

- *Volume do reator e volume efetivo*, à escala laboratorial, os volumes mais frequentemente referenciados na literatura estão na gama de 0,5 – 5 L. Geralmente, o volume efetivo é cerca de 80% do volume do reator.

- *Agitação*, pode ser efetuada de forma manual, magnética e orbital. Para reatores menores de 1 L a agitação magnética é a mais frequente.

- *Duração da digestão*, apesar dos valores reportados na literatura serem muito diversos (20-120 dias), Mao et al. (2015) aconselham um tempo de digestão de 15-30 dias, para permitir a degradação completa do substrato em condições mesofílicas.

- *Concentração*, o valor mais frequentemente indicado na literatura está na gama 5 – 10 % TS (Alkanok et al., 2014).

- *Razão S/I*, a gama pode ser 0,1 - 9 g VS<sub>substrato</sub> / g VS<sub>inóculo</sub>. (Zhou et al., 2011; Alkanok et al., 2014).

- *OLR*, a taxa de alimentação de matéria orgânica pode situar-se entre 0,5 -8 g/L d (Alvarez e Liden, 2009).

**Tabela 3.3.** Condições operatórias a escala laboratorial.

Referência	Tipo de reator (V <sub>efetivo</sub> (L))	T (°C)	Agitação	C <sub>inicial</sub> do reator (% TS)	HRT (dias)	S/I	OLR (g/L·d)
Fonoll et al., 2015	Semi-contínuo (1,5)	37	ND	ND	20	ND	3
Yuan et al., 2015	Batch (0,8)	35±2	Mecânica	ND	65	65:15 g TS/L / g MLSS /L	NA
Chen et al., 2014a	Batch (0,5)	35	ND	ND	60	1:1 g VS/ g VS	NA
Alkanok et al., 2014	Batch (1)	36±1	Manual	5 - 10 % TS	30	9:1 g VS/ g VS	NA
Zhou et al., 2011	Batch (0,5)	36	ND	ND	20	0,1-3:1 g VS / g VS	NA
Lei et al., 2010	Batch (4)	22 ± 2	Magnética e manual	ND	120	ND	NA
Alvarez e Lidén, 2009	Semi-contínuo (1,8)	25	ND	ND	50	ND	0,5-8,0
Boullagui et al., 2009	Semi-contínuo em série(2)	35	Magnética	2,48 % VS	45	ND	2,5

V<sub>efetivo</sub>: volume efetivo do reator ; C<sub>inicial</sub> do reator : concentração inicial do reator; HRT: tempo de residência hidráulico; S/I: razão substrato/inóculo; OLR: taxa de carga orgânica; ND : não determinado; NA : não aplicável.

### 3.4. Rendimento de produção de metano

O rendimento de produção de biogás depende de fatores tais como, a composição do substrato, composição microbiana, temperatura, humidade, desenho do reator (Raposo et al., 2011). Steffen et al. (1998) reportaram que os resíduos de frutas têm um potencial máximo de produção de metano entre 250 e 500 mL CH<sub>4</sub>/ g VS.

Na Tabela 3.4 apresentam-se os melhores resultados da produção específica de metano (SMP) referidos em diversas referências bibliográficas, assim como a percentagem de VS removidos e o conteúdo médio de CH<sub>4</sub> do biogás. Os VS removidos estão na gama de 19,5 - 75,3 % (Alvarez et al., 2009, Yuan et al., 2015) e o conteúdo de metano no biogás é de 50 - 78 % (Alvarez et al., 2009; Lei et al., 2010).

**Tabela 3.4.** Resultados experimentais obtidos referentes à produção de CH<sub>4</sub> e VS removidos.

Referência	Resíduo	Referência do ensaio	VS removidos (%)	Conteúdo de CH <sub>4</sub> no biogás (%)	SMP (mL CH <sub>4</sub> / g VS)
Fonoll et al., 2015	Fruta e lamas	Reator 1 (R1)	ND	ND	280
Yuan et al., 2015	Milho	4% amónia; 70% humidade.	75,3	ND	427
Chen et al., 2014a	Espargos	6 % NaOH	72,1	ND	242
Alkanok et al., 2014	Fruta, vegetais e farinha	Set I R1-R2	50	36-51	400
Zhou et al., 2011	Feijão	S/I 0,6	46,7	63,8	495
Lei et al., 2010	Palha de arroz	P155	66,1	78,2	530
Alvarez et al., 2009	Estrume de ovelha	<i>Mixture experiments, trial 5</i>	19,5	49,9	120
Bouallagui et al., 2009	Fruta	Reator 1 (R1)	73,1	ND	ND

SMP: produção específica de metano

Fonoll et al. (2015) avaliaram os efeitos de diferentes substratos durante a co-digestão anaeróbia. Os resultados mostraram que quando o co-substrato foi trocado, os níveis de FVA ficaram constantes. Porém a SMP e a alcalinidade do meio mudaram devido à maior biodegradabilidade do novo co-substrato.

Yuan et al. (2015) estudaram o efeito da adição de amónia no substrato de milho e da humidade. O resultado da SMP mais favorável foi o caso em que se adicionou um 4 % de amónia (4 g amónia/100 g de substrato). Neste estudo concluiu-se que a amónia destrói as estruturas de lignocelulose, o que resulta num aumento da biodegradabilidade do substrato.

Chen et al. (2014a) avaliaram o efeito do pré-tratamento do substrato com NaOH. O melhor rendimento em produção de metano coincidiu com a adição de NaOH a 6% w/v. Concluíram que o NaOH mudou as características físico-químicas do substrato e, como resultado, melhorou-se a velocidade da fase de hidrólise.

Alkanok et al. (2014) avaliaram o efeito do conteúdo inicial de TS no digestor e a utilização de diferentes tipos de resíduos como substrato. O melhor resultado da SMP correspondeu à utilização de uma mistura de resíduos de fruta, vegetais e lácteos, e com uma concentração inicial de 10% TS.

Zhou et al. (2011) avaliaram o efeito da razão S/I na gama 0,1–3, e os melhores resultados da SMP ocorreram para a S/I igual a 0,6. Concluíram que quando a razão S/I é maior do que 1, a acumulação de VFA inibe o processo de digestão.

Lei et al. (2010) comprovaram o efeito da adição de P como suplemento nutricional, e os resultados indicaram que a adição de 465 mg-P/ L acelera o processo de biogásificação em 7-13 dias.

Alvarez et al. (2009) estudaram o efeito do OLR na gama 0,5-8, e concluíram que o reator não teve evidências de instabilidade quando operou com uma OLR menor do que 4 g/Ld.

Bouallagui et al. (2009) avaliaram o efeito da adição de diferentes co-substratos na AD de resíduos de fruta e vegetais. A adição de fruta e de águas residuais aumentou o rendimento de produção do biogás em 51,5 % e 43,8 %. Nas conclusões, indicam que co-substratos ricos em proteínas, equilibraram a razão C/N da alimentação.

De acordo com a pesquisa na literatura realizada, o resíduo de figo não foi utilizado anteriormente como substrato no processo de digestão anaeróbia de modo que o presente trabalho apresenta uma inovação na utilizando este resíduo.



## 4. Materiais e Métodos

Na presente secção irão ser descritos os materiais e métodos utilizados ao longo deste trabalho assim como o modo de operação do reator de AD.

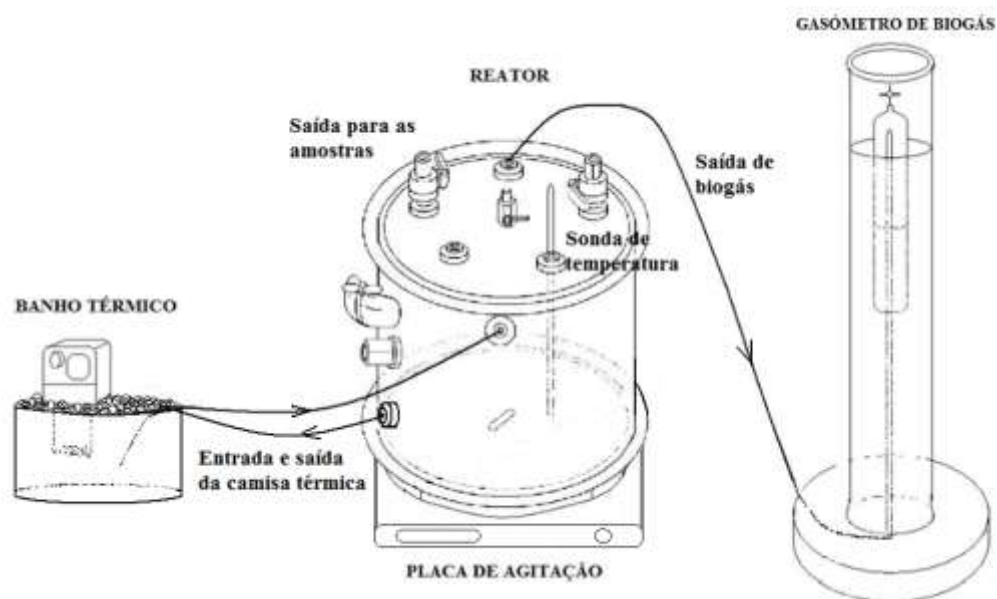
### 4.1. Materiais

O resíduo de figo foi obtido da Empresa Mendes Gonçalves, SA, localizada na Golegã, a qual se dedica à produção de vinagres, molhos e condimentos. O resíduo foi armazenado congelado em sacos plásticos fechados até ser utilizado. Antes da sua utilização, o resíduo foi descongelado até atingir a temperatura ambiente.

O inóculo biológico foi obtido do digestor anaeróbio da ETAR do Choupal em Coimbra. As lamas biológicas passaram por um período de adaptação a 37°C, durante uma semana, antes de iniciar o processo de AD. Durante este período, foi adicionada uma pequena quantidade de resíduo (15 g) para que as lamas biológicas se adaptassem ao novo substrato e para testar a atividade metanogénica, pela observação de produção de biogás.

### 4.2. Instalação laboratorial

A instalação experimental é composta por quatro partes: o reator, o gasómetro de biogás, o banho térmico e a placa de agitação (Figura 4.1). O reator, em acrílico, tem aproximadamente 5 L e 15 cm de diâmetro. A parte superior possui várias aberturas que permitem a introdução da sonda de temperatura, a retirada de amostras através de um tubo submerso no líquido, e a saída do biogás formado. O gasómetro de biogás é composto por um tubo vertical com uma capacidade aproximada de 6 L para o líquido “vedante”. No interior deste reservatório existe um tubo de metal, que conecta a entrada de biogás com a zona de acumulação da fase gasosa. O gasómetro está graduado e permite inferir o volume de biogás liberado. A capacidade de acumulação de biogás é cerca de 2,5 L. O volume de biogás medido nas condições laboratoriais foi recalculado para condições PTN através da equação de estado dos gases perfeitos. A temperatura no reator foi controlada através de uma camisa lateral em auxílio de um banho térmico. O *set-point* de temperatura do banho foi de 37,5 °C, de modo a manter o interior do reator a uma temperatura de aproximadamente 37° C. A placa de agitação magnética assegura a homogeneidade da suspensão. As medidas do reator detalham-se no Apêndice 1.



**Figura 4.1.** Esquema da instalação laboratorial utilizada neste estudo.

### 4.3. Modo de operação do reator de digestão anaeróbia

O reator *batch* foi alimentado primeiro com o inóculo e depois com o resíduo. A temperatura de operação foi de  $37 \pm 2$  °C (operação mesofílica) e a digestão ocorreu por via húmida, por ser a mais utilizada. Para assegurar uma boa mistura da suspensão utilizou-se agitação magnética. No início da operação, mediu-se o valor do pH da mistura, tendo o valor sido corrigido para a gama 7,1 – 7,2 com uma solução 0,2 M NaOH, no caso de ser necessário (Lei et al., 2010). O reator foi envolto com um plástico escuro para evitar a entrada de luz no interior. Na Tabela 4.1 mostra-se um resumo dos parâmetros de operação utilizados em todas as experiências.

**Tabela 4.1.** Parâmetros de operação comuns em todas as experiências.

Modo de operação	Teor de humidade	V total reator (L)	T (°C)	Agitação
Batch	Via húmida (TS<15%)	5	37±2	Magnética

Globalmente, realizaram-se sete ensaios, agrupados em dois tipos: E.1 e E.2. Nos ensaios de tipo E.1, o reator foi inoculado uma vez, e foi alimentado duas vezes (ensaios E.1-1 e E.1-2). Posteriormente, nos ensaios E.2, o reator foi inoculado com novas lamas e alimentado cinco vezes (ensaios E.2-1, E.2-2, E.2-3, E.2-4 e E.2-5). Na Tabela 4.2 estão resumidos os principais parâmetros de operação dos ensaios realizados:



**Tabela 4.2.** Parâmetros de operação das diferentes experiências.

Ensaio	V <sub>efetivo</sub> (L)	m <sub>substrato</sub> (g)	S/I (g VS/ g VS)	TS inicial (%)	Duração da experiência (d)	Objetivo
E.1-1	1,7 ± 0,2	460	3:1	5,00	25	Testar o rendimento de produção de biogás em volume por massa de substrato adicionado (SBP)
E.1-2	1,7 ± 0,2	460	3:1	4,80	21	
E.2-1	3 ± 0,2	200	1:1	2,40	7	Aumentar o SBP obtido no ensaio E.1, ajustando o V <sub>efetivo</sub> e a razão S/I
E.2-2	3 ± 0,2	200	1:1	2,30	14	
E.2-3	3 ± 0,2	200	1:1	3,05	8	
E.2-4	3 ± 0,2	200	1:1	3,06	8	
E.2-5	3 ± 0,2	200	1:1	4,85	6	

Nos ensaios E.1-1 e E.1-2, operou-se com 1,5 L de lamas que foram colocadas no início do ensaio E.1-1. A massa do resíduo alimentado em cada experiência foi de 460 g. A relação substrato/ inóculo, S/I, ( $\text{g VS}_{\text{substrato}}/\text{g VS}_{\text{inóculo}}$ ) foi neste caso de 3:1 (Zhou et al., 2011) e o conteúdo de TS no líquido de reação foi de 5% (Alkanok et al., 2014). O volume efetivo do reator foi de 34%. Ambas experiências decorreram até não se observar produção de biogás.

No ensaio E.2-1 o reator foi inoculado com 3 L de lamas novas, as quais foram utilizadas nos ensaios consecutivos E.2-2 a E.2-5. A adição de substrato foi de modo a que a relação S/I foi sempre de 1:1 (Zhou et al., 2011, Chen et al., 2014). As experiências correram até que a produção de biogás fosse baixa (inferior a 100 mL/d), momento em que se alimentou o reator na mesma relação S/I. O volume efetivo da suspensão no reator foi de 63,2%. Nestes ensaios o resíduo foi processado antes de ser alimentado ao digestor, retirando as partículas superiores a 1,68 mm utilizando um peneiro.

Ao longo do processo de AD foram medidos alguns parâmetros de modo a monitorizar o processo, detetar possíveis instabilidades e tomar algumas ações corretivas. Na Tabela 4.3 indicam-se os parâmetros medidos e a frequência de determinação.

O líquido do gasómetro de biogás consistiu numa solução de NaCl a 60%, acidificado até pH 2, para minimizar a solubilidade do CO<sub>2</sub> presente no biogás.

**Tabela 4.3.** Parâmetros determinados durante os ensaios de digestão.

Parâmetro	Frequência de medição
<i>No sobrenadante</i>	
COD (mg/L)	No início e no final de cada ensaio e cada 2 dias ao longo da experiência
pH	Diariamente durante o início dos ensaios e, posteriormente, cada 2 ou 3 dias
Alcalinidade (mg/L)	Cada 2 ou 3 dias
VFA (mg/L)	Cada 2 ou 3 dias
TKN (mg/L)	No início e no final do ensaio
<i>Na suspensão de reação</i>	
TS, VS (mg/ L)	Ao início e ao final do ensaio
<i>No biogás</i>	
Volume produzido	Diariamente à mesma hora (excepto ao final de semana)
% CH <sub>4</sub>	Diariamente à mesma hora (excepto ao final de semana)

#### 4.4. Metodologias experimentais

Todas as medições físicas e químicas realizadas durante as diferentes experiências seguiram procedimentos devidamente referenciados. As análises das amostras foram realizadas em triplicado na maioria dos casos. No entanto, algumas análises foram realizadas em duplicado, quando o método estava suficientemente ajustado.

