



Mariana Pinheiro Pires

# Análise da eficiência do processo de digestão anaeróbia de lamas da ETAR municipal do Choupal

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e Doutor Mário Pina Barreto apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Mariana Pinheiro Pires

# Análise da eficiência do processo de digestão anaeróbia de lamas da ETAR municipal do Choupal

Dissertação de mestrado na área científica de Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Supervisores:**

Prof. Dr.<sup>a</sup> Margarida Maria João de Quina  
Dr. Mário Pina Barreto

**Instituições:**

Departamento de Engenharia Química  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Universidade de Coimbra

Rua Sílvio Lima, Pólo II  
3030-790 Coimbra  
Portugal

Coimbra  
2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA





Esta dissertação resultou de um estágio curricular realizado na ETAR do Choupal de Coimbra, durante um período de seis meses. A autora agradece às Águas do Mondego S.A. toda a disponibilidade prestada durante a sua concretização.



*"Para vencer, material ou imaterialmente, três coisas definíveis são precisas: saber trabalhar, aproveitar oportunidades, e criar relações. O resto pertence ao elemento indefinível, mas real, a que, à falta de melhor nome, se chama sorte."*

**Fernando Pessoa**



## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Doutora Margarida Maria João de Quina, obrigada pela partilha de conhecimentos e inúmeras dúvidas esclarecidas, sem os quais não seria possível realizar este trabalho.

Às Águas do Mondego S.A, em particular ao Doutor Mário Pina Barreto, agradeço pela oportunidade de realizar a dissertação de mestrado em contexto empresarial, pelo apoio prestado e pelas condições necessárias proporcionadas. Ao Eng. Roberto pela disponibilidade em esclarecer diversas dúvidas e questões técnicas.

Quero ainda deixar um agradecimento particular às minhas amigas de curso que me acompanharam ao longo do meu percurso, em especial à Cristina Bento e Guida Carvalho, obrigada pelo companheirismo e pela paciência demonstrada.

À Carmo Correia, Filipa Teixeira e Mónica Sousa, minhas amigas, por todas as palavras de carinho.

Agradeço ao Dani Alves pelo companheirismo, muita paciência, pela transmissão de confiança e força em todos os momentos.

Por fim, agradeço a toda a minha família, por estarem sempre comigo, à minha mãe, ao meu pai, aos meus irmãos e sobrinhos por acreditarem em mim e me apoiarem constantemente.



## RESUMO

O presente estudo tem como principal objetivo analisar a eficiência do processo de digestão anaeróbia (AD) da ETAR municipal do Choupal, em Coimbra.

Inicialmente, procedeu-se à caracterização físico-química e biológica das lamas, em relação às quais foram determinados diversos parâmetros, nomeadamente os sólidos totais, sólidos voláteis, pH, carência química de oxigénio, carbono orgânico total e fitotoxicidade. Neste âmbito, foram ainda avaliados compostos que podem causar instabilidade na metanogénese, designadamente o  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ , VFA e TA, bem como parâmetros de controlo como a temperatura, OLR e tempo de residência.

De um modo geral, a caracterização físico-química às lamas conduziu a valores próximos dos reportados na literatura. Contudo, os testes de GI mostraram que as lamas antes e durante a AD apresentam elevada fitotoxicidade, contrariamente às lamas estabilizadas. A razão VFA/TA indicia valores próximos da instabilidade, pelo facto da alcalinidade ser mais baixa do que o recomendável. Globalmente, o digestor primário contribui em  $70\pm 8,3\%$  na conversão de sólidos voláteis e o secundário com apenas  $8\pm 4\%$ .

O biogás produzido no período de Outubro de 2014 a Maio de 2015 contém em média cerca de  $64,9\pm 0,7\%$  de  $\text{CH}_4$  e  $971\pm 100$  ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , que são valores típicos em ETAR municipal. Contudo, como é excedido o limite em  $\text{H}_2\text{S}$  para aproveitamento energético, é utilizado um método limpeza, o qual evidenciou uma eficiência reduzida (6%). O rendimento de biogás foi  $0,28 \text{ Nm}^3/\text{kg VS}$ . O aproveitamento do biogás na ETAR permitiu produzir até 37% de energia elétrica total consumida, mas em períodos de maior instabilidade a produção foi de apenas 20%. A análise da evolução do processo de AD sugere uma redução na composição em  $\text{CH}_4$  e um aumento em  $\text{H}_2\text{S}$  nos últimos 3 anos, sendo que em relação à operação com os dois digestores em série não se observaram diferenças.

Em suma, o estudo desenvolvido permite concluir que é importante estabelecer um maior controlo sobre os principais parâmetros do processo (temperatura, OLR e SRT) de modo a ter uma produção estável de biogás. No regime atual de operação, era importante aumentar a temperatura no digestor primário, e deixar de aquecer o digestor secundário que está a operar como um sedimentador. O atual de operação não tem permitido um aumento da produção de biogás, sendo importante proceder a alterações de regime operativo (e.g. recirculação da biomassa, regime TPAD ou regime de duas fases) para melhorar o desempenho da AD.

**Palavras-chave:** Digestão anaeróbia, lamas de ETAR, biogás, performance do processo.



## ABSTRACT

The main goal of this work is to analyse the efficiency of anaerobic digestion (AD) process in the municipal wastewater plant of Choupal, in Coimbra.

For evaluating the performance of the process, parameters such as total solids, volatile solids, chemical oxygen demand, total organic carbon and fitotoxicity were determined. In addition, compounds that can induce instability on methanogenesis, particularly,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ , VFA, TA and ratio VFA/TA, as well, control parameters like temperature, OLR, residence time were assessed.