Todas as amostras líquidas foram centrifugadas (4000 rpm durante 20 min.) e filtradas (através de um papel de filtro de 1-3 µm) antes de serem analisadas.

##### 4.4.1 Humidade, sólidos totais e sólidos voláteis

A determinação da humidade do resíduo envolveu a secagem dos cadinhos numa estufa a 105° C durante 1 h. Depois colocou-se 5 g de amostra moída no cadinho previamente pesado. O conjunto (cadinho e amostra) foi colocado na estufa a 105° C durante 24 h. O valor da humidade em percentagem é calculado pela Eq. (4.1):

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{m_{af} - m_{as}}{m_{af}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

onde  $m_{af}$  (g) é a massa da amostra fresca;  $m_{as}$  (g) é a massa da amostra seca a 105° C.

Conhecido o valor da humidade, os sólidos totais, TS (%), são calculados com a Eq. (4.2):

$$\text{TS (\%)} = \frac{100 - H(\%)}{100} \quad (4.2)$$

O conjunto cadinho e amostra, utilizado na determinação da H (%) e dos TS (%), foi colocado na mufla a 550°C durante 1 h. Para evitar que as amostras não entrem em combustão aumentou-se gradualmente a temperatura até atingir 550° C. A diferença de massas obtida corresponde à fração de sólidos voláteis, VS (% TS), Eq (4.3).

$$VS (\% TS) = \frac{m_{as,105^{\circ}C} - m_{as,550^{\circ}C}}{m_{as,105^{\circ}C}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

onde  $m_{as,105^{\circ}C}$  (g) é a massa da amostra seca a  $105^{\circ}C$ ;  $m_{as,550^{\circ}C}$  (g) é a massa da amostra seca a  $550^{\circ}C$ .

#### 4.4.2 Sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis

Inicialmente registou-se o peso do papel de filtro e do conjunto papel de filtro com o vidro de relógio. Após a amostra ser filtrada, o filtro obtido foi seco numa mufla a  $105^{\circ}C$  durante 1 h e o seu peso foi registado. O valor dos TSS é dado pela Eq. (4.4)

$$TSS (g/L) = \frac{m_{v+pf+as} - m_{v+pf}}{V} \cdot 1000 \quad (4.4)$$

onde  $m_{v+pf+as}$  (g) é a massa do conjunto vidro de relógio e papel de filtro com o filtro seco a  $105^{\circ}C$ ;  $m_{v+pf}$  (g) é a massa do conjunto vidro de relógio e o papel de filtro; e  $V$  (mL) é o volume da amostra.

Para a determinação dos sólidos suspensos voláteis (VSS) o filtro seco é colocado num cadinho, previamente pesado, e é deixado na mufla a  $550^{\circ}C$  durante 1 h. O cálculo dos VSS é realizado pela Eq. (4.5):

$$VSS (g/L) = \frac{m_{c+filtro,105^{\circ}C} - m_{c+filtro,550^{\circ}C}}{V} \cdot 1000 \quad (4.5)$$

onde  $m_{c+filtro,550^{\circ}C}$  (g) é a massa do cadinho calcinado mais o filtro a  $550^{\circ}C$ ;  $m_{c+filtro,105^{\circ}C}$  (g) é a massa do cadinho calcinado mais o filtro seco a  $105^{\circ}C$ ; e  $V$  (mL) é o volume da amostra inicial.

O cálculo dos VSS removidos efectua-se de acordo com a Eq. (5.2):

$$VSS_{removidos} (mg) = (VSS_{iniciais} - VSS_{finais}) \cdot V_{efetivo} \quad (4.6)$$

onde  $VSS_{iniciais}$  (mg/ L) é a concentração de sólidos voláteis suspensos iniciais do ensaio;  $VSS_{finais}$  (mg/ L) é a concentração de sólidos voláteis suspensos finais; e  $V_{efetivo}$  (L) é o volume efetivo do reator.

#### 4.4.3 pH

O pH foi determinado no equipamento *Crison micro pH 20002*. Para determinar o pH dos sólidos, prepararam-se extratos aquosos numa razão L/S=10.

#### 4.4.4 Alcalinidade e ácidos gordos voláteis

A alcalinidade parcial (PA), a alcalinidade total (TA) e os ácidos gordos voláteis totais (VFA) podem ser determinados seguindo o método de titulação de 3 pontos de pH (Purser et al., 2014). A determinação da TA foi validada a partir de uma solução de concentração conhecida de  $\text{CaCO}_3$ . Por outro lado, a determinação dos VFA avaliou-se também utilizando o equipamento de destilação *UDK Distillation Unit VELP SCIENTIFICA* (ver Apêndice 2). Nesta secção, descreve-se o método de titulação de 3 pontos de pH para determinar a PT, a TA e os VFA assim como o método para determinar os VFA utilizando o equipamento de destilação.

##### 4.4.4.1 Método de titulação de 3 pontos de pH

Em primeiro lugar colocam-se 5-20 mL do extrato da amostra filtrada num copo Erlenmeyer e regista-se o valor do pH. Depois, a amostra é titulada com 0,02N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  registando-se o volume gasto para atingir pH 5,75, pH 5 e pH 4,3.

O cálculo de PA e TA obtém-se pela equação Eq. (4.7):

$$\text{PA (mg CaCO}_3\text{/L) ou TA (mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{V_{\text{ácido}} \cdot N_{\text{ácido}} \cdot 50 \cdot 1000}{V_{\text{extrato}}} \quad (4.7)$$

onde  $V_{\text{ácido}}$  é o volume de ácido gasto (mL) até obter pH 5,75 (PA), até obter pH 5 (TA);  $N_{\text{ácido}}$  (N) é a normalidade do ácido usado (0,02 N); e  $V_{\text{extrato}}$  (mL) é o volume do extrato titulado.

Os VFA são determinados através da Eq. (4.9):

$$\text{VFA (mg/L)} = \frac{(V_{\text{ácido}_{4,3}} - V_{\text{ácido}_{5,75}}) \cdot N_{\text{ácido}} \cdot 50 \cdot 1000}{V_{\text{extrato}}} \quad (4.8)$$

onde  $V_{\text{ácido}_{4,3}}$  (mL) é o volume de ácido gasto até obter pH 4,3;  $V_{\text{ácido}_{5,75}}$  é o volume de ácido gasto até obter pH 5,75;  $N_{\text{ácido}}$  (N) é a normalidade do ácido usado (0,02 N) e  $V_{\text{extrato}}$  (mL) é o volume do extrato titulado.

##### 4.4.4.2 Método de destilação e titulação

O procedimento é dividido em duas fases:

i. Destilação, nesta fase preparam-se os tubos do equipamento de destilação com a seguinte composição:

Extrato (100 mL) + solução de 50% v:v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5mL)

O extrato é a parte líquida resultante da centrifugação e filtração da amostra. No equipamento seleciona-se 10 minutos como tempo de destilação e 0 mL de adição de NaOH. Inicialmente, rejeitam-se os primeiros 15 mL destilados e recolhem-se exatamente 100 mL de condensado.

ii. Titulação, ao condensado obtido na fase i) adiciona-se 0,5 mL de indicador composto por 0,5 g de fenolftaleína em 100 mL de água. O condensado junto com o indicador, é titulado com uma solução 0,04 N NaOH até se observar uma cor rosa.

A solução padrão é composta por 2000 mg/L de ácido acético glacial (1,9 mL de ácido acético em 1 L de água).

Os VFA são calculados através da Eq. 4.10:

$$\text{VFA (mg/L)} = \frac{V_{\text{base}} \cdot N_{\text{base}} \cdot 6005 \cdot 1000}{V_{\text{extrato}} \cdot F} \quad (4.9)$$

onde  $V_{\text{base}}$  (mL) é o volume de 0,04 N NaOH gasto na titulação;  $N_{\text{base}}$  (N) é a normalidade da solução de NaOH;  $V_{\text{extrato}}$  (mL) é o volume de amostra titulada; e  $F$  é o fator de conversão. Este fator é calculado com os resultados da amostra padrão, de acordo com a Eq. 4.9:

$$F = \frac{V_{\text{base}} \cdot 100}{V_{\text{teórico de base}}} \quad (4.10)$$

onde  $V_{\text{base}}$  (mL) é o volume de 0,04N NaOH adicionado na titulação; e  $V_{\text{teórico de base}}$  é o volume de 0,04N NaOH teórico a adicionar à amostra.

Teoricamente é preciso adicionar 83 mL de 0,04N NaOH à 100 mL de amostra padrão de 2000 mg/L de ácido acético glacial.

#### 4.4.5 Carbono orgânico total

O carbono orgânico total (TOC) foi estimado seguindo a metodologia descrita por Kiehl (1985), citada por Keles (2008). Assim, o TOC é obtido pelo fator de Waskman, de acordo com a Eq. (4.12).

$$\text{TOC (\%)} = \frac{\text{VS(\%)}}{1,7} \quad (4.11)$$

onde VS (%) é a percentagem de sólidos voláteis na amostra.

#### 4.4.6 Carência química de oxigênio em líquidos

Inicialmente, em cada *vial* insere-se a amostra junto com solução digestão e solução ácida nas seguintes proporções:

amostra (1 mL) + solução de digestão (1,2 mL) + solução ácida (2,8 mL)

A solução digestão contém 1,1%  $K_2CrO_7$ , 16,7%  $H_2SO_4$ , 7,4%  $HgSO_4$  e 74,6%  $H_2O$  sendo estas percentagens mássicas. A solução ácida é constituída por 90,4% w/v  $H_2SO_4$  e 9,6% w/v  $AgSO_4$ . Os *vials* devem ser colocados no termoreator *CR3000*, durante 2 h a 150° C. Após a reação, as amostras são arrefecidas até à temperatura ambiente. Finalmente, é medido o valor do COD num fotómetro *MPM 3000*, a 605 nm.

#### 4.4.7 Carência química de oxigênio em sólidos

A medida da COD diretamente nos sólidos teve por base o método *Kit LCK914 COD Method (LCK)* (Noguerol-Arias *et al.*, 2012). Em cada *vial* insere-se as seguintes quantidades:

amostra sólida (10 mg) + água destilada (390 mg) + solução digestão (3,6 mL) + solução ácida (3,6 mL).

A quantidade de amostra sólida é muito pequena, pelo que a amostra deve ser seca e moída previamente.

A solução ácida contém 90,4% w/v  $H_2SO_4$  e 9,6% w/v  $AgSO_4$  e a solução digestão é obtida partir de 0,25 M  $K_2CrO_7$ .

A reta de calibração teve por base hidrogenoftalato de potássio ( $C_8H_5KO_4$ ), tendo-se utilizado as seguintes quantidades: 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 5 mg. Depois, adiciona-se água destilada até que o peso dos *vials* seja 400 mg. De seguida adicionam-se 3,6 mL de solução digestão e 3,6 mL de solução de ácida. Posteriormente, os *vials* são colocados no termoreator *CR3000*, durante 2 h a 150° C. Após este período, as amostras são arrefecidas até temperatura ambiente durante 1 h, aproximadamente. Finalmente, é medida a absorvância num fotómetro *Photometer MPM 3000* a 605 nm. Para se obter o COD em unidades de mg  $O_2$ / g, recorreu-se a proporção teórica de que 1 mg de  $C_8H_5KO_4$  corresponde a 1,176 mg de  $O_2$ .

#### 4.4.8 Azoto Kjeldahl total em fase sólida

A determinação do azoto Kjeldahl total (TKN) foi realizada utilizando o equipamento *DKL Fully Automatic Digestion Units*. O procedimento é dividido em três fases: digestão, destilação e titulação.

i. Na digestão colocam-se em cada tubo os seguintes componentes:

amostra seca (0,5 g) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) (10 mL) + pastilha de Kjeldahl

A amostra é previamente seca na estufa a 60° C durante 24 h. No ensaio branco, adicionam-se os mesmos compostos mas sem a amostra. A digestão é realizada a 420° C durante 2 h. De seguida, os tubos são arrefecidos à temperatura ambiente durante 1 h.

ii. Antes de iniciar a destilação, adicionam-se 100 mL de água destilada a cada tubo. O tempo de destilação tem que ser suficiente para obter 200 mL de destilado (aproximadamente 8 minutos). No equipamento de análise adiciona-se de 50 mL de 40% w/v NaOH. O destilado é recolhido num copo *Erlenmeyer* que contém 20 mL de 2% w/v H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e três gotas de indicador. O indicador é composto pela mistura das seguintes soluções:

- 75 mL de 0,1% w/v verde de bromocresol em etanol
- 30 mL de 0,1% w/v vermelho de metilo em etanol

iii. Na titulação, utiliza-se 0,1M HCl como titulante até atingir o ponto de viragem, de cor verde para vermelho.

O azoto total Kjeldahl, TKN, em sólidos é dado pela Eq.4.12:

$$\text{TKN (mg/g)} = \frac{V_{\text{amostra}} - V_{\text{branco}}}{m_{\text{amostra}}} \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot C_{\text{HCl}} \quad (4.12)$$

onde  $V_{\text{amostra}}$  e  $V_{\text{branco}}$  (L) é o volume de titulante adicionado na titulação da amostra e do branco;  $m_{\text{amostra}}$  (g) é a massa de amostra utilizada (0,5 g);  $14,01 \cdot 1000$  é a massa molar do azoto (mg/ mol); e  $C_{\text{HCl}}$  (mol/ L) é a molaridade do titulante HCl (0,1M).

#### 4.4.9 Azoto Kjeldahl em líquido e amónia livre

A determinação do TKN no líquido foi realizada no mesmo equipamento utilizado nas amostras sólidas, *DKL Fully Automatic Digestion Units*, através do seguinte procedimento em três fases:

i. Na fase de digestão, colocam-se em cada tubo as seguintes quantidades:

amostra (50 mL) + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (7 g) + HgO (350 mg) + (96%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 mL)

As amostras a analisar foram centrifugadas e filtradas previamente. As amostras padrão foram preparadas a partir de 25 mL de solução de cloreto de amónia (NH<sub>4</sub>Cl) (153 mg de NH<sub>4</sub>Cl em 100 mL de H<sub>2</sub>O), 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O destilada até completar 1 L de solução. O branco foi realizado com água destilada. O programa de digestão consistiu em: aquecer a

solução a 200° C durante 1 h, aquecer a 370° C durante 2 h e, finalmente, arrefecer até à temperatura ambiente durante 1 h.

ii. A destilação ocorreu durante 3 min após a adição de 70 mL de 25-30 % w/v NaOH no equipamento. O destilado é recolhido num copo *Erlenmeyer* com 25 mL de 4% w/v H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e 3 gotas de indicador, o qual foi preparado com a seguinte mistura:

- 0,6 g de vermelho de metilo em 50 mL de álcool etílico
- 0,1 g de azul de metileno em 50 mL de álcool etílico

iii. Na titulação utiliza-se 0,01M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como titulante até atingir o ponto de viragem, de verde a azul.

Para calcular a quantidade de TKN nas amostras líquidas, considera-se que 1 mL de titulante gasto equivale a 0,280 mg de N-NH<sub>4</sub>. Portanto, o TKN obtém-se através da Eq. 4.13:

$$\text{TKN (mg/L)} = \frac{V_{\text{ácido}} \cdot 0,280 \cdot 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad (4.13)$$

onde  $V_{\text{ácido}}$  (L) é o volume do titulante gasto na titulação; e  $V_{\text{amostra}}$  (L) é o volume de amostra (0,05 L).

A amónia livre (FA) na fase líquida do digestor pode ser estimada de acordo com a Eq. (4.14) (Li et al., 2013):

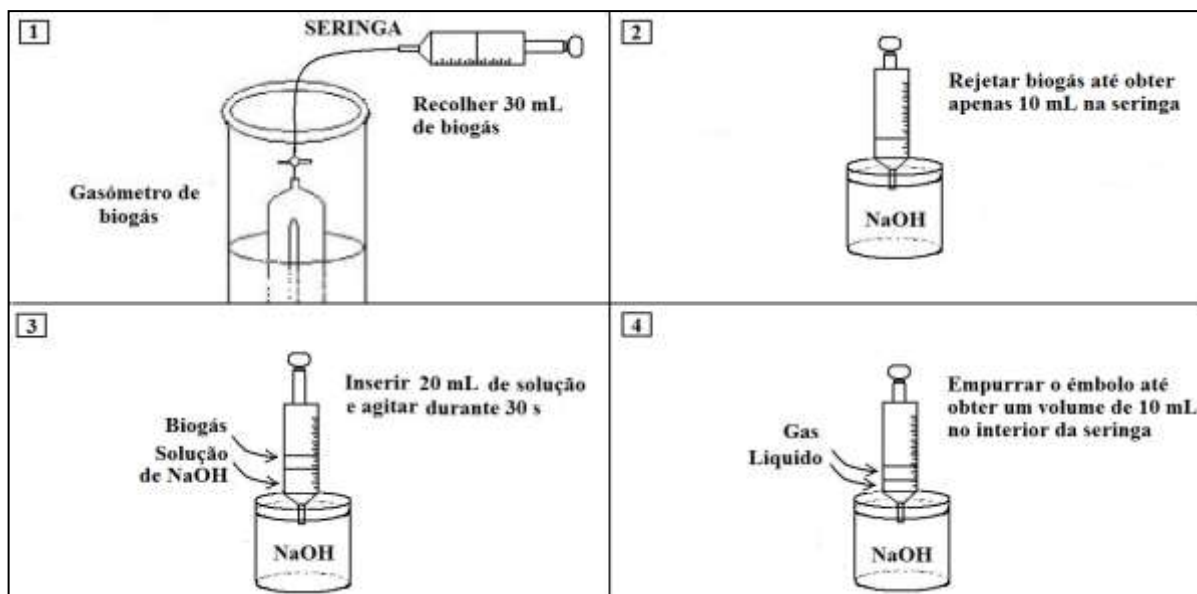
$$\text{FA (mg/L)} = \frac{\text{TKN}}{1 + K_b \cdot 10^{-\text{pH}} / K_w} \quad (4.14)$$

onde  $K_b$  e  $K_w$  (mol/L) representam as constantes de dissociação da amónia e o da água,  $1,855 \times 10^{-5}$  e  $2,355 \times 10^{-14}$  a 37° C; e pH é o pH da amostra.

#### 4.4.10 Conteúdo de metano no biogás

A medição do conteúdo de metano do biogás foi efetuado em base no método descrito por Abdel-Hadi (2008). Este método considera que o biogás é composto apenas por CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> e é, portanto, um método aproximado.





**Figura 4.2.** Esquema da sequência de etapas (1 a 4) utilizadas para estimar o conteúdo de metano no biogás.

Resumidamente, nesta medição utiliza-se uma seringa, conectada a um tubo flexível, e uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). A solução é preparada com 100 ml de água e 17 g de NaOH. Inicialmente foram introduzidos 20-30 mL de biogás na seringa a partir do gasômetro. Depois o tubo flexível é desconectado do gasômetro e introduzido na solução de NaOH. Com auxílio do êmbolo da seringa, é rejeitado biogás, de modo que apenas 10 mL fiquem na mesma. De seguida, são introduzidas cerca de 20 mL de NaOH, o qual é misturado com o biogás durante 30 s. Passado este tempo, empurra-se o êmbolo da seringa até o volume dentro da mesma ficar na posição inicial (10 mL).

O valor do CH<sub>4</sub> percentual presente no biogás é calculado de acordo com a Eq. (4.15):

$$\% \text{CH}_4 = \left[ 1 - \frac{V_{\text{liquido}}}{10} \right] \cdot 100 \quad (4.15)$$

onde  $V_{\text{liquido}}$  (mL) é o volume de líquido final na seringa; e 10 (mL) é o volume total (líquido e biogás) final da seringa.



## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Caracterização do resíduo e das lamas

Neste trabalho efetuou-se a caracterização de três tipos de materiais: o figo fresco (FF), o figo pré-tratado (FPT) e as lamas de digestão anaeróbia utilizadas como inóculo. O figo fresco não sofreu qualquer tratamento, enquanto que o resíduo pré-tratado corresponde à fração com tamanho de partículas menores do que 1,68 mm. O inóculo utilizado foram as lamas de digestão anaeróbia recolhidas na ETAR do Choupal, em Coimbra.

Na Tabela 5.1 apresentam-se os principais resultados obtidos ao nível da caracterização neste estudo, conjuntamente com valores reportados na literatura.

**Tabela 5.1.** Caracterização do resíduo de figo fresco (FF), figo pré-tratado (FP) e inóculo.

Material	Este estudo		Chen et al., 2014 b	Wang et al., 2014a	Wang et al., 2014b	Izumi et al., 2010	Astals et al., 2012
	<i>FF</i>	<i>FPT</i>	<i>FW</i>	<i>Relva</i>	<i>FVW</i>	<i>FW</i>	<i>Lamas</i>
<i>Resíduo</i>							
dp (mm)	ND	≤ 1,68	<5	ND	ND	ND	
Humidade (%)	85 ± 3,12	77,2 ± 1,47	73,1	70,9	92,06	ND	
VS (% TS)	90,5 ± 0,28	89,5 ± 0,1	26,9	92,1	85	ND	
TC (% TS)	52,5 ± 0,51	52 ± 0,17	46,3	42,3	28,05	42,3	
TKN (% TS)	1,92 ± 0,07	1,24 ± 0,06	2,1	1,10	1,63	3,2	
C/N	27,32 ± 0,7	42,2 ± 1,1	22,0	38,4	17,21	13,5	
tCOD (mg O <sub>2</sub> /g resíduo db)	195 ± 7	220 ± 4	ND	364,6	ND	ND	
pH	5,47 ± 0,02	5,40 ± 0,01	4,51	ND	5,28	6,7	
<i>Inóculo</i>	<i>Lamas de digestão anaeróbia</i>						
Massa volúmica (kg/m <sup>3</sup> )	1011		ND	ND	1030	ND	ND
TSS (% w/v)	2,19 ± 0,2		13,60	4	5,43	2,9	3,10
VSS (% w/v)	1,38 ± 0,1		6,40	3,4	2,29	1,9	2,34
TKN (% w/v)	2,36 ± 0,2		2,60	5,34	ND	5,6	ND
sCOD (mg O <sub>2</sub> /L)	575 ± 4		ND	ND	ND	800	ND
pH	7,33 ± 0,02		7,46	5,64	7,74	7,7	6,50
TA (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	2240 ± 8,20		ND	ND	ND	ND	1199
PA (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	1860 ± 1,07		ND	ND	ND	ND	269
VFA (mg/L)	840 ± 11,90		ND	ND	ND	ND	959

FF: figo fresco; FPT: figo pré-tratado; FW: resíduos de alimentos; GW: resíduo verde (relva e folhas); FVW: resíduo de frutas e vegetais; db: base seca.

Neste estudo o valor de humidade do resíduo FF e do resíduo pré-tratado obtido foi de 85 % e do 77,2 %, respetivamente. Quanto aos VS, tanto o FF como o FPT apresentam valores próximos a 90%, o que significa que o pré-tratamento mecânico não interfere no conteúdo de matéria orgânica. O teor de TKN do resíduo fresco (1,92 % TS) e do resíduo pré-tratado (1,24

%TS) são próximas aos valores encontrados na literatura para resíduos de alimentos (FW), resíduos de frutas e vegetais (FVW) e resíduos de relva, na gama de 1,1 – 3,2 %TS (Chen et al., 2014b; Wang et al. 2014a,b; Izumi et al., 2010). Em geral os resíduos vegetais têm uma concentração de azoto baixa quando comparada com resíduos como e estrume de galinha (5,46 %TS) (Wang et al., 2014c) ou resíduos de matadouro (6,7 %TS) (Cuetos et al., 2010). Relativamente ao valor obtido para a razão C/N do FF foi de 27,3 e de 42,2 para o RPT. Estes valores estão fora da gama 16-25:1 reportada por Abbasi et al. (2012). Zhang et al. (2014) indicam que esta pode ser uma das principais causas da inibição no processo de AD de FW. Para equilibrar a razão C/N pode adicionar-se algum suplemento nutricional (cloreto de amónia, ureia, etc.) ou outro substrato de maior conteúdo em azoto. Relativamente à carência química de oxigénio total (tCOD), os resultados obtidos para o FF (195 mg O<sub>2</sub>/ g) e para o FP (220 mg O<sub>2</sub>/ g) são próximos. O valor do pH é ligeiramente ácido 5,4, o que é habitual para os resíduos desta natureza.

A caracterização das lamas utilizadas como inóculo, mostraram que o valor de TSS e VSS, 2,19 e 1,38 g VSS/L, respetivamente, são um pouco menores do que os valores encontrados na literatura (Tabela 5.1). Raposo et al. (2011) referem que a concentração do inóculo afeta a velocidade da biodegradação do substrato de forma que, em termos gerais, quanto maior é a concentração do inóculo, mais rápida é a conversão anaeróbica do substrato. Assim, dado que a concentração das lamas utilizadas é baixa, é muito importante ter em conta alguns parâmetros como a massa de substrato adicionado ao reator por massa de inóculo (razão S/I medida em g VS<sub>substrato</sub>/ g VS<sub>inóculo</sub>) e, por outro lado, se o sistema de agitação assegura uma boa mistura no reator para favorecer o contacto dos microrganismos com o substrato. O pH desta suspensão é próximo da neutralidade, tal como na maioria dos casos.

## **5.2. Análise dos parâmetros monitorizados**

Nesta secção apresentam-se os resultados referentes aos parâmetros operacionais e ambientais que foram monitorizados durante as experiências de digestão do resíduo. Estes parâmetros são o volume, a temperatura, a produção de biogás, produção de metano, o pH, a alcalinidade, a concentração de amónia e de VFA e a matéria orgânica removida em termos de sCOD e VSS.

### **5.2.1 Volume e temperatura**

Durante o tempo de digestão dos ensaios E.1 e E.2 registou-se a temperatura no interior do reator e o volume efetivo da suspensão. Na Figura 5.1 (a) e (b) mostra-se o volume e a

temperatura, e as linhas verticais assinalam o momento em que o reator foi alimentado com resíduo FF ou FPT.

O volume efetivo inicial do ensaio E.1 foi de 1,7 L e no ensaio E.2 de 3,2 L. O volume efetivo do reator foi calculado a partir do volume inicial, o volume de amostras recolhidas e o volume do líquido adicionado ao reator. No ensaio E.2 as amostras do sobrenadante foram repostas, por uma solução com o mesmo conteúdo em VS a partir do resíduo de FPT. No ensaio E.1 o volume efetivo diminuiu 13% e no ensaio E.2 o volume menor foi de 7,3 % inferior ao volume inicial. Por outro lado, a temperatura do interior no reator esteve sempre na gama de  $37 \pm 2^\circ \text{C}$ .

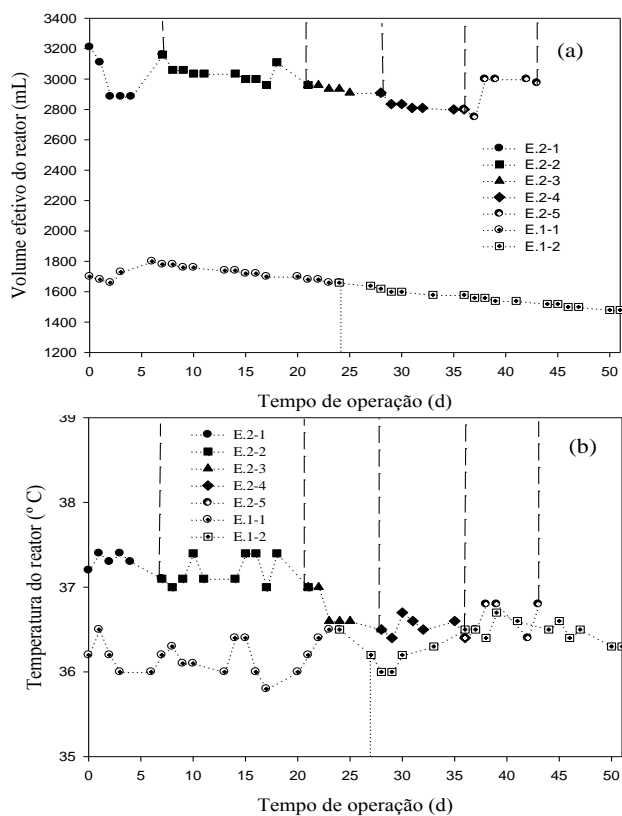
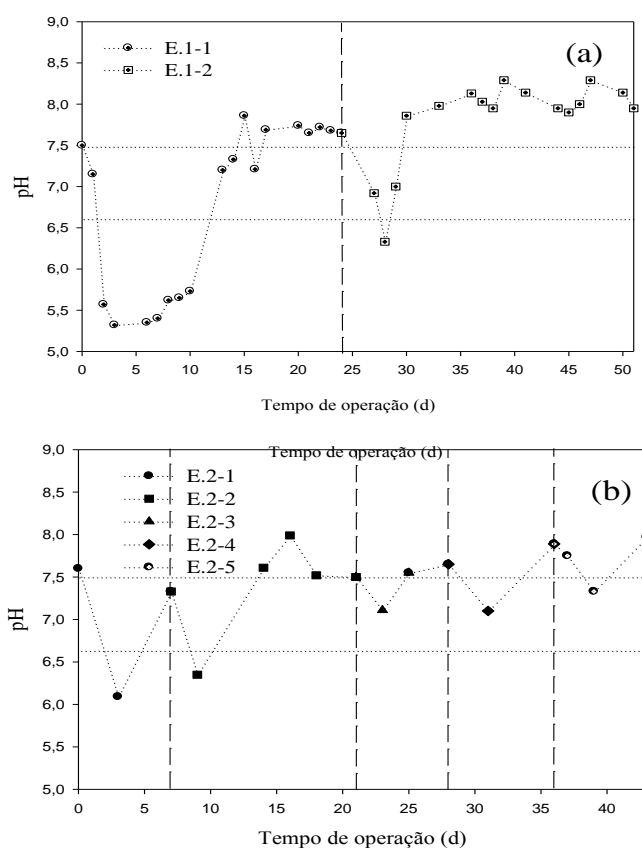


Figura 5.1. Monitorização do volume efetivo (a) e da temperatura do digestor.

### 5.2.2 Monitorização do pH, da alcalinidade e dos VFA

Segundo Veeken et al. (2000) a digestão de resíduos é um balanço delicado entre a velocidade de hidrólise e a velocidade de metanogénese devido à elevada sensibilidade das bactérias metanogénicas, à acumulação de VFA e ao decréscimo do pH. Nesta secção mostra-se a variação do pH, da alcalinidade e da composição de VFA durante o tempo de operação dos ensaios realizados.

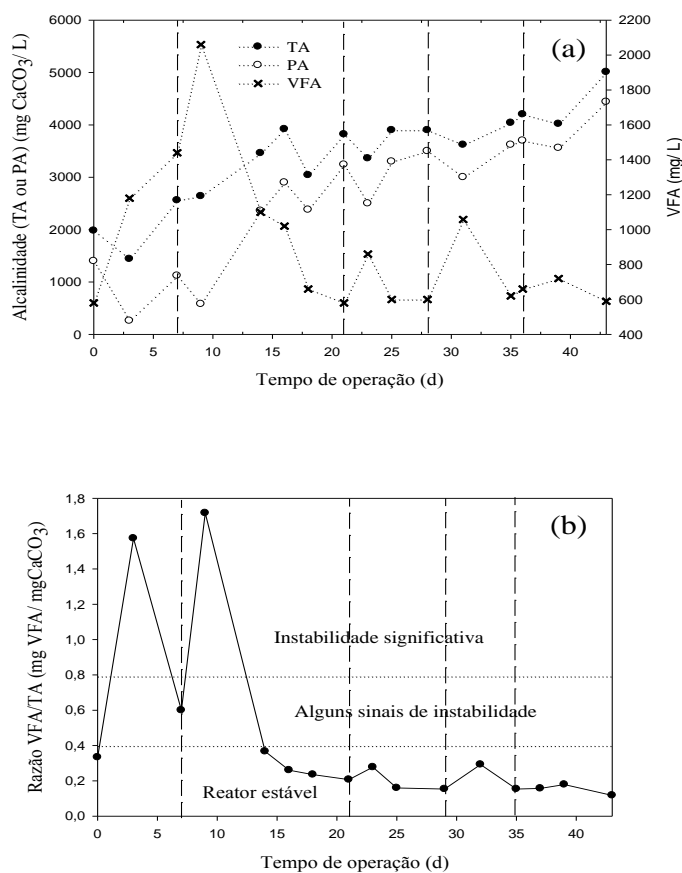
Na Figura 5.2 indica-se a variação do pH nos ensaios E.1 e E.2.