In general, the physico-chemical characterization of sludges revealed similar values to the literature. However, the germination tests showed that sludge after and during AD present very high fitotoxicity, in contrast with stabilized sludge. The ratio VFA/TA indicates values near to instability, due to alkalinity is lower than recommended. Globally, the primary digester contributes to  $70\pm 8,3\%$  of volatile solids conversion, while the second digester only converts  $8\pm 4\%$ .

In general, the biogas produced has about 65%  $\text{CH}_4$  and 971 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ , which are typical values to municipal wastewater plants. The current cleaning method revealed low efficiency, since only 6% of  $\text{H}_2\text{S}$  was removed. The mean biogas yield was  $0,28 \text{ m}^3/\text{kg VS}$ . The recovered biogas may produce about 37% of the total consumed electric energy, but sometimes the production was as low as 20%.

In last three years, the evaluation analysis of AD process suggests a slightly reduction in  $\text{CH}_4$  composition and an increase in  $\text{H}_2\text{S}$ .

To summarize, this study showed that some parameters should be controlled in a more effective way (e.g. temperature, OLR and SRT) in order to have a stable production of biogas. In the current operation regime, would be important to increase the primary digester temperature and stop to heat the second digester which is now operating as sedimenter. In fact, the current operating regime does not allow an increase in biogas production. So, changes such as biomass recirculation, TPAD regime or two phases regime, would be essential.

**Keywords:** Anaerobic digestion, wastewater sludge, biogas, process performance.



# ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>vii</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>xvi</b>
<b>LISTA DE ACRÓNIMOS .....</b>	<b>xvii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1.    Âmbito e motivação .....	1
1.2.    Objetivos do trabalho .....	2
1.3.    Organização do trabalho.....	2
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>5</b>
2.1.    Características gerais do processo de digestão anaeróbia .....	5
2.2.    Fases envolvidas na AD .....	6
2.3.    Variáveis do processo.....	8
2.4.    Produção de biogás.....	14
2.5.    As lamas de ETAR como substrato para a digestão anaeróbia .....	16
2.5.1. Destino das lamas de digestão.....	16
2.5.2. Legislação aplicável .....	17
<b>3. ETAR DO CHOUPAL.....</b>	<b>19</b>
3.1.    Descrição do processo da ETAR.....	19
3.2.    Digestão anaeróbia na valorização energética das lamas mistas .....	21
3.2.1. Descrição do processo de digestão .....	21
3.2.2. Tratamento do biogás .....	22
<b>4. ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>25</b>
4.1.    Processos de digestão anaeróbia.....	25
4.2.    Processos de pré-tratamento.....	26
4.3.    Biogás.....	27
<b>5. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>29</b>
5.1.    Amostragem .....	29
5.2.    Humidade .....	30
5.3.    Sólidos voláteis .....	30
5.4.    Massa volúmica.....	31
5.5.    Ácidos gordos voláteis e alcalinidade .....	31
5.6.    pH.....	32
5.7.    Fitotoxicidade.....	33
5.8.    Carência química de oxigénio em sólidos .....	34
5.9.    Carência química de oxigénio em líquidos .....	34
5.10.    Carbono orgânico total .....	34
5.11.    Composição do biogás .....	35

5.12.	Determinação de concentrações com recurso a Kits .....	35
<b>6.</b>	<b>ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....</b>	<b>37</b>
6.1.	Caracterização das lamas.....	37
6.2.	Análise das variáveis do processo .....	43
6.3.	Biogás produzido.....	55
6.3.1.	Caracterização experimental .....	55
6.3.2.	Avaliação teórica da produção específica de metano.....	57
6.3.3.	Eficiência do tratamento do biogás .....	58
6.3.4.	Aproveitamento energético do biogás na ETAR.....	59
6.4.	Análise da evolução do processo de digestão da ETAR do Choupal.....	60
6.5.	Sugestões para otimização do processo.....	62
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS .....</b>	<b>67</b>
<b>8.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>71</b>
	<b>ANEXO A. Balanços mássicos ao processo de digestão.....</b>	<b>77</b>
	<b>ANEXO B. Estimativa de parâmetros.....</b>	<b>82</b>
	<b>ANEXO C. Características dos digestores .....</b>	<b>83</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1-</b> Produção primária de biogás, em ktoe, na UE no ano de 2013 (EurObserv'ER, 2014). .....	5
<b>Figura 2. 2-</b> Fases envolvidas na AD (adaptado de Batstone <i>et al.</i> , 2000).....	7
<b>Figura 2. 3-</b> Sistema de alta carga em um estágio (adaptado de Turovskiy <i>et al.</i> , 2006).....	11
<b>Figura 2. 4-</b> Sistema de dois estágios com sedimentação(adaptado de Turovskiy <i>et al.</i> , 2006). .....	12
<b>Figura 2. 5-</b> Sistema de dois estágios com recirculação da biomassa (adaptado de Turovskiy <i>et al.</i> , 2006). .....	13
<b>Figura 2. 6-</b> Sistema de dois estágios de alta carga (adaptado de Turovskiy <i>et al.</i> , 2006).....	13
<b>Figura 3. 1-</b> Vista aérea da ETAR do Choupal (adaptado de Águas de Portugal). .....	19
<b>Figura 3. 2-</b> Circuito da fase líquida, sólida e gasosa na ETAR.....	20
<b>Figura 3. 3-</b> Processo em dois estágios de digestão anaeróbia do Choupal. ....	21
<b>Figura 3. 4-</b> Processos de limpeza, antes de armazenamento e utilização. ....	23
<b>Figura 5. 1-</b> Locais de amostragem (lamas). .....	29
<b>Figura 5. 2-</b> (a) Agitador; (b) Termo reator; (c) Fotómetro; .....	35
<b>Figura 6.1-</b> a) extrato antes do período de incubação, b) extrato após o período de incubação onde as sementes germinaram , c) extrato após o período de incubação onde não ocorreu germinação .....	40
<b>Figura 6. 2-</b> Resultados dos índices de germinação das lamas.....	40
<b>Figura 6. 3-</b> Variabilidade de TS(%), VS(%) e pH em D1 (a),(b),(c) e em D2 (d), (e), (f). .....	44
<b>Figura 6. 4-</b> Resultados dos balanços mássicos médios às correntes do processo de AD.....	45
<b>Figura 6. 5-</b> Perfis dos parâmetros a) OLR e, b) STR, no período de estudo em estado estacionário. ....	46
<b>Figura 6. 6-</b> Perfis temporais da temperatura entre o período de Março a Maio.....	48
<b>Figura 6. 7-</b> Resultados de VFA, TA e pH (a) D1; (b) D2; e (c) rácio VFA/TA em D1 e D2.....	49
<b>Figura 6. 8-</b> Resultados da análise ao pH e razão VFA/TA para ambos os digestores. ....	50
<b>Figura 6. 9-</b> Relação entre os sólidos voláteis consumidos (VS <sub>X</sub> ) e OLR. a) Digestor 1; b) Digestor 2. ....	51
<b>Figura 6. 10-</b> Relação do biogás produzido no digestor primário (D1) com (a) OLR e (b) temperatura. ....	53
<b>Figura 6. 11-</b> Composição de CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> S na ETAR do Choupal entre o período de 2012 a 2013. ....	60
<b>Figura A.1-</b> Fronteiras do sistema de digestão anaeróbia. ....	77