**Figura 5.2.** Variação do pH durante a digestão anaeróbia do resíduo de figo, na experiência (a) E.1 e (b) E.2.

Como se observa na Figura 5.2 (a), no início do ensaio E.1-1, o pH diminuiu de 7,5 até 5,3. Nos dias 3 e 6 adicionou-se ao digestor 70 mL de 0,5 M NaOH para ajustar o pH ao valor neutro. Depois destas adições o pH variou ligeiramente e a produção de biogás foi nula nos dias 7 e 8. A origem do problema foi provavelmente o excesso de substrato adicionado ao sistema, sem que o inóculo tenha sido adaptado a esse tipo de resíduo previamente. Segundo Zhang et al. (2014), elevadas OLR podem resultar no decréscimo do pH devido à acumulação de VFA. No entanto, o pH começou a aumentar a partir do dia 8 e atingiu valores de 7,3 no dia 13. Após a segunda adição do substrato o pH desceu a 6,4 mas em 2 dias atingiu o valor de 7,8. Na Figura 5.2 (b), relativa à experiência E.2, o pH também diminuiu após cada adição do substrato. Porém, não se observou nenhum decréscimo do pH tão significativo e, neste caso, o pH variou entre 6,2 e 8, o que é uma gama adequada para a AD.

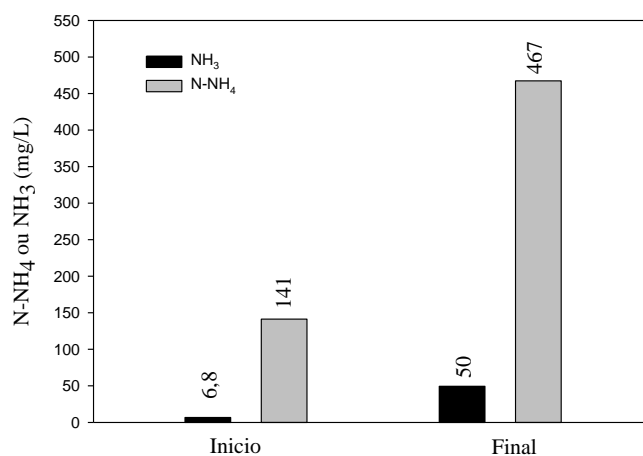
Na Figura 5.3 (a) mostra-se a variação da alcalinidade e dos VFA e na Figura 5.3 (b) a variação da razão TA/ VFA durante o ensaio E.2. Estes resultados não foram determinados para a experiência E.1, por razões logísticas.



**Figura 5.3.** (a) Variação da TA, PA e VFA durante o tempo de digestão; (b) Variação da alcalinidade e da razão VFA/TA durante o ensaio E.2. de digestão anaeróbia.

As Figuras 5.3 (a) e (b) evidenciam que a alcalinidade e os VFA variaram dentro do padrão normal da digestão anaeróbia. O método de titulação para o cálculo dos VFA foi validado, e considera-se que é adequado para efetuar estas medições. Tal como se observa na Figura 5.3 (a), a acumulação dos VFA começou desde o início do ensaio, e no dia 9 atingiu o valor máximo de 2060 mg/L. Como se indicou no Capítulo 2, em geral considera-se que concentrações superiores a 2000 mg VFA/L têm um efeito inibitório no processo AD. No dia 9, a concentração foi de 2060 mg/L, mas ainda assim, não se observou diminuição significativa na produção de biogás que pudesse ser sinal de inibição do processo. Os valores iniciais da alcalinidade total e parcial foram de 2000 e 1450 mg CaCO<sub>3</sub>/L, enquanto que os valores finais foram de 5000 e 4500 mg CaCO<sub>3</sub>/L respetivamente. No estudo realizado por Boulluagui et al. (2009) também observaram um incremento considerável da alcalinidade durante o tempo de digestão, referindo que este se deve provavelmente à formação de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> durante o processo de degradação das proteínas, o que resulta num aumento da

capacidade tampão do sistema. Na Figura 5.4 apresentam-se os valores iniciais e finais da amónia total (N-NH<sub>4</sub>) e amónia livre (NH<sub>3</sub>) do sobrenadante no ensaio E.2:



**Figura 5.4.** Variação da amónia e amónia livre no início e no final do ensaio E.2.

Como se pode observar na Figura 5.4, a concentração de N-NH<sub>4</sub> no ensaio E.2 variou de 141 mg/L a 467 mg/L. O aumento da concentração da N-NH<sub>4</sub> no digestor poderia ter sido a causa do incremento da alcalinidade devido ao maior efeito tampão de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> no sistema. Por outro lado, a concentração de NH<sub>3</sub> variou de 6,8 a 50 mg/L. Estes valores são inferiores à concentração de NH<sub>3</sub> considerada inibitória (200 mg/L) como foi indicado no Capítulo 2.

Como se pode observar na Figura 5.3(b), nos dias 3 e 9 o valor da razão VFA/TA atingiu valores máximos (de 1,57 e 1,72 mgVFA/ mg CaCO<sub>3</sub> respetivamente) o que indicou o estado instável do sistema de acordo com os limites citados por Fonoll et al., 2015. Este aumento de instabilidade pode relacionar-se com a elevada concentração inicial de VFA no sistema. A partir do dia 15, a razão VFA/TA esteve na gama considerada estável, próxima do valor 0,2 mgVFA/ mg CaCO<sub>3</sub> observando-se ligeiros incrementos após a adição do substrato.

### 5.2.3 Produção de biogás

Como se pode observar nas Figuras 5.5 (a) e (b), o sistema produziu biogás no primeiro dia do processo de digestão e atingiu valores máximos durante o primeiro ou segundo dia em todos os ensaios. Este comportamento é semelhante ao reportado por outros autores como Zhou et al., (2011), Li et al., (2013) e Yuan et al., (2015), que obtiveram uma produção de biogás imediata e a produção máxima ocorreu entre os dias 1 e 5. Pereira (2014) também utilizou resíduo de figo como substrato e observou uma rápida produção de biogás nos primeiros dias de digestão. Provavelmente, a causa deste resultado é a rápida digestão de

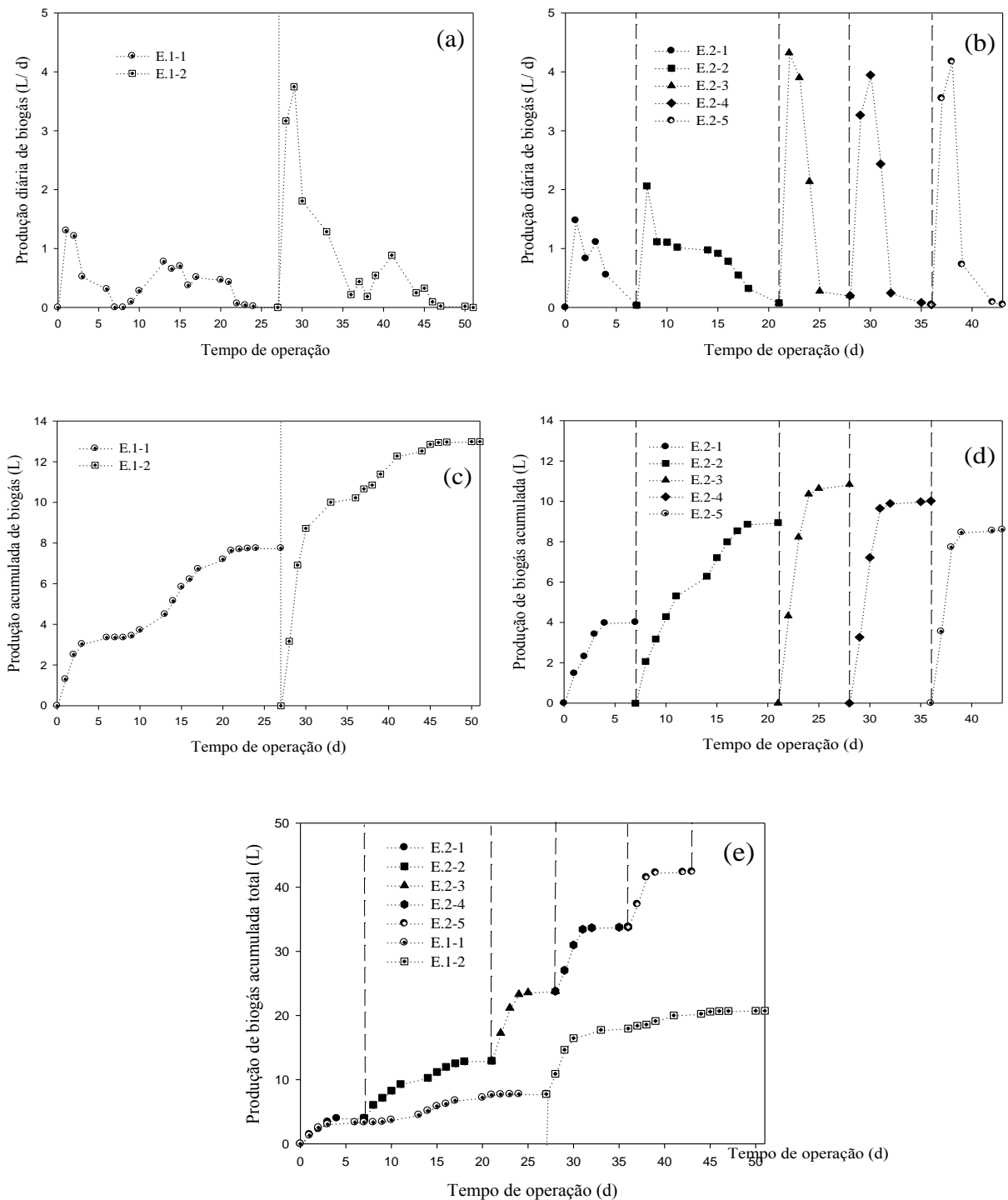


compostos facilmente biodegradáveis presentes no substrato. Por outro lado, no ensaio E.1-2 observa-se um segundo pico de produção de biogás no dia 41. Este resultado pode dever-se à decomposição de frações complexas, como a celulose e hemicelulose, que têm uma digestão mais lenta.

Os ensaios com menor produção de biogás foram os primeiros de cada digestão: ensaio E.1-1 de 27 dias de duração e ensaios E.2-1 de 7 dias de duração total. Estes resultados poderiam indicar que as bactérias anaeróbicas tiveram um período de adaptação durante os primeiros dias da digestão. Wang et al. (2014a) também observaram um período inicial de 11-19 dias caracterizados por uma baixa produção de biogás e indicam que esta fase foi uma etapa de adaptação das bactérias anaeróbicas ao sistema. No estudo realizado por Lei et al. (2010), o período de adaptação foi de apenas 2-4 dias utilizando um suplemento de fósforo na alimentação do digestor, tendo referido que o fósforo poderia ter um efeito estimulante no processo de metanização.

A Figura 5.5 (d) mostra que o ensaio E.2-3 teve a maior produção de biogás acumulada, de 10,8 L, em 7 dias. Nos ensaios consecutivos a E.2-3, a produção de biogás apresenta uma tendência decrescente, provavelmente, pela acumulação no sistema de compostos de difícil biodegradabilidade e compostos intermediários como a amónia. Por outro lado, o reator apresentava sinais de instabilidade com base na razão TA/VFA.

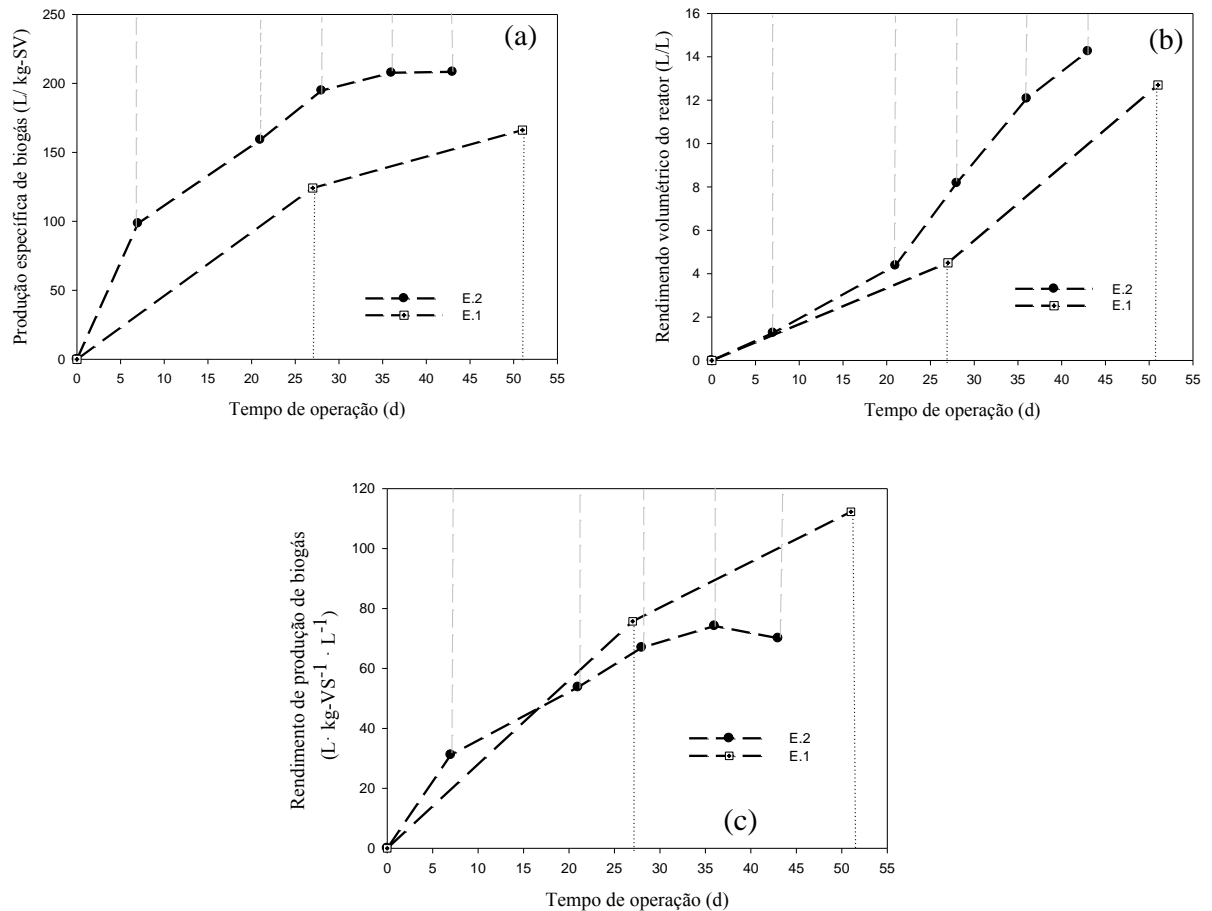
A Figura 5.5 (e) ilustra a produção de biogás acumulada dos ensaios E.1 e E.2 ao longo do tempo de digestão. Observa-se que o volume total de biogás produzido durante o ensaio E.1 (20,7 L) foi atingido no ensaio E.2 no dia 23, ou seja, 16 dias antes do que no ensaio E.1. Este aumento da velocidade de produção de biogás no ensaio E.2 deve-se provavelmente ao incremento da concentração do inóculo no reator (a razão S/I no ensaio E.1 foi de 3:1 g  $VS_{\text{substrato}}$  / g  $VS_{\text{inóculo}}$  e no ensaio E.2 foi de 1:1). Por outro lado, a adição do resíduo em quantidades menores facilitou a fase de adaptação das bactérias anaeróbicas ao sistema, conseguindo uma maior produção de biogás durante os primeiros dias da digestão. Adicionalmente, o resíduo alimentado no ensaio E.2, foi tratado de modo a remover as partículas com  $dp > 1,68$  mm. Deste modo, as partículas adicionadas têm uma área superficial superior, e portanto, a superfície de contacto dos microrganismos com o substrato também é maior. Também é importante considerar que no ensaio E.2 o reator foi alimentado sempre que se observou uma produção de biogás baixa (menor de 100 mL) e no ensaio E.1 esperou-se que a produção fosse nula.



**Figura 5.5.** Produção de biogás nos ensaios realizados em condições PTN (0° C, 1 atm): (a) Produção diária de biogás no ensaio E.1; (b) Produção de biogás diária no ensaio E.2; (c) Produção acumulada de biogás no ensaio E.1-1 e E.1-2; (d) Produção acumulada de biogás no ensaio E.2-1, E.2-2, E.2-3, E.2-4 e E.2-5; (e) Produção de biogás acumulada dos ensaios E.1 e E.2.

Nas Figuras 5.6 (a), (b) e (c) representa-se a produção específica de biogás (SBP), ou seja, o volume de biogás produzido por massa de VS alimentados ao reator, o rendimento

volumétrico do reator (volume de biogás produzido por volume efetivo de reator) e o rendimento de produção de biogás (volume de biogás produzido por massa em VS de resíduo alimentado e por volume efetivo do reator).



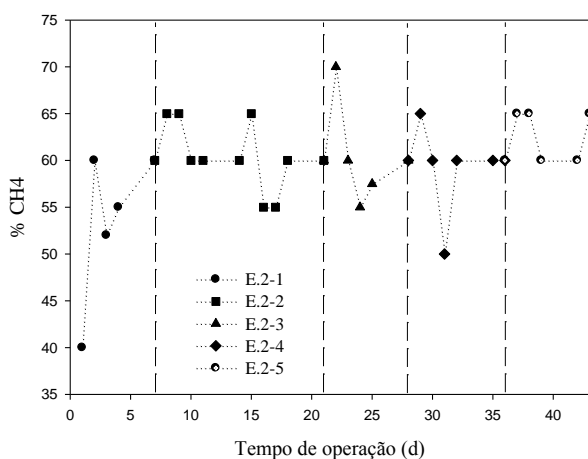
**Figura 5.6.** Rendimento de produção de biogás. (a) Produção específica de biogás; (b) Rendimento volumétrico do reator; (c) Rendimento de produção de biogás dos ensaios realizados.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 5.6 (a), a SMP do ensaio E.2 foi um 38% superior ao ensaio E.1 como resultado do incremento da produção de biogás. Na Figura 5.6 (b), observa-se que o rendimento volumétrico do reator também foi favorável para o ensaio E.2, conseguindo um 11% mais de biogás produzido por unidade de volume efetivo do reator. Por outro lado, dado que no ensaio E.2 se aumentou o volume das lamaz em 2 L e a massa total do substrato adicionado em 78,7 g-VS, o rendimento de produção de biogás diminuiu em termos de biogás produzido por massa de substrato adicionado e por volume efetivo do reator (Figura.5.3 (c)). Portanto, o aumento do volume efetivo do reator e da massa

de substrato alimentado, pode incrementar a quantidade do volume de biogás produzido enquanto que o rendimento de produção pode ser afetado negativamente.

### 5.2.4 Produção de metano e balanço energético do reator

Neste secção do trabalho, mostra-se a evolução do volume de metano produzido de modo a determinar o SMP do ensaio E.1 e E.2. Na Figura 5.7 apresenta-se o conteúdo de CH<sub>4</sub> do biogás produzido durante o ensaio E.2. Os resultados do ensaio E.1 não são indicados, por se considerar que não foram corretamente avaliados.



**Tabela 5.2.** Produção específica de metano nos ensaios E.2 nas condições PTN.

Ensaio	CH <sub>4</sub> médio (%)	CH <sub>4</sub> produzido (L)	SMP (L <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg-VS)
E.2-1	53,4	2,1	52
E.2-2	60,5	5,4	133
E.2-3	60,4	6,6	162
E.2-4	59,3	5,9	145
E.2-5	62,5	5,4	133

**Figura 5.7.** Teor de CH<sub>4</sub> no biogás produzido durante o ensaio E.2.

De acordo com os resultados obtidos, a composição volumétrica de CH<sub>4</sub> no biogás esteve numa gama do 40-70 % durante o tempo de degradação do resíduo, podendo considerar-se que a composição média é cerca de 60% (Tabela 5.2).

O método de determinação da composição de CH<sub>4</sub> que se utilizou supõe que o biogás é composto apenas por CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Assim, o conteúdo de CH<sub>4</sub> foi determinado subtraindo a percentagem de CO<sub>2</sub> obtida experimentalmente à unidade. Como no início de cada experiência o reator era aberto para adicionar o substrato, o ar exterior contribuiu para a diluição da composição do biogás em termos de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Para estimar o metano produzido no ensaio E.1, considerou-se também que a composição média do metano produzido durante o ensaio E.1 foi de 60 %.

A Eq. (5.1) permite determinar a energia térmica produzida a partir do CH<sub>4</sub> ( $E_{\text{produzida}}$ ).

$$E_{\text{produzida}} \left( \frac{\text{kWh}}{\text{kg-VS}} \right) = \frac{E_{\text{metano}} \cdot V_{\text{metano}}}{m_{\text{VS}}} \quad (5.1)$$

onde  $E_{\text{metano}}$  (10 kWh/m<sup>3</sup>) é o poder calorífico do metano (Moreno et al., 2014);  $V_{\text{metano}}$  é o volume do metano produzido (Nm<sup>3</sup>); e  $m_{\text{VS}}$  é a massa de VS do resíduo adicionada ao reator.

Na Tabela 5.3 resumem-se os resultados obtidos para o SMP e para a produção de energia, juntamente as condições operatórias de cada ensaio.

**Tabela 5.3.** Potencial bioquímico do metano e produção de energia nos ensaios E.1 e E.2.

		<b>E.1</b>	<b>E.2</b>
<b>Condições operatórias</b>			
Temperatura	(° C)	37 ±2	37 ±2
Tempo de digestão	(d)	51	43
Massa total de substrato alimentado	(g)	920	1000
VS alimentados	(g-VS)	125	203,5
Volume efetivo de reator	(L)	1,7	3
<b>Produção de biogás</b>			
Volume de biogás produzido	(L)	20,7	42,3
Produção específica de biogás (SBP)	(L/kg-VS)	165	208
<b>Produção de CH<sub>4</sub></b>			
Volume de CH <sub>4</sub> produzido	(L)	12,4	25,4
Produção específica de CH <sub>4</sub> (SMP)	(L/ kg-VS)	99	125
Composição do CH <sub>4</sub> no biogás	(%)	ND	40-70
<b>Energia</b>			
$E_{\text{produzida}}$	(kWh/kg-VS)	0,992	1,248

A produção específica de metano (SMP) é baixa relativamente aos valores reportados no capítulo relativo ao estado da arte, os quais se situam numa gama de 120-530 L/ kg-VS. No entanto, nesses estudos utilizaram algumas técnicas de otimização do processo de AD que não foram consideradas neste trabalho, tal como a adição de suplementos nutricionais (Lei et al., 2010, Yuan et al., 2015), o pré-tratamento alcalino do substrato (Chen et al., 2014), a co-digestão (Fonoll et al., 2015; Bouallagui et al., 2009) ou a otimização de parâmetros a OLR (Alvarez et al., 2009). A gama da composição do metano no biogás obtida neste trabalho é semelhante aos valores reportados pelos autores citados anteriormente, cujos valores se encontram na gama 36-78,2% (Capítulo 3).

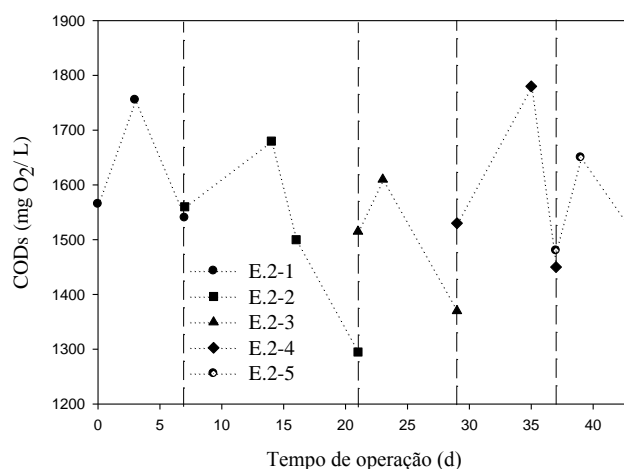
Relativamente a energia produzida, encontra-se na gama da literatura para resíduos análogos (0,65 -1,8 kWh/kg-VS) (Escalante et al., 2013).

### 5.2.5 Matéria orgânica removida

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos ao nível da variação da matéria orgânica durante o tempo de digestão, ao nível dos parâmetros: carência química de oxigénio solúvel (sCOD) e sólidos voláteis dissolvidos (VSS).

#### 5.2.5.1 sCOD

Na Figura 5.8 apresentam-se os valores da sCOD medidos no líquido do digestor após centrifugação e filtração obtidos durante o tempo de digestão do ensaio E.2:



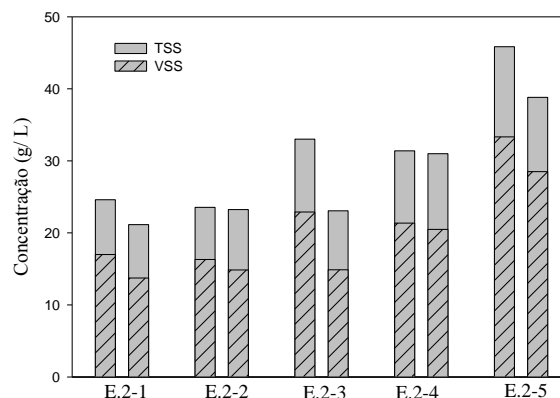
**Figura 5.8.** Valores da sCOD durante o tempo de digestão do ensaio E.2.

Como se pode observar na Figura 5.8, a sCOD atinge um máximo em todos os ensaios devido à degradação dos compostos orgânicos e ao consumo dos produtos formados. Feng et al. (2015), referem que a sCOD pode aumentar em relação ao início da fermentação, devido à hidrólise progressiva dos compostos orgânicos que se vão dissolvendo da fase sólida para a fase líquida. Após este período, a sCOD decresce na medida em que os compostos orgânicos solúveis são gradualmente convertidos a CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

Segundo explica Hamilton (2012), a carência de oxigénio (determinada como COD) pode dar indicação da quantidade máxima de produção de metano expetável a partir da matéria orgânica. Teoricamente, a remoção de 1 kg de COD pode produzir 0,345 m<sup>3</sup> de metano (1 atm e 0° C). O cálculo do metano produzido por kg de COD removida detalha-se no Apêndice 4. Este método será mais adequado em sistemas contínuos a operar em estado estacionário. Neste sistema, provavelmente seria mais recomendado medir o tCOD inicial e final para calcular a COD removida.

### 5.2.5.2 VSS e TSS

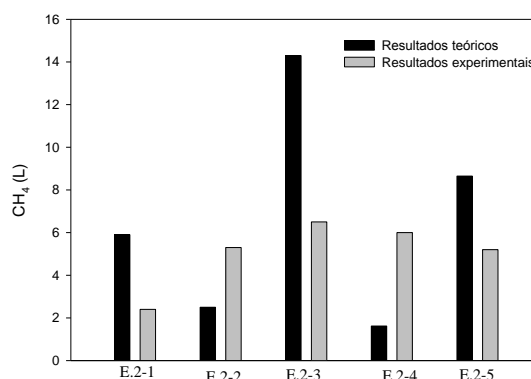
A determinação dos VSS removidos permite fazer uma estimativa da quantidade de carbono consumido no sistema e a quantidade de biogás produzido. Na Figura 5.9 encontram-se os valores iniciais e finais dos VSS e TSS dos ensaios E.2.



**Figura 5.9.** Valores iniciais e finais dos VSS e TSS no ensaio E.2.

Segundo os resultados obtidos, a porcentagem de VSS removidos foi de 19,2%, 8,8%, 35%, 4,1% e 14,5% nos ensaios E.2-1, E.2-2, E.2-3, E.2-4 e E.2-5 respectivamente. Por outro lado, os TSS e VSS seguem uma tendência global de aumento, provavelmente devido à acumulação de compostos de difícil biodegradabilidade como fibras de celulose, hemicelulose e lignina.

Na Figura 5.10 apresentam-se os resultados obtidos da estimativa de produção de metano a partir dos VSS removidos. No Apêndice 2 descreve-se de forma mais detalhada o cálculo do volume teórico de  $\text{CH}_4$  produzido.



**Figura 5.10.** Resultados experimentais e estimados do  $\text{CH}_4$  produzido.

Como se observa na Figura 5.10, a estimativa do metano produzido com base nos VSS removidos pode não ser a mais correta atendendo às dificuldades em retirar uma amostra representativa da suspensão no reator.

### 5.3. Análise cinética da produção de metano

Os resultados obtidos para a produção específica de metano, SMP (mL CH<sub>4</sub>/g-VS), foram ajustados a dois modelos cinéticos para estimar parâmetros que possam caracterizar o processo. As equações cinéticas utilizadas foram o modelo de primeira ordem (FO), Eq. (5.3); e o modelo modificado de Gompertz (GM); Eq. (5.4), citadas por (Nielfa et al., 2015):

$$SMP = \gamma \cdot (1 - \exp(-\mu t)) \quad (5.3)$$

$$SMP = \gamma - \exp\left(-\exp\left(\frac{K \cdot e}{\gamma}(\lambda - t)\right) + 1\right) \quad (5.4)$$

onde  $\gamma$ (mL/ g-VS) é o volume máximo de CH<sub>4</sub> acumulado a tempo infinito de digestão;  $\mu$ (d<sup>-1</sup>) é a constante cinética de produção de CH<sub>4</sub> e que está relacionada com a velocidade específica de crescimento dos microrganismos; K(mL CH<sub>4</sub>/g-VS/ d) é uma constante empírica específica de velocidade; e é o número de Neper com valor 2,7183; e  $\lambda$  (d) é o tempo da fase de latência.

O modelo FO assume a hipótese que a SMP aumenta exponencialmente com o tempo de digestão. Por outro lado, o modelo GM é baseado na possibilidade de que a SMP pode ter um comportamento sigmoideal devido à fase de latência (Bah et al., 2014).

Os ensaios foram analisados em separado, mediante o *software* Origin 6.1, tendo em conta o volume de CH<sub>4</sub> produzido e a massa de resíduo alimentado em cada ensaio. Para realizar o ajuste ao modelo GM foi preciso arbitrar o parâmetro  $\lambda$ . Este parâmetro está relacionado no tempo inicial de aclimação das bactérias, que é caracterizado pela ausência ou reduzida divisão celular e pela elevada atividade metabólica. Os valores de  $\lambda$  obtidos por Nielfa et al. (2015) foram de 0, e 0,13 d para resíduos de frutas e vegetais, de cereais e de resíduos de jardim, respetivamente. No presente estudo admitiu-se  $\lambda$  igual 0,5 d em todos os ensaios. Os resultados do ajuste com a Eq. (5.3) e com a Eq. (5.4) apresentam-se nas figuras 5.11 e 5.12, respetivamente.

Na Tabela 5.4 apresentam-se os resultados do ajuste dos modelos FO e GM aos resultados experimentais da SMP.