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2. 1-</b> Compostos e respectivas concentrações inibitórias no processo AD (Deublein <i>et al.</i> , 2008). .....	9
<b>Tabela 2. 2-</b> Rendimento de diferentes substratos em biogás (adaptado de Deublein <i>et al.</i> , 2008). ....	11
<b>Tabela 2. 3-</b> Capacidade calorífica do biogás e outros combustíveis (adaptado de Abbasi <i>et al.</i> , 2012). .....	14
<b>Tabela 2. 4-</b> Limite máximo de concentrações de metais pesados.....	17
<b>Tabela 3. 1-</b> Filtros utilizados na remoção de impurezas presentes no biogás. ....	23
<b>Tabela 4.1-</b> Condições operatórias do processo de digestão em um e dois estágios utilizados industrialmente.....	25
<b>Tabela 4.2-</b> Tratamentos utilizados na AD e eficiências obtidas em processos mesofílicos.....	26
<b>Tabela 4. 3-</b> Processos de remoção de impurezas presentes no biogás. ....	28
<b>Tabela 5. 1-</b> Análises ao sobrenadante das lamas com recurso a Kits.....	35
<b>Tabela 6. 1-</b> Caracterização física e química das lamas. ....	37
<b>Tabela 6. 2-</b> Quantificação dos níveis de fitotoxicidade (adaptado de Trautmann e Krasny, 1997). ...	40
<b>Tabela 6. 3-</b> Compostos presentes nas lamas em estudo e valores recomendados para uma operação AD estável, ( $x \pm SD$ ).....	41
<b>Tabela 6. 4-</b> Variáveis de desempenho do processo de AD para sistema mesofílico e contínuo .....	47
<b>Tabela 6. 5-</b> Biogás estimado pelos balanços mássicos e biogás observado na ETAR.....	55
<b>Tabela 6. 6-</b> Caracterização do biogás produzido na ETAR do Choupal.....	56
<b>Tabela 6. 7-</b> Resultados dos métodos estequiométricos na previsão de BMP.....	58
<b>Tabela 6. 8-</b> Eficiência de remoção do filtro de limalha. ....	58
<b>Tabela 6. 9-</b> Consumo de biogás, energia elétrica e térmica na ETAR durante um mês. ....	59
<b>Tabela 6. 10-</b> Comparação de diversos parâmetros observados na ETAR do Choupal entre o período de 2007-2008 e de Março a Maio de 2015.....	61
<b>Tabela 6. 11-</b> Parâmetros de controlo para operação em regime de duas fases.....	65
<b>Tabela 6. 12-</b> Parâmetros de controlo para operação em regime TPAD. ....	66
<b>Tabela B. 1-</b> Resultados da produção específica de biogás na ETAR.....	82
<b>Tabela C. 1-</b> Características operatórias e de dimensionamento dos digestores .....	83

## LISTA DE ACRÓNIMOS

- AD - *Anaerobic digestion* (digestão anaeróbia)
- BMP- *Biochemical methane potential* (potencial bioquímico de biometano)
- CF - Combustíveis fósseis
- COD<sub>LP</sub> - *Chemical oxygen demand of liquid phase* (carência química de oxigénio da fase líquida)
- COD<sub>SP</sub> - *Chemical oxygen demand of solid phase* (carência química de oxigénio da fase sólida)
- D1- Digestor primário
- D2- Digestor secundário
- DL- Lamas de depuração
- EC - *European Commission* (Comissão Europeia)
- ETAR - Estação de tratamento de águas residuais
- LP - *Liquid phase* (fase líquida do digestor)
- GHG - *Greenhouse gases* (gases de efeito de estufa)
- GI - *Germination index* (índice de germinação)
- HRT - *Hdraulic retention time* (tempo de retenção hidráulico)
- IS - *Inorganic solids* (sólidos inorgânicos)
- LD - Lamas de depuração
- LD1T- Lamas do topo do digestor primário (D1)
- LD1S- Lamas da saída do digestor primário (D1)
- LD2C- Lamas do topo do digestor secundário (D2)
- LD2S- Lamas da saída do digestor secundário (D2)
- LE - Lamas estabilizadas
- LF - *Liquid phase* (fase líquida)
- LM - Lamas mistas
- L/S - Razão líquido/sólido
- VFA - *Volatile fatty acids* (ácidos gordos voláteis)
- OLR - *Organic loading rate* (taxa de carga orgânica)
- SBP- *Specific biogas production* (produção específica de biogás)
- BMP - *Biomethane production* (produção específica de biometano)
- RSU - Resíduos sólidos urbanos
- SRT - *Solids retention time* (tempo de retenção de sólidos)
- SP - *Solid phase* (fase sólida)
- TA - *Total alkalinity* (alcalinidade total)