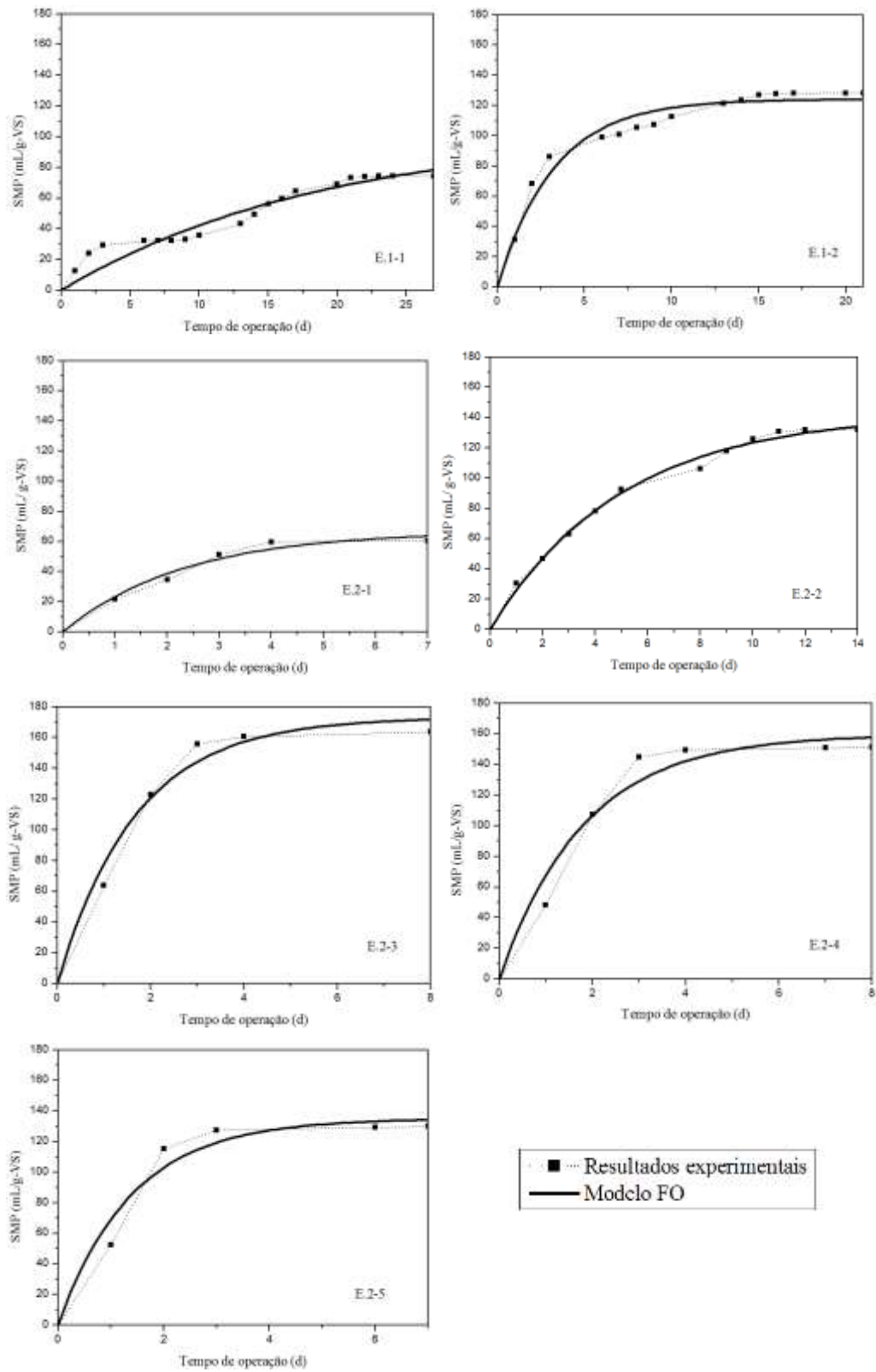
**Tabela 5.4.** Parâmetros obtidos para o modelo de primeira ordem (FO) e para o modelo modificado de Gompertz (GM).

Tipo de resíduo	Ensaio	Modelo FO			Modelo GM		
		$\gamma$ (mL CH <sub>4</sub> · gVS)	$\mu$ (d <sup>-1</sup> )	$r^2$	$\gamma$ (mL CH <sub>4</sub> · gVS)	K (mL CH <sub>4</sub> / gVS/ d)	$r^2$
Figo <sup>a)</sup>	E.1-1	156	0,05	0,96	156	26,5	0,93
	E.1-2	124	0,30	0,98	146	2,67	0,99
	E.2-1	67	0,43	0,99	89	2,65	1
	E.2-2	143	0,20	1,00	195	5,95	0,94
	E.2-3	173	0,60	0,99	213	1,58	0,94
	E.2-4	159	0,55	0,98	198	1,78	0,93
	E.2-5	135	0,72	0,98	162	1,26	0,99
Fruta e vegetais <sup>b)</sup>		148	0,39	0,98	150	43,8	0,97
Cereais <sup>b)</sup>		166	0,20	0,98	158	24,6	0,96
Jardim <sup>b)</sup>		75	0,12	0,98	57	2,68	0,91

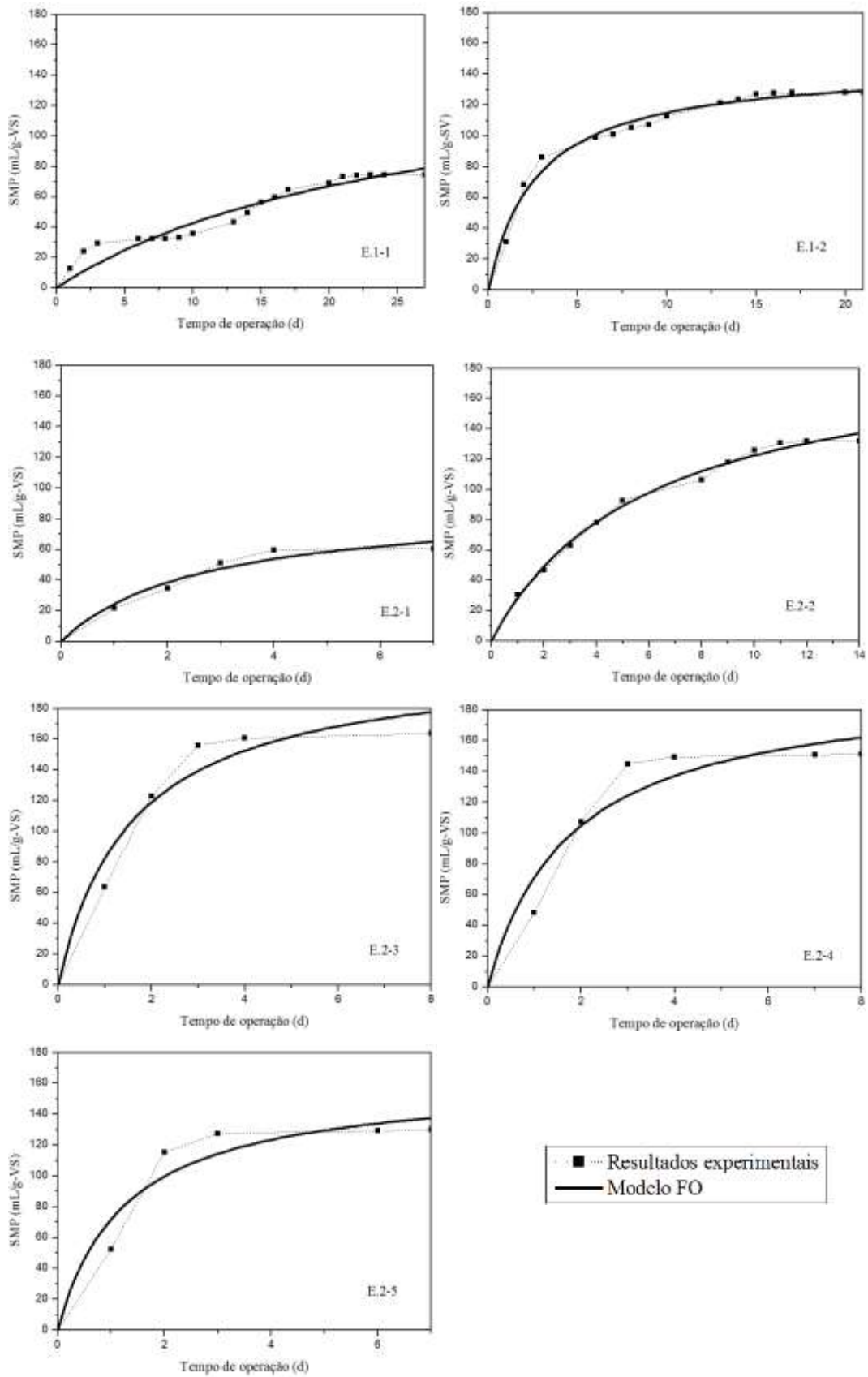
a) Este estudo; b) Nielfa et al., 2015a

Os resultados obtidos da velocidade do crescimento microbiano ( $\mu$ ) são menores nos ensaios que tinham sido considerados etapas de adaptação das bactérias ao sistema, ou seja, os ensaios E.1-1 e E.2-1. No ensaio E.1-1, o valor obtido da  $\mu$  é especialmente baixo comparado com os resultados dos outros ensaios. Provavelmente o decréscimo do pH dificultou a adaptação dos microrganismos ao sistema. Segundo os resultados obtidos por Nielfa et al. (2015b), o valor de K diminui com o tempo de digestão. Neste estudo observa-se a mesma tendência nos ensaios E.1-1 e E.1-2, e nos ensaios E.2-2, E.2-3 e E.2-5.

O modelo FO ajusta os resultados experimentais da SMP com um coeficiente de determinação,  $r^2$  entre 0,96 e 1, enquanto que com modelo GM conduziu a um  $r^2$  de 0,93 a 1. Segundo Bah et al., (2014), o modelo GM é mais indicado para AD de substratos complexos, como por exemplo, os materiais lignocelulósicos. Assim, o resíduo de figo mostrou ter uma boa biodegradabilidade e os resultados da SMP ajustaram-se melhor ao modelo FO. Este aspeto é importante pois permite capacidade de previsão do sistema, utilizando um modelo simples, com apenas dois parâmetros ( $\gamma$  e  $\mu$ ). Importa salientar que os valores de  $\gamma$  obtidos neste estudo são da mesma ordem de grandeza de outros reportados na literatura. O valor máximo foi obtido para o ensaio E.2-3, ou seja, 173 mL CH<sub>4</sub>/g-VS para o modelo FO e 213 CH<sub>4</sub>/g-VS para o modelo GM.



**Figura 5.11.** Ajuste do modelo FO aos resultados experimentais da SMP, para os ensaios E.1-1 a E.2-5.



**Figura 5.12.** Ajuste do modelo GM aos resultados experimentais da SMP, para os ensaios E.1-1 a E.2-5.



## 6. Conclusão e propostas de trabalho futuro

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar o resíduo de figo como substrato para o processo de digestão anaeróbia e analisar o seu potencial de produção de biogás em condições mesofílicas.

Numa primeira fase realizou-se a caracterização do resíduo de figo e das lamas de digestão anaeróbia utilizadas como inóculo. Na caracterização do resíduo de figo obteve-se 80% de humidade, 90,5 % VS, 52,5% TC, 1,92% TKN, 27,3 de razão C/N, 195 mg O<sub>2</sub>/g resíduo de tCOD e pH 5,47. O elevado valor de VS pode indicar que é um substrato potencialmente biodegradável. No entanto, a razão C/N obtida encontra-se acima da gama ótima indicada literatura, devido ao baixo conteúdo de azoto presente no substrato. A determinação dos VS permitiu estimar o conteúdo de carbono (TC), e verificou-se que o valor obtido é próximo aos valores encontrados na literatura dos resíduos de alimentos. O pH é ligeiramente ácido, o que pode indicar que o resíduo já tinha iniciado a fermentação. O valor do tCOD é ligeiramente menor do encontrado na literatura para o resíduo de relva. As lamas de digestão anaeróbia utilizadas como inóculo, são caracterizadas por uma massa volúmica de 1011 kg/m<sup>3</sup>, 2,19% TSS, 1,38% VSS, 2,36% TKN. As características da fase líquida do inóculo são 575 mg O<sub>2</sub>/L, 7,33 pH, 2240 mg CaCO<sub>3</sub>/L de TA, 1860 mg CaCO<sub>3</sub>/L de PA e 840 mg CaCO<sub>3</sub>/L de VFA. Estes resultados mostram que a concentração das lamas é ligeiramente baixa em termos de TSS e VSS assim como de massa volúmica. O valor do TKN é próximo dos valores encontrados na literatura. Igualmente, os valores de pH, AT, AP e VFA encontram-se próximos dos valores encontrados em outros estudos do processo de AD.

No ensaio de AD em que a razão S/I foi de 3:1 g-VS<sub>substrato</sub>/ g-VS<sub>inóculo</sub> e o volume efetivo do reator foi de 1,7 L, o reator foi alimentado sempre que a produção de biogás foi nula de modo que, em 51 dias de digestão, o reator foi alimentado em dois momentos (ensaios E.1-1 e E.1-2). No ensaio E.2 estas condições operatórias foram alteradas de modo a aumentar a SMP obtida no ensaio E.1. Assim, a razão S/I foi de 1:1 g-VS<sub>substrato</sub>/ g-VS<sub>inóculo</sub>, o volume efetivo do reator foi de 3 L e a sua alimentação foi realizada sempre que a produção de biogás foi menor a 100 mL. Deste modo, durante o tempo de digestão (43 dias) o reator foi alimentado 5 vezes (ensaios E.2-1, E.2-2, E.2-3, E.2-4 e E.2-5).

No ensaio E.1 observou-se uma etapa inicial de aproximadamente 25 dias caracterizada pela baixa produção de biogás relativamente aos dias posteriores, o que pode indicar que as bactérias anaeróbias tiveram um período inicial de adaptação ao sistema. No ensaio E.2 este período foi mais curto, uma vez que no segundo ensaio a produção aumentou

significativamente. Nesta fase de adaptação, o pH sofreu mais decréscimo, provavelmente, devido à acumulação de VFA no meio. Deste resultado desprende-se que o sistema apresentou maior tendência à acumulação de VFA durante o período de adaptação das bactérias anaeróbias. Assim, é importante que a alimentação inicial do inóculo tenha uma razão S/I apropriada de modo a evitar possíveis decréscimos do pH que têm um efeito inibitório na produção de biogás. Neste estudo, a razão S/I 1:1 g-VS<sub>substrato</sub>/ g-VS<sub>inóculo</sub> permitiu uma produção progressiva de biogás como se evidencia pelo parâmetro SBP. Neste caso, o ajuste pelo modelo teórico de primeira ordem resultou num coeficiente de determinação,  $r^2$ , superior a 0,96 em todos os casos.

Por outro lado, entre todos os ensaios realizados, a máxima produção de biogás (mL/d) ocorreu no primeiro ou no segundo dia, o que sugere que o resíduo de figo é constituído por parte facilmente biodegradável, de algum modo implicada na elevada percentagem em VS.

A produção específica de biogás, SBP, mostra que a eficiência de produção de biogás por massa de resíduo adicionado ao reator foi mais favorável no ensaio E.2 (208 L<sub>biogás</sub>/kg-VS) do que no ensaio E.1 (165 L<sub>biogás</sub>/kg-VS) provavelmente pelo aumento do volume efetivo do reator e pela adição do substrato numa razão S/I mais adequada.

Finalmente, importa salientar que os resultados deste trabalho indicaram que o resíduo de figo pode ser valorizado por processos de AD.

### **Propostas de trabalhos futuro**

Como propostas para a realização de trabalho futuro no âmbito da valorização de resíduo de figo através do processo de AD, salientam-se as seguintes:

- Testar a influência de suplementos nutricionais ou outros co-substratos na produção de biogás. Dadas as características do resíduo de figo, seria interessante adicionar um suplemento de azoto, como por exemplo, cloreto de amónia ou ureia, de modo que a razão C/N da alimentação diminuísse para a gama ótima (16-25). Outra opção viável seria adicionar um co-substrato à alimentação do reator que tivesse um alto conteúdo em azoto, como por exemplo os resíduos de matadouro (Cuetos et al., 2010) ou o estrume de animais (Wang et al., 2014c).
- Avaliar o processo de AD num regime semicontínuo mediante a adição diária de substrato ao reator. Os valores da taxa de carga orgânica (ORL) possíveis seriam na gama de 0,5-8 g<sub>resíduo</sub>·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> (Álvarez e Lidén, 2009).

- Avaliar o efeito de utilizar um pré-tratamento do substrato, designadamente através de métodos de aquecimento (térmico ou microondas), adição de NaOH (alcalina), cavitação ultrassónica ou ozonólise, entre outros.

- Avaliar o processo de AD na gama termofílica (45-60° C). Em geral, o aumento de temperatura supõe o incremento da produção de biogás. Porém, a produção de amónia durante o processo de degradação é maior, e assim, o risco de inibição das bactérias anaeróbias também é maior.

- Testar o processo de AD por via seca (concentração de TS superior a 15%). O processo de AD por via seca tem sido menos investigado que o processo por via húmida.