TS - *Total solids* (sólidos totais)

TOC - *Total organic carbon* (carbono orgânico total)

TN - *Total nitrogen* (azoto total)

TPAD - *Temperature phased anaerobic digestion* (variação da temperatura no processo de digestão anaeróbia)

VS - *Volatile solids* (sólidos voláteis)

VS<sub>O</sub> - *Volatile solids added* (sólidos voláteis adicionados)

VS<sub>X</sub> - *Volatile solids consumed* (sólidos voláteis convertidos)

X - Conversão





# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Âmbito e motivação

Um dos maiores desafios do século XXI tem sido priorizar a utilização de energias renováveis, de modo a minimizar a dependência existente na utilização dos combustíveis fósseis (CF). Esta necessidade provém do seu elevado e variável custo, bem como, do aumento significativo na emissão de gases poluentes e de efeito de estufa para a atmosfera (GHG), estando na base das alterações climáticas observadas. Apesar de atualmente existirem processos eficientes, o consumo energético continua a ser elevado e com tendência para aumentar, tornando-se assim imperativo recorrer a fontes de energia com menor impacto ambiental (Deublein *et al.*, 2008).

Neste sentido, a União Europeia tem vindo a propor medidas de mitigação para todos os Estados membros, incentivando o uso das energias renováveis. O Protocolo de Quioto, 1997, constituiu o primeiro conjunto de medidas para redução dos GHG. A Diretiva 2009/28/CE é a mais recente, que estabelece um conjunto de medidas para todos os estados membros até 2020, referindo que 20% da energia consumida deve ser proveniente de energias renováveis, bem como, 10% da utilizada em transportes (Ferreira *et al.*, 2012).

De entre as energias renováveis uma das que mais se tem destacado nos últimos anos é o aproveitamento da biomassa, visto que permite a recuperação do seu conteúdo energético na forma de biogás (Deublein *et al.*, 2008). Este biocombustível resulta do processo de digestão anaeróbia (AD), que decorre da degradação da matéria orgânica na ausência de oxigénio (Abbasi *et al.*, 2012).

Muitos países Europeus, nomeadamente a Alemanha, têm investido largamente nesta tecnologia com o objetivo de otimizar a produção de biogás. Com isto, além de suprimir as necessidades energéticas dos locais de tratamento de resíduos, tem ainda conseguido injetar biometano na rede de gás natural. A vantagem da Alemanha face a outros países como Portugal, é que o seu governo garante mais facilmente fundos de investimento às empresas. Deste modo, permite ao país alcançar uma elevada sustentabilidade, tanto a nível ambiental como a nível económico e social (Ferreira *et al.*, 2012).

Assim, apesar das dificuldades económicas atuais de Portugal, e mesmo neste momento não sendo possível grandes investimentos nesta tecnologia, é necessário continuar

## 1. INTRODUÇÃO

otimizar os processos de AD, de forma a promover autossuficiência a nível energético e contribuir positivamente para a rentabilidade económica das empresas gestoras.

O presente trabalho surge neste âmbito, estando relacionado com um processo de AD implementado na ETAR municipal do Choupal de forma a contribuir na sua melhoria. A AD pode desempenhar um papel importante em estações de tratamento de águas residuais (ETAR), dado que além do aproveitamento energético do biogás, auxilia na gestão das lamas obtidas no tratamento secundário, ao permitir a eliminação dos microrganismos patogénicos e assim a sua valorização na agricultura. O processo tem vindo a ser melhorado, designadamente alterando o regime de operação de um para um regime de dois estágios. Certamente que estas alterações terão aspetos negativos e positivos que têm de ser adequadamente avaliados.

### **1.2. Objetivos do trabalho**

O objetivo deste trabalho centra-se na análise da eficiência de produção de biogás por digestão anaeróbia de lamas biológicas formadas na ETAR municipal do Choupal, em Coimbra. Para esse fim, as lamas biológicas serão sujeitas a uma caracterização ao nível de diversas propriedades físico-químicas e biológicas, sendo ainda avaliados os principais parâmetros de controlo do processo. Adicionalmente, será realizada a caracterização do biogás, ao nível da sua composição e rendimento no processo, bem como avaliada a eficiência de remoção de compostos indesejáveis e o seu aproveitamento energético na ETAR. Por último, será efetuada uma análise da evolução do processo de AD, sendo ainda elaborado um conjunto de sugestões que permitam aumentar a performance do processo industrial.

### **1.3. Organização do trabalho**

O trabalho encontra-se dividido em 6 capítulos. No primeiro é apresentado o âmbito e definidos os objetivos do trabalho. No segundo capítulo são referidos alguns dos aspetos relevantes do processo de AD, potencial e forma de aproveitamento das lamas de ETAR, métodos para estimar o potencial em metano e modos de operação dos digestores anaeróbios. No terceiro capítulo é apresentado o processo da ETAR do Choupal, nomeadamente o modo de funcionamento dos digestores, condições operatórias e características gerais. No quarto capítulo é abordado o estado da arte, onde são referidas quais as práticas utilizadas no

processo de AD à escala industrial, bem como o destino do biogás e métodos utilizados na sua purificação. No quinto capítulo são apresentados os materiais e métodos. Em particular, são identificados os locais de recolha das amostras e ainda os métodos experimentais utilizados para a avaliação dos diferentes parâmetros. No sexto capítulo são analisados os resultados obtidos, nas diversas vertentes do trabalho. Por fim, no capítulo seis são mencionadas as principais conclusões do trabalho e propostas para trabalho futuro.



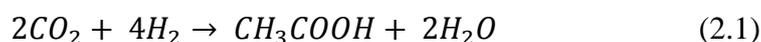


A Figura 2.1 permite identificar a contribuição da produção de biogás dos aterros sanitários, unidades de tratamentos de resíduos urbanos e unidades de co-digestão, na União Europeia (UE), bem como a energia produzida a partir do biogás (expressa em ktoe; 1 kW.h =  $8,6 \times 10^{-8}$  ktoe). Na prática, constata-se que a Alemanha é o país que tem maior produção de biogás (6716,8 ktoe ou  $781 \times 10^8$  kw.h), o qual é maioritariamente produzido em unidades de co-digestão. Outros países que se destacam são a França e Itália. Portugal tem uma produção de 65,3 ktoe ( $7,6 \times 10^8$  kw.h), que se deve maioritariamente à produção em aterros sanitários.

## 2.2. Fases envolvidas na AD

O processo de AD resulta da ação de diferentes microrganismos que globalmente são capazes de converter matéria orgânica em quatro fases sequenciais e distintas, tal como se resume na Figura 2.2.

1. Hidrólise: compostos orgânicos complexos, como lípidos, proteínas, ácidos nucleicos e polissacarídeos são hidrolisados por ação de enzimas extracelulares (hidrolases) que os convertem em compostos mais simples, tais como, aminoácidos (AA), monossacarídeos (MS), ácidos gordos de cadeia longa (LCFA) capazes de atravessar a membrana celular dos microrganismos, para serem convertidos. No entanto, o tempo de decomposição destas macromoléculas é variável, no caso dos polissacarídeos, a hidrólise pode ocorrer em poucas horas, para as proteínas e lípidos, são necessários alguns dias. A lignocelulose e lignina são compostos muito difíceis de decompor pelas bactérias, sendo a sua hidrólise muito lenta, pelo que o tempo de permanência não é suficiente para a sua decomposição. Em geral, a hidrólise pode ser considerada como uma das etapas limitantes da AD (Deublein *et al.*, 2008).
2. Acidogénese: etapa mediada pelas bactérias acidogénicas, responsáveis por utilizar compostos orgânicos produzidos na hidrólise para produzir cadeias pequenas de ácidos orgânicos (C1-C5), tais como, ácido acético, ácido propiónico ( $HP_r$ ), ácido butírico ( $HB_u$ ), ácido valérico ( $HV_a$ ), bem como, álcoois, hidrogénio e dióxido de carbono.
3. Acetogénese: os substratos produzidos na acidogénese são utilizados para produzir ácido acético, dióxido de carbono, hidrogénio. Na Eq.(2.1) indica-se a conversão de dióxido de carbono e hidrogénio a ácido acético e água.



Estas bactérias (homoacetogénicas) produzem ainda  $H_2$ , composto importante à sobrevivência das bactérias metanogénicas. No entanto, as bactérias acetogénicas para terem um ambiente adequado à sua sobrevivência, necessitam que a pressão parcial de hidrogénio reduzida ( $p_{H_2}$ ), o que é possível com o consumo deste substrato pelas metanogénias. Estas bactérias vivem assim em simbiose, mantendo uma relação de consumo e produção de alimento equilibrada entre si. Nesta fase, observa-se ainda a redução dos sulfatos a  $H_2S$ .

4. Metanogénese: considerada a etapa mais limitante do processo, onde bactérias específicas convertem principalmente ácido acético, hidrogénio e dióxido de carbono em metano. A conversão destes compostos é realizada por grupos diferentes de metanogénicas, as hidrogenotróficas (Eq. 2.2), acetoclásticas (Eq. 2.3), e metilotróficas (Eq. 2.4).



A via mais comum de produção de metano é a partir do ácido acético (Eq. 2.2), sendo que a partir de metanol e hidrogénio é a menos observada (Eq. 2.3).

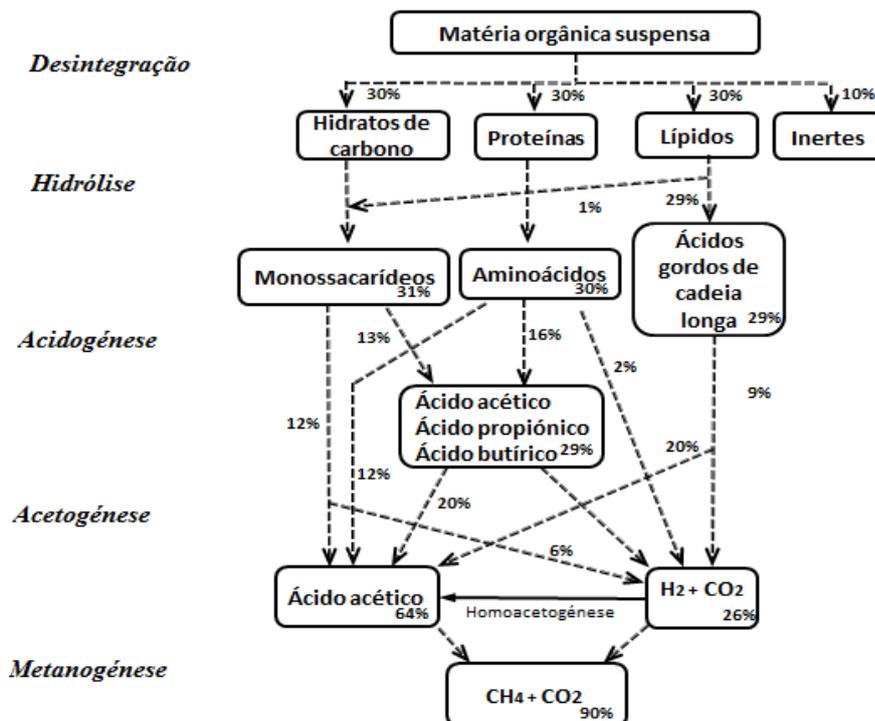


Figura 2. 2- Fases envolvidas na AD (adaptado de Batstone *et al.*, 2002).

### 2.3. Variáveis do processo

A digestão anaeróbia é um processo biológico complexo e sensível a alterações, tornando-o por vezes difícil de controlar. Desta forma, muitos são os fatores que afetam a sua performance e estabilidade:

- **Temperatura**

Os processos de AD podem classificar-se de acordo com a gama de temperaturas de operação, que pode operar na gama psicrófila (5 -15°C), mesófila (25-40°C) e termófila (50-70°C) (Appels *et al.*, 2008a). Este parâmetro permite diminuir o tempo de permanência no reator, por aceleração das reações biológicas, além de que temperaturas na gama ótima oferecem maior resistência dos microrganismos a compostos tóxicos (Souza, 1984).

- **pH, alcalinidade total e ácidos gordos voláteis**

O pH adotado deve ser ajustado de acordo com as bactérias envolvidas, ou as reações que se pretendem promover no processo. Assim, para as bactérias hidrolíticas e acidogénicas, o pH ótimo encontra-se entre 5,2 e 6,3, apesar de tolerarem gamas de pH entre 4 e 8,5, mas a sua produtividade é diminuída nestas condições. No caso das bactérias acetogénicas e metanogénicas o pH ótimo é de 6,5 a 7,2, tolerando um pH entre 6,5 e 8.

A diminuição do pH no digestor é o reflexo da acumulação de ácidos gordos voláteis (VFA), que induzem instabilidade no sistema, inibindo a atividade metanogénica. No entanto, um sistema com uma capacidade tampão adequada, ou seja, com uma alcalinidade (TA) significativa permite a neutralização destes ácidos e mantém o pH do sistema constante, contribuindo para a sua estabilidade. Assim, geralmente é estabelecida uma razão VFA/TA específica para classificar o sistema quanto à sua estabilidade: entre 0,1 a 0,2, o sistema encontra-se estável, pelo que acima de 0,4 o sistema torna-se instável (Korres *et al.*, 2013).

- **Nutrientes**

Os microrganismos são os promotores do processo de AD, sendo que para a sua sobrevivência são necessários nutrientes e vitaminas específicas. Por esta razão, para haver uma produção ótima de biogás, é necessário manter a disponibilidade dos substratos sempre a níveis ótimos. O carbono e o nitrogénio são elementos fundamentais, que por vezes são relacionados através da razão C/N. O nitrogénio induz a produção de enzimas necessárias ao

processo, que permite a degradação do carbono. No caso da razão C/N ser muito elevada (baixa concentração de N), ocorre uma diminuição do rendimento metabólico no processo. Por sua vez, concentrações muito elevadas de azoto conduzem à formação de amónia que também reduz a atividade dos microrganismos, nomeadamente dos metanogénicos. A razão ótima C/N deve encontrar-se entre 20 e 30 (Abbasi *et al.*, 2012).

Nutrientes tais como fósforo, enxofre, bem como, cobalto, níquel, selénio, ferro e magnésio são essenciais para o bom funcionamento dos processos metabólicos (Deublein *et al.*, 2008).

- **Compostos inibidores**

A presença de determinados compostos pode conduzir à inibição das fases da AD, nomeadamente da metanogenese. As bactérias metanogénicas são as mais suscetíveis à presença de determinados compostos, apesar de alguns serem produzidos durante os processos metabólicos. Na Figura 2.1 são indicados os compostos que mais interferem com a estabilidade do processo anaeróbio.

**Tabela 2. 1-**Compostos e respetivas concentrações inibitórias no processo AD (Deublein *et al.*, 2008).

Composto	Concentração inibidora (mg/L)	Observações
Ácido sulfídrico (H <sub>2</sub> S)	>50	Quanto menor o pH maior o efeito inibitório.
Ácidos gordos voláteis (VFA)	>1000 <sup>(1)</sup>	A acumulação destes compostos no sistema reduz o pH, que inibe a atividade metanogénica.
Metais pesados	Cu > 50 Zn > 150 Cr > 100	A dissolução destes metais promove o efeito inibitório da atividade das bactérias metanogénicas.
Amónio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	1500-10 000	Quanto maior o pH maior o efeito inibitório.
Oxigénio (O <sub>2</sub> )	>0,1	Coloca em risco as bactérias metanogénicas.
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	>50	Inibe a metanogénese.