## Bibliografía

- Abbasi, T., Tauseef, S.M, Abbasi, S.A., 2012. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation- An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 16, 3228-3242.
- Abdel-Hadi, M.A., 2008. A simple apparatus for biogas quality determination. *Biological Engineering*; 25, 1055-1066.
- Albuquerque, J.A., de la Fuente, C., Ferrer-Costa, A., Carrasco, L., Cegarra, J., Abad, M., et al., 2012. Assessment of the fertiliser potential of digestates from farm and agroindustrial residues. *Biomass bioenergy*; 40:181-9.
- Alkanok, G., Demirel, B., Onay, T.T., 2014. Determination of biogas generation potential as a renewable energy source from supermarket wastes. *Waste Management*; 34, 134-140.
- Alvarez, R., Lidén, G., 2009. Low temperature anaerobic digestion of mixtures of llama, cow and sheep manure for improved methane production. *Biomass and bioenergy*; 33, 527-533.
- Álvaro Lobato Fuertes, 2012. Estudio de la co-digestion anaerobia de residuos ganaderos con otros substratos agroindustriales. Universidad de León. Instituto de Medioambiente, Recursos Naturales y biodiversidad. Área de Ingeniería Química. León. España.
- Angelidaki, I., Alves, M,m Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J.L., Guwy, A.J., et al., 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*; 59:927-34.
- Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., Lens, P.N.L, 2014a. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Reviw. Applied Energy*; 123, 143-156.
- Aribubatar, J., Panicco, A., Frunzo, L., Esposito, G., Lens, P.N.L., Pirozzi, F., 2014b. Enhanced anaerobic digestion of food waste by thermal and ozonation pretreatment methods. *Journal of Enviromental Management*; 146, 142-149.
- Astals, S., Venegas, C., Peces, M., Jofre, J., Lucena, Mata-Alvarez, J., 2012. Balancing hygienization and anaerobic digestion of raw sewage sludge. *Water Research*; 46, 6218-6227.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis S.G., Rozzi, A., et al., 2002. The IWA anaerobic digestion model no 1 (ADM1). *Water Science and Technology*; 45(10):65-73.

- Bouallagui, H., Lahbhed, H., Romdan, B.R., Rachdi, B., Hamdi, M., 2009. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. *Journal of Environmental Management*; 90, 1844-1849.
- Callaghan, F.J., Wase, D.A.J., Thayanithy, K., Forster, C.F., 2002. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable waste and chicken manure. *Biomass and Bioenergy*; 27, 71-77.
- Cesaro, A., Belgiorno, V., 2014. Pretreatment methods to improve anaerobic biodegradability of organic municipal solid waste fractions. Review. *Chemical Engineering Journal*; 240, 24-37.
- Chen, X., Gu, Y., Zhou, X., Zhang, Y., 2014a. Asparagus stem as a new lignocellulosic biomass feedstock for anaerobic digestion: Increasing hydrolysis rate, methane production and biodegradability by alkaline pretreatment. *bioresource technology*; 164, 78-85.
- Chen, J., L., Ortiz, R., Steele, T.J., Stuckey, D., C., 2014c. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review. *Biotechnology Advances*; 32, 1523-1534.
- Chen, X., Yan, W., Sheng, K., Samati, M., 2014b. Comparison of high-solids to liquid anaerobic co-digestion of food waste and green waste. *Bioresource Technology*; 152, 215-221.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer., K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*; 99, 4044-4064.
- Cuetos, M.J, Gómez, X., Otero, M., Morán, A., 2010. Anaerobic digestion and co-digestion of slaughterhouse waste (SHW): Influence of heat and pressure pre-treatment in biogas yield. *Waste Management*; 30, 1780-1789.
- Deublein, D., Steinhauser, A., 2008. *Biogás from Waste and Renewable Resources*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Durmus Censur e Maurice L.Albertson, 2005. Modification of Anaerobic Model No. 1 for Accumulation and Biomass Recycling. *Hydrology Days*. [http://hydrologydays.colostate.edu/Papers\\_2005/Durmus\\_paper\\_1.pdf](http://hydrologydays.colostate.edu/Papers_2005/Durmus_paper_1.pdf)
- Duval, S., 2007. Arte y cemento. *Revista de la construcción y su entorno*. N° 2045. [https://books.google.pt/books?id=ZqmmYdH1zm0C&pg=PT96&dq=poder+calorifico+del+gas+natural+kWh/m3&hl=es&sa=X&ved=0CDAQ6AEwAWoVChMI5rG7\\_dL8xgIVZHDbCh3u9wON#v=onepage&q=poder%20calorifico%20del%20gas%20natural%20kWh%20Fm3&f=false](https://books.google.pt/books?id=ZqmmYdH1zm0C&pg=PT96&dq=poder+calorifico+del+gas+natural+kWh/m3&hl=es&sa=X&ved=0CDAQ6AEwAWoVChMI5rG7_dL8xgIVZHDbCh3u9wON#v=onepage&q=poder%20calorifico%20del%20gas%20natural%20kWh%20Fm3&f=false)
- El-Mashad, H.M, Zhang, R., 2011. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technology*;101(11):4021-8.

- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 2010. Guía sobre el biogás. Desde la producción hasta el uso. Deutsche Gesellschaft für. Internationale Zusammenarbeit. Alemania.
- Fezzani, B., Cheikh, R.B., 2010. Two phase anaerobic co-digestion of olive mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature. *Bioresour. Technol*; 101,1628-1634.
- Franke-Whittle, H., I., Walter, A., Ednes, C., Insam, H., 2014. Investigation into the effect of high concentration on methanogenic communities. *Waste Management*. 34. 2080-2089.
- Fonoll, X., Astals, S., Dosta, J., Mata-Alvarez, J., 2015. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and fruits waste: evaluation of the transitory states when the co-substrate is changed. *Chemical Engineering journal*; 262, 1268-1274.
- García-Gen, S., Sousbie, P., Rangaraj, G., M. Lema, J., Rodríguez, J., Steyer, J-P., Torrijos, M., 2015. Kinetic modelling of anaerobic hydrolysis of solid wastes, including disintegration processes. *Waste Management*; 35, 96-104.
- Ghaniyari-Benis, S., Borja, R., Ali Monemian, S., Goodarzi, V., 2009. Anaerobic treatment of synthetic medium-strength wastewater using a multistage biofilm reactor. *Bioresour. Technol*; 100,1740-1745.
- Güelfo, L.A.F., 2008. Caracterización Cinética de la Degradación Anaerobia Termofílica Seca de la FORSU. Efecto de Diferentes Pretratamientos sobre la Biodegradabilidad del Residuo. Tese doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Tecnologías de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Cádiz. Marzo, 2008. España.
- Hamawad, I., 2015. Anaerobic digestion process and bio-energy in meat industry: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 44, 37-51.
- Hamilton, D.W, 2000. Anaerobic digestion of manure animals: methane production potential of waste materials. Oklahoma Cooperative Extension Service BAE-1762.
- Hong, S.M., Park, J.K., Teeradej, N., Lee, T.O., Cho, Y.K., Park, C.H., 2006. Pretreatment of sludge with microwave for pathogen destruction and improved anaerobic digestion performance. *Water Environ. Res*; 78, 76-83.
- Izumi, K., Okishio, Y-K., Nagao, N., Niwa, C., Yamamoto, S., Toda, T., 2010. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International Biodeterioration & Biodegradation*; 64, 601-608.
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., Dawson, L., 2011. The anaerobic digestion of solid waste. *Waste Management*; 31, 1737-1744.
- Kim, J.K., Oh, B.R., Chun, Y.N., Kim, S.W., 2006. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. *J. Biosci. Bioeng*; 102, 328-332.

- Kim J., Parck, C., Kim, T., Lee, M., Kim, S., Kim, S., et al. Effects of various pretreatment for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *J Biosci Bioeng*;95:271-5.
- Komemoto, K., Lim, Y.G., Nagao, N., Onoue, Y., Niwa, C., Toda, T., 2009. Effect of temperature on VFA's and biogás production in anaerobic solubilization of food waste, *Waste Manage*; 29, 2950-2955.
- Kondusamy, Dhamodharan e Kalamdhad, Ajay S., 2014 Pretreatment and anaerobic digestión of food waste for high rate methane production. A review. *Journal of Enviromental Chemical Engineering*; 2, 1821-1830.
- Kossmann, W., Pönitz, U., Habermehl, S., Hoerz, T., Krämer, B., Kellner, C., Wittur, T., Klopotek, F.V, Krieg, A., Euler, H., et al. *Biogas Digest. Volume III. Biogas – Cost and Benefits and Biogas – Programe Implementation*  
[http://www.sswm.info/sites/default/files/reference\\_attachments/GTZ%20ISAT%201999%20Biogas%20Digest%20Vol%203.pdf](http://www.sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/GTZ%20ISAT%201999%20Biogas%20Digest%20Vol%203.pdf)
- Lei, Z., Chen, J., Zhang, Z., Sugiura, N., 2010. methane production from Rice straw with acclimated anaerobic sludge: Effect of phosphate supplementation *Bioresource Technology*; 101, 4343-4348.
- Lesteur, M., Bellon-Maurel, V., Gonzalez, C., Latrille, E., Roger, J.M., Junqua, G., et al.,2010. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: a review. *Process Biochemistry*; 45(4):431-40.
- Li, Y., Zhang, R., Chen, C., liu, G., He, Y., L, X., 2013. Biogas production from co-digestion of corn stover and chicken manure under anaerobic wet, hemi-solid, and solid state conditions. *Bioresource Technology*; 406-412.
- Lindmark, J., Thorin., E., Fdhila., R.B., Dahlquist., E., 2014. Renewable and Sustainable Energy Reviews; 40, 1030-1047.
- Liu, C., Yuan, X., Zeng, G., Li, W., Li, J., 2008. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresour. Technol*; 99,882-888.
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., Ren, G., 2015. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45; 540-555.
- Martínez, M.P., Santianes M<sup>a</sup>J.C., Crespí, S.N., Jiménez, J.A.C., 2008. Utilización de Biogás en Pilas de Combustible. *Prospectiva y Vigilancia tecnológica*. Ministerio de educación y Ciencia. Ciemat, Centro de Investigaci Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas.
- Mata-Álvarez, J., 2002. *Digestió anaeròbica de residus solids urbans*, first ed., *Estudis I monografies*, Barcelona.

- Ministry of Environment, BC., 2010. On-farm Anaerobic Digestion Waste Discharge Autorization Guideline. May 14, 2010.  
<http://www2.gov.bc.ca/gov/DownloadAsset?assetId=560DBA8030EA413D8D97C1E081301C3E>
- Moreno, J., Moral. R., García-Morales, J.L., Pascual, J.A., Bernal, M.P., 2014. De resíduo a recurso. El camino hacia la sostenibilidad. Compostaje red española.
- Mussoline, W., Esposito, G., Giordano, A., Lens, P., 2012. Anaerobic digestion of Rice straw: a review. *Critical Rev Environ Sci Technol*.
- Nielfa, A., Cano, R., Vinot, M., Fernández, E., Fdz-Polanco, M., 2015a. Anaerobic digestion modelling of the main components of organic fraction of municipal solid waste. *Process Safety and Environmental Protection*; 94, 180-187.
- Nielfa, A., Fdz-Polanco, M., 2015b. Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. *Bitechnology Reports*; 5, 14-21.
- Noguerol-Arias, J., Rodríguez-Abalde, A., Romero-Merino, E., Flotats, X., 2012. Determination of chemical oxygen demand in heterogeneous solid or demisolid samples using a novel method combining solid dilutions as preparation step followed by optimized closed reflux and colorimetric measurement. *Analytical Chemistry*; 84, 5548-5555.
- Pereira, I. C., 2014. Valorização de um resíduo da produção de vinagre por digestão anaeróbia. Tese de mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Coimbra (ISEC), Coimbra, Portugal.
- Pino-Jelcic, S.A., Hong, S.M., Park, J.K., 2006. Enhanced anaerobic biodegradability and inactivation of fecal coliforms and salmonella species in wastewater sludge by using microwaves. *Water Environ*; 78 (2), 209-216.
- Pratas, R.S., 2011. Produção de biogás a partir da co-digestão anaeróbia de lamas de suinicultura com farinhas animais. Mestrado integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente. Universidade de Lisboa. Faculdade de Ciências. Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia.
- Raposo, F., De la Rubia, M.A., Fernández-Cegrí, V., Borja, R., 2011. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relation to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 16, 861-877.
- Rincón B, Banks C.J., Heaven, S., 2010. Biochemical methane potential of winter wheat (*Triticum aestivum* L.): influence of growth stage and storage practice. *Bioresource Technology*; 101(21):8179-84.
- Scano, E.A., Asque, C., Pistis, A., Ortu, L., Demontis, V., Cocco, D., 2014. Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and

- preliminary performance evaluation of full-scale power plant. *Energy Conversion and Management*; 77, 22-30.
- Speece, R.E., 1996. *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater*, Archae Press, Nashville, TE, USA, 1996, pp. 394-400.
- Steffen, R., Szolar, O., Braun, R., 1998. *Feedstocks for anaerobic digestion*. Institute of Agrobiotechnology Tulin, University of Agricultural Sciences, Vienna (1998).
- Suárez, J.L.R., 2014. *Producción de biogás a partir de biomasa de microalgas *Scenedemos sp.* procedente de diferentes procesos*. Tese doutoral. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela de Ingenieros Agrónomos. Madrid, España.
- Tiwary, A., Williams, I.D., Pant, D.C., Kishore, V.V.N., 2015. Emerging perspectives on environmental burden minimization initiatives from anaerobic digestion technologies for community scale biomass valorization. *Renewable and Sustainable Energy reviews*; 42, 883-901.
- Tomas-Pejo, E., Alvira, P., Ballesteros, M., Negro, M.J., 2011. Pretreatment Technologies for lignocellulose –to- bioethanol conversion, in: *Biofuel: Alternative Feedstocks and Conversion Processes*, Elsevier Inc.
- VDI 4630. *Fermentation of organic materials. Characterisation of the substrates, sampling, collection of material data, fermentation tests*. VDI-Handbuch Energietechnik; 2006.
- Veeken, A., Kalyuzhnyi, S., Scharff, H., Hamelers, B., 2000. Effect of pH and VFA on hydrolysis of of organic solid waste. *Journal of Enviromental Engineering* 1076. <http://www.enzyme.chem.msu.ru/ekbio/article/JEE00-12.pdf>
- Wan, C., Li, Y., 2010. Microbial pretratement of corn stover with *Ceriporiopsis subvermispora* for enzymatic hydrolysis and ethanol production. *Bioresour. Technol*; 101, 6398-6403.
- Wang, L., Shen, F., Yuan, H., Zou, D., Liu, Y., Zhu, B., Li, X., 2014a. Anaerobic co-digestion of kitchen waste and fruit/vegetable waste: Lab-scale and pilot-scale studies. *Waste Management*; 34, 2627-2633.
- Wang, F., Hidaka, T., Tsumori, J., 2014b. Enhancement of anaerobic digestion of shredded grass by co-digestion with sewage sludge and hyperthermophilic pretratement. *Bioresource Technology*; 169, 299-306.
- Wang, M., Sun, X., Li, P., Yin, L., Liu D., Zhang, Y., Li, W., Zheng, G., 2014c. A novel alternate feeding mode for semi-continouos anaerobic co-digestion of food waste with chicken manure. *Bioresource Technology*; 164, 309-314.