(1) equivalentes de CH<sub>3</sub>COOH;

- **Tempo de retenção**

O tempo de retenção é um fator fundamental na redução da matéria orgânica presente nos substratos, sendo que este parâmetro pode ser dividido no tempo de permanência dos sólidos no reator (SRT) Eq.(2.5), e ainda no tempo de retenção hidráulico (HRT) Eq. (2.6).

$$\text{HRT} = \frac{V_{\text{útil}}}{Q_v} \quad (2.5)$$

$$\text{SRT} = \frac{V_{\text{útil}} \cdot C_e}{Q_d \cdot C_s} \quad (2.6)$$

onde  $V_{\text{útil}}$  é o volume do digestor,  $\text{m}^3$ ;  $C_s$  é a concentração de sólidos à entrada do digestor,  $\text{Kg}/\text{m}^3$ ;  $Q_d$  é o caudal de saída das lamas de digestão,  $\text{m}^3/\text{dia}$ ;  $C_e$  é a concentração de sólidos totais à entrada,  $\text{Kg}/\text{m}^3$ ;  $Q_v$  é o caudal volumétrico diário,  $\text{m}^3/\text{dia}$ ;

- **Agitação**

Para manter o processo de digestão em níveis elevados de produção é importante induzir uma elevada área de contato entre os microrganismos e os substratos. Assim, é importante promover uma agitação adequada do digestor, a qual deve ser constante mas não muito intensa de modo a não prejudicar os microrganismos (Appels *et al.*, 2008).

- **Pré-tratamento de substratos**

O pré-tratamento de substratos antes da AD, permite aumentar a concentração de compostos solúveis no digestor. Assim, é possível aumentar a eficiência do processo, na redução de sólidos totais (TS), diminuição do tempo de permanência, aumentar o rendimento de biogás, além de diminuir a viscosidade da lama e melhorar a sedimentação de sólidos. Atualmente, os processos utilizados na desintegração dos substratos, podem ser térmicos, mecânicos, químicos e bioquímicos (Appels *et al.*, 2008).

- **Substrato**

Os substratos usados como matéria-prima na AD podem ser muito diversificados, e vão desde, lamas de ETAR, resíduos sólidos urbanos (RSU), algas marinhas, resíduos vegetais, animais e agricultura (Deublein *et al.*, 2008). Deste modo, diferentes substratos permitem obter diferentes rendimentos em biogás. Na Tabela 2.2 são apresentados alguns valores do rendimento do biogás para diferentes substratos. Em Portugal, a produção de biogás é proveniente da fermentação de substratos agrícolas, resíduos de animais, RSU, efluentes domésticos e ainda da junção de diferentes resíduos em unidades de co-digestão.

**Tabela 2.** 2-Rendimento de diferentes substratos em biogás (adaptado de Deublein *et al.*, 2008).

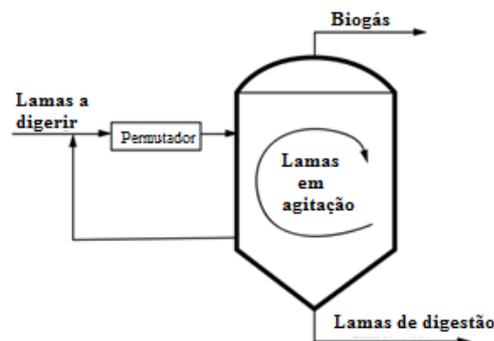
Substrato	% TS	Rendimento de biogás
Lamas de efluentes domésticos	-	0,2-0,75
Lamas de resíduos industriais	-	0,3
Resíduo de ovos	25	0,97-0,98
Resíduos biológicos	40-75	0,3-1
Óleos biológicos e lubrificantes	-	>0,5
Dejetos de galinha	10-29	0,3-0,8

## 2.4. Modos de operação

Os digestores podem ser classificados de acordo com o modo de alimentação e o número de estágios. Relativamente à alimentação, esta pode ser contínua e descontínua. No caso da contínua, tenta-se operar em regime estacionário, ou seja, os caudais de entrada e saída devem ser iguais, de modo a manter o volume de lamas constante nos digestores. Em regime descontínuo, a alimentação e remoção da suspensão ocorre em determinados tempos. Os processos de AD podem ainda ser classificados quanto ao número de estágios (um, dois ou em múltiplos estágios) e o número de fases. O número de estágios refere-se ao número de tanques ou bioreatores utilizados, e o número de fases é relativo ao processo biológico, que tem por base a sua separação.

### 2.4.1. Digestão anaeróbia de alta carga (um estágio)

O sistema de AD de alta carga em um estágio ocorre num único digestor, que é dotado de aquecimento por permutadores externos e agitação constante efetuada através da recirculação de biogás no interior dos digestores, Figura 2.3. Este processo é o mais utilizado e de fácil operação, podendo ser classificado mediante a gama de temperaturas usada, mesofílica ou termofílica. Como é um reator de mistura completa, o HRT apresenta o mesmo valor que SRT.

**Figura 2. 3-** Sistema de alta carga em um estágio (adaptado de Turovskiy *et al.*, 2006).

### 2.4.2. Sistema de dois estágios

A operação de processos de AD em um ou mais estágios oferecem algumas vantagens, tais como, menores tempos de residência, maior conversão de sólidos e aumento na produtividade de biogás. Segundo Sieger (2001) sistemas mesofílicos em um estágio apresentam por norma um tempo de retenção de sólidos (SRT) de 20 dias, ao invés de sistemas com dois estágios que apresentam um tempo de retenção mais reduzido entre 14 a 18 dias. Os processos de AD em dois estágios podem classificar-se em sistemas com e sem recirculação da biomassa, digestão por fases e digestão com temperatura por fases (TPAD).

- **Digestão anaeróbia de alta carga com sedimentação**

Este sistema é constituído por dois digestores, onde no primeiro digestor, designado de digestor primário de alta carga dotado de agitação e aquecimento ocorre a formação de biogás (Figura 2.4). No segundo digestor (digestor secundário) ocorre a separação sólido-líquido, pelo que onde não existe aquecimento nem agitação. Este sistema é muitas vezes utilizado como um sistema que permite armazenar as lamas, permitindo a sua estratificação, auxiliando assim, o processo a jusante de desidratação, reduzindo os gastos com polímero utilizado e as perdas de biogás (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Este sistema de dois estágios atualmente não é o mais recomendado, pois tem mais custos comparativamente com apenas um digestor e não contribui no aumento da produtividade em biogás (Lettinga, 1995).

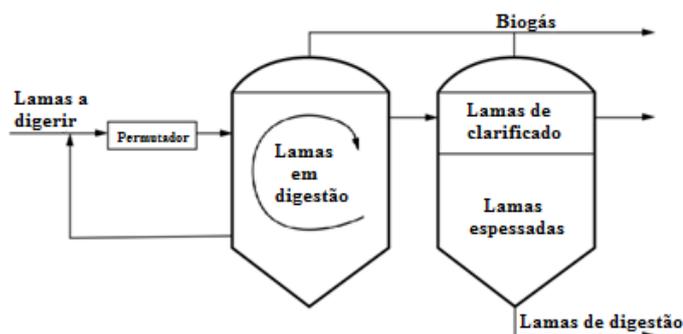


Figura 2. 4- Sistema de dois estágios com sedimentação(adaptado de Turovskiy *et al.*, 2006).

- **Digestão anaeróbia de alta carga com recirculação da biomassa**

O sistema com recirculação da biomassa é por norma constituído por um digestor a operar em alta carga e o segundo atua como um sedimentador, digestor de baixa carga (Figura 2.5). A vantagem deste processo relativamente ao anterior é permitir a recirculação dos

sólidos, reduzindo as perdas de biomassa. Assim é possível alcançar melhorias na produtividade de biogás. Neste tipo de processo o SRT é maior que HRT, pois ocorre a reintrodução dos sólidos no digestor, sendo que o sobrenadante é removido.

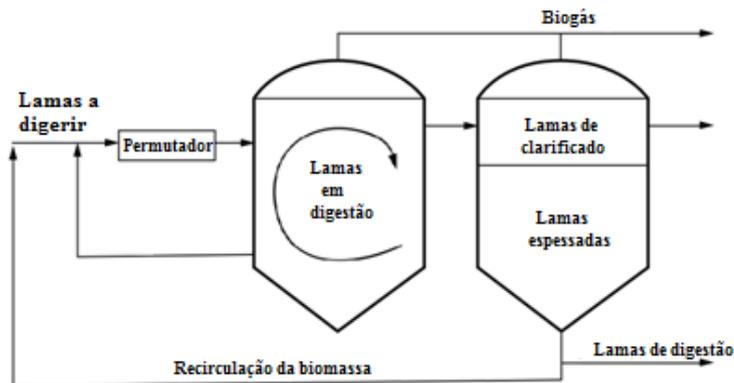


Figura 2. 5- Sistema de dois estágios com recirculação da biomassa (adaptado de Turovskiy *et al.*, 2006).

- **Digestão anaeróbia de alta carga de duas fases**

O sistema de dois estágios de alta carga é utilizado para otimizar a produtividade de metano, conferindo condições ótimas em cada digestor para a atividade bacteriana, estando ambos sob agitação e aquecimento, Figura 2.6.

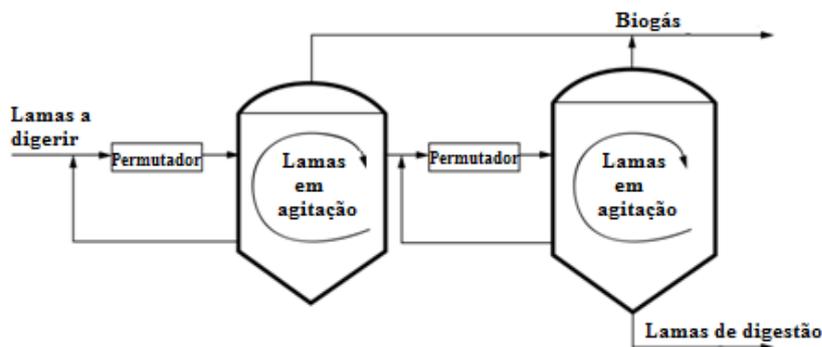


Figura 2. 6- Sistema de dois estágios de alta carga (adaptado de Turovskiy *et al.*, 2006).

Este regime operacional pode ser realizado de formas distintas: um tem por base o controlo do pH (regime de duas fases) e controlo da temperatura (regime TPAD).

No sistema de duas fases ocorre a separação das fases da AD: fase ácida (digestor primário) e a fase da produção de biogás (digestor secundário). A vantagem deste processo é fornecer condições ótimas aos diferentes grupos de bactérias com vista ao aumento da produção de biogás. Assim, para o digestor primário opta-se por um pH de 5,2 a 6,3, ideal

para a hidrólise e acidogénese. Por sua vez, no segundo digestor ocorre a acetogénese e metanogénese, onde se dá a formação de biogás.

O sistema TPAD (*temperature phased anaerobic digestion*) é um regime de operação que conjuga a gama termofílica (primeiro digestor) e gama mesofílica (segundo digestor). Assim, pretende facilitar a degradação dos compostos (hidrólise), eliminar os microrganismos patogénicos e obter sólidos de maior qualidade.

#### 2.4. Produção de biogás

O biogás é um biocombustível gasoso constituído maioritariamente por metano (CH<sub>4</sub>) dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), contendo também, vestígios de compostos, tais como ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), oxigénio (O<sub>2</sub>), amoníaco (NH<sub>3</sub>) e siloxanos. O biogás