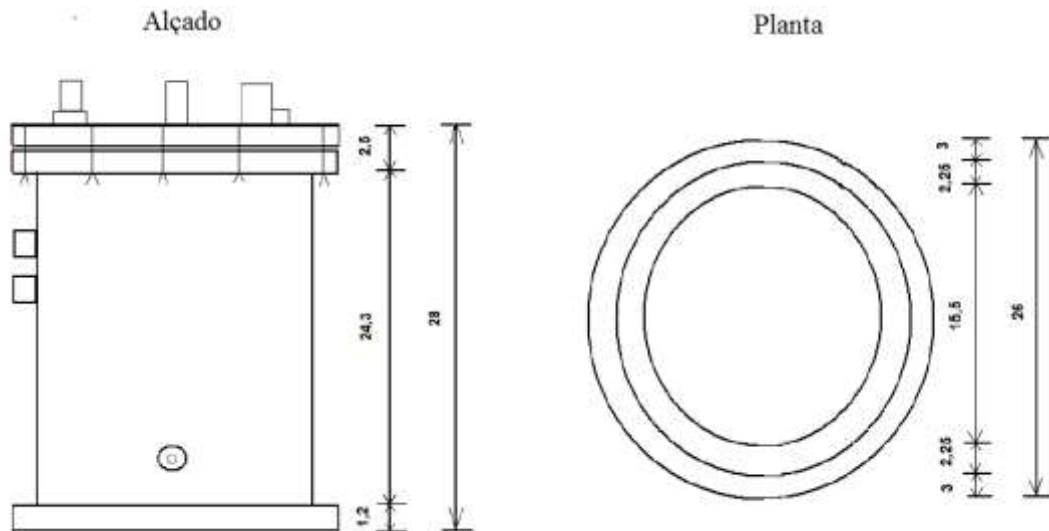
- Ying-Chih, Ch., Cheng-Nam, Ch., Jih-Gaw, L., Shwu-Jiuan, H., 1997. Alkaline and ultrasonic pretreatment of sludge before anaerobic digestion. *Water Science and Technology*; 36, 11, 155-162.
- Yuan, H., Li, R., Zhang, Y., Li, X., Liu, C., Meng, Y., Lin, M., Yang, Z., 2015. Anaerobic digestion of ammonia-pretreated corn stover. *Biosystems Engineering*; 129, 142-148.
- Zhang, C., Su., H., Baeyens. J., Tan., T., 2014. Rewing the anaerobic digestion of food waste for biogás production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 38, 383-392.
- Zhao, Y., Wang, A., Ren, N., 2010. Effect of carbon sources on sulfidogenic bacterial communities during the starting-up of acidogenic sulfate-reducing bioreactors. *Bioresour. Technol.* 101, 2952-2959.
- Zhou, Y., Zhang, Z., Nakamoto, T., Li, Y., Yang, Y., Utsumi, M., Sugiura, N., 2011. Influence of substrate-to-inoculum ratio on the batch anaerobic digestion of bean curd refuse-okara under mesophilic conditions. *Biomass and bioenergy*; 35, 3251-3256.





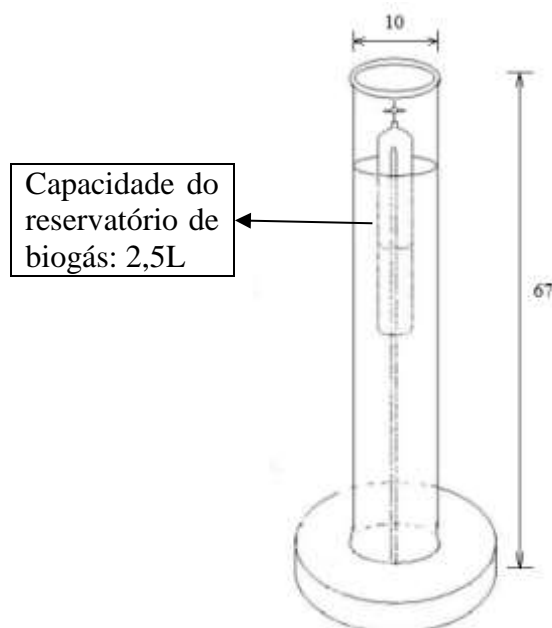
## Apêndice 1– Dimensões do reator e gasômetro da instalação laboratorial

As Figuras A1.1 e A1.2 mostram as dimensões do reator e do gasômetro utilizado neste trabalho expressas em cm.

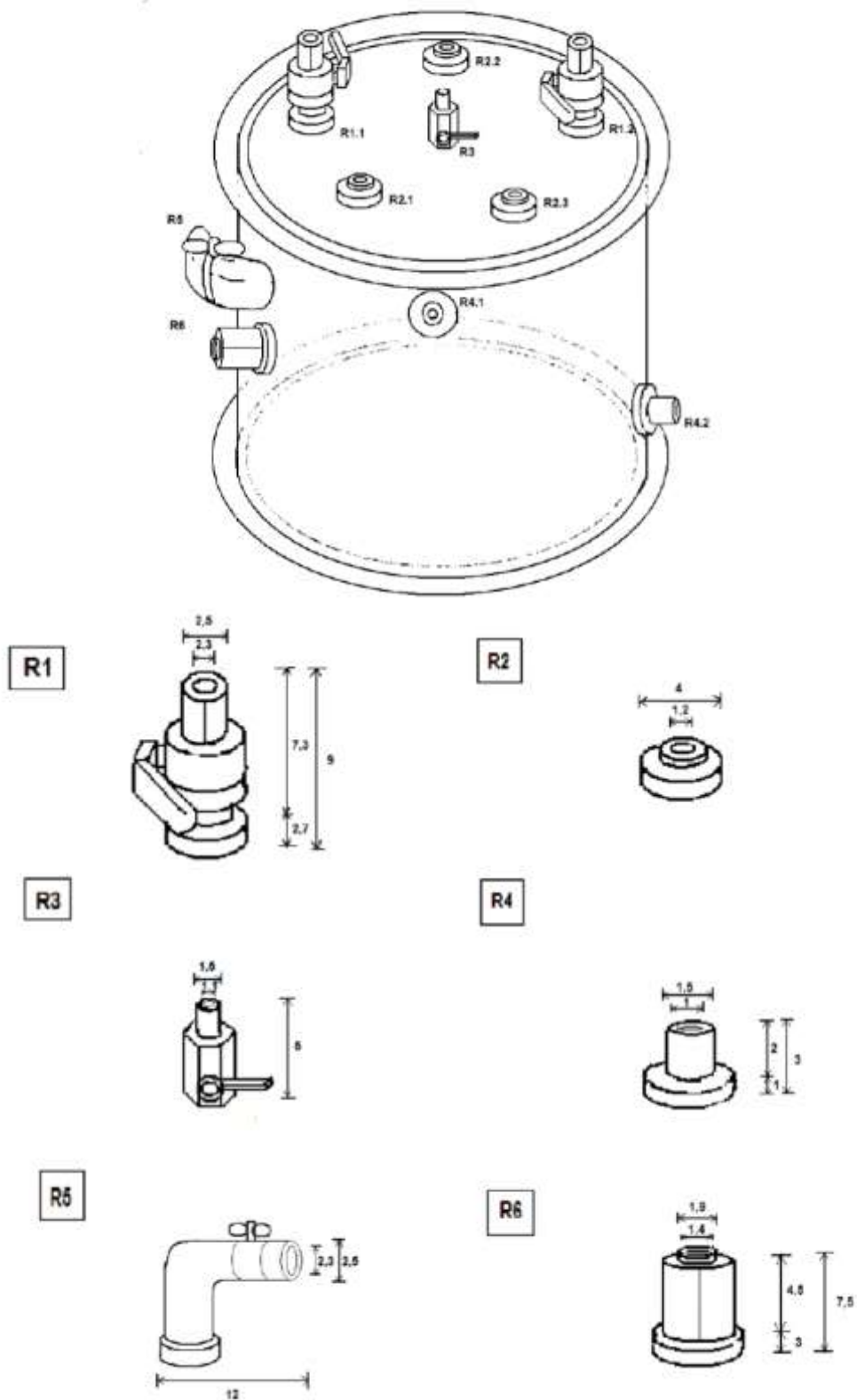


Capacidade do reator: 5 L; Área lateral do reator: 0, 2366 m<sup>2</sup>

**Figura A.1.1.** Dimensões do reator de digestão anaeróbia.



**Figura A1.2.** Dimensões do gasômetro de biogás.



**Figura A1.3.** Dimensões das entradas e das saídas do reator.

## Apêndice 2 – Determinação da produção de biogás a partir dos VSS removidos

A quantidade de carbono removido, a partir dos VSS, pode ser obtida considerando a proporção 1g C = 1,7g VS (Kiehl, 1985), a partir da Eq. (A2.1).

$$C_{removido} = \frac{VSS_{iniciais} - VSS_{finais}}{1,7} \quad (A2.1)$$

Supondo que o carbono removido é transformado em CH<sub>4</sub> e em CO<sub>2</sub>, e que a percentagem volumétrica do CH<sub>4</sub> é cerca do 60%, a sua massa teórica produzida pode calcular-se de acordo com a Eq. (A2.2):

$$CH_4 \text{ teórico (g)} = \frac{C_{removido} \cdot 16g}{12g} \cdot \frac{0,6 \cdot 16}{0,4 \cdot 44} \quad (A2.2)$$

Para estimar o CH<sub>4</sub> em unidades de volume, pode utilizar-se a equação dos gases ideais, admitindo que 1 g de CH<sub>4</sub> equivale a 1,4 L em condições PTN (1 atm e 0° C). Deste modo o volume de CH<sub>4</sub> produzido pode ser calculado de acordo com a Eq (A2.3).

$$CH_4 \text{ teórico (L)} = CH_4 \text{ teórico (g)} \cdot 1,4 \text{ (g/L)} \quad (A2.3)$$

A Tabela A2.1 mostra os resultados obtidos a partir dos dados experimentais dos VSS iniciais e finais do ensaio E.2:

**Tabela A2.1.** Estimativa do CH<sub>4</sub> teórico produzido

Ensaio	VSS iniciais (g/L)	VSS finais (g/L)	VSS iniciais (g)	VSS finais (g)	VSS removidos (g)	TC removido (g)	CH <sub>4</sub> mássico (g)	CH <sub>4</sub> volumétrico (L)
E.2-1	17,0	13,7	51	41,2	9,80	5,80	4,22	5,90
E.2-2	16,3	14,9	49	44,6	4,30	2,50	1,82	2,50
E.2-3	22,9	14,9	69	44,6	24,1	14,0	10,2	14,3
E.2-4	21,4	20,5	64	61,4	2,60	1,60	1,16	1,62
E.2-5	33,3	28,5	100	85,5	14,5	8,50	6,18	8,65

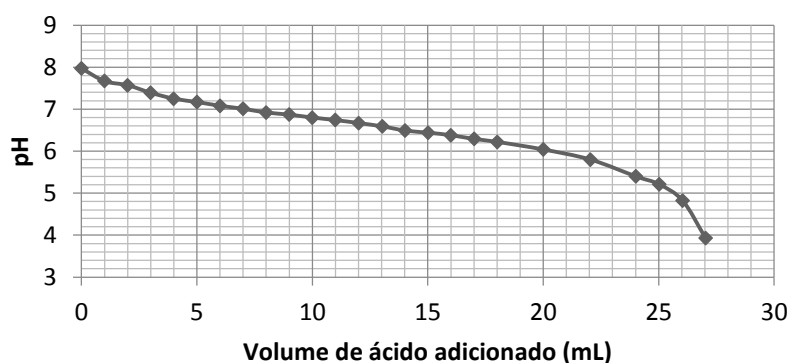
A massa de VSS foi calculada sabendo que o volume efetivo do reator era de 3 L.



### Apêndice 3 – Avaliação do método de titulação para determinação de VFA

De modo a avaliar o método de titulação para calcular os VFA, utilizou-se uma amostra de sobrenadante do reator para determinar os VFA mediante o método de titulação e mediante equipamento de destilação *UDK Distillation Unit VELP SCIENTIFICA*. Nesta secção, explicam-se os resultados obtidos por ambos métodos.

- i. Método de titulação de 3 pontos de pH. Titulou-se um volume de 5 mL de amostra com 0,02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ao mesmo tempo que o valor do pH era registado. Os resultados variação do pH apresentam-se na Figura A3.1:



**Figura A3.1.** Titulação da amostra de sobrenadante para avaliar o método utilizado.

Como pode observar-se na Figura A3.1, os valores do volume de ácido adicionado para atingir pH 5,75 e 4,3 são 22,2 e 25,15 mL, respetivamente. A Eq. (A3.1) permite determinar a concentração de VFA:

$$\text{VFA (mg/L)} = \frac{(V_{\text{ácido}_{4,3}} - V_{\text{ácido}_{5,75}}) \cdot N_{\text{ácido}} \cdot 50 \cdot 1000}{V_{\text{extrato}}} \quad (\text{A3.1})$$

Substituindo os parâmetros pelos valores correspondentes, pode obter-se o resultado da concentração dos VFA:

$$\text{VFA (mg/L)} = \frac{(25,15 - 22,2) \cdot 0,02 \cdot 50 \cdot 1000}{5} = 590 \text{ mg/L} \quad (\text{A3.2})$$

- ii. Método de destilação e titulação. Centrifugaram-se 150 mL de amostra e o líquido resultante foi filtrado. Deste extracto, destilaram-se 100 mL como se indica na secção de materiais e métodos (Capítulo 4). Posteriormente 100 mL de condensado foi titulado com 0,04 N NaOH. Para o padrão utilizou-se uma solução de 2000 mg/L de ácido acético glacial.

A partir da Eq. (A3.3) calcula-se a composição de VFA a partir do volume de NaOH adicionado na titulação:

$$VFA \text{ (mg/L)} = \frac{V_{\text{base}} \cdot N_{\text{base}} \cdot 6005 \cdot 1000}{V_{\text{extrato}} \cdot F} \quad (\text{A3.3})$$

onde F é calculado a partir da Eq. (A3.4):

$$F = \frac{V_{\text{base}} \cdot 100}{V_{\text{teórico de base}}} \quad (\text{A3.4})$$

Na Tabela A3.1 apresentam-se os resultados do volume adicionado durante a titulação dos diferentes tipos de amostras, e as concentrações de VFA resultantes.

**Tabela A3.1.** Resultados da concentração de VFA mediante o método de destilação e titulação.

Amostra	V <sub>NaOH</sub> adicionado (mL)	V <sub>NaOH</sub> adicionado menos o V <sub>branco</sub> (mL)	VFA (mg/L)
Branco 1	0,1	0	0
Branco 2	0,1	0	0
Padrão 1	76	75,9	2073
Padrão 2	73	72,9	1991
Extrato 1	26,9	26,8	732
Extrato 2	27,6	27,5	751

O valor médio da composição dos VFA dos dois padrões é de 2032 mg/L, muito próximo ao esperado (2000 mg/L). Por outro lado, o valor médio dos extratos é de 741,5 mg/L.

### **Resultados obtidos dos métodos:**

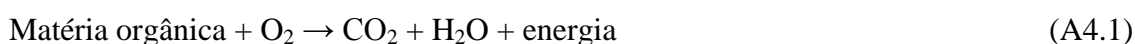
O erro na determinação dos VFA mediante o método de titulação de 3 pontos de pH, calcula-se a partir da Eq. (A3.5):

$$Erro_{VFA} = \frac{VFA_{\text{titulação}}}{VFA_{\text{destilação e titulação}}} = \frac{741-590 \text{ mg/L}}{741 \text{ mg/L}} * 100 = 20\% \quad (\text{A3.5})$$

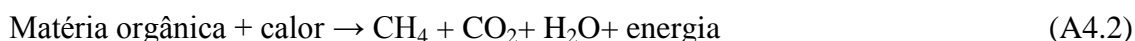
O valor do erro relativo pelo método de titulação de 3 pontos de pH foi de 20 %. Ainda assim, considerou-se que este método pode ser válido para estimar o conteúdo de VFA nas amostras de digestão de resíduos no processo de AD.

## Apêndice 4 – Estimativa da produção de metano a partir da COD removida

Segundo Hamilton (2000), o COD pode ser utilizado para determinar o potencial energético da matéria orgânica. De facto, a COD mede o oxigénio requerido para converter a matéria orgânica em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (reação A4.1).



A digestão anaeróbia ocorre na ausência de O<sub>2</sub>:



Dado que o CH<sub>4</sub> é inflamável, pode ser relacionado com um valor de COD, a partir da Eq. (A4.3).



Assim, 1 mol de CH<sub>4</sub> (16 g) corresponde a 2 moles de O<sub>2</sub> (64 g), pelo que cada grama de CH<sub>4</sub> representa 4 g de COD (64g/16g=4g). Assim, cada grama de matéria orgânica removida corresponde a 0,25 g de CH<sub>4</sub>. Considerando condições standard de 1 atm e 0° C, 0,25 g de CH<sub>4</sub> ocupam um volume de 0,345 m<sup>3</sup>, pelo que:

1 kg de COD removido  $\approx$  0,345 m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> produzido

**Tabela A4.1.** Estimação do metano produzido a partir do sCOD removido.

Ensaio	COD <sub>max.</sub> (mgO <sub>2</sub> / L)	COD <sub>final</sub> (mgO <sub>2</sub> / L)	COD removida (mg/ L)	COD removida (mg)	CH <sub>4</sub> teórico (L)	CH <sub>4</sub> experimental (L)
E.2-1	1755	1540	215	645	0,22	2,4
E.2-2	1680	1295	385	1155	0,39	5,3
E.2-3	1610	1370	240	720	0,25	6,5
E.2-4	1780	1450	330	990	0,34	6,0
E.2-5	1650	1520	130	390	0,13	5,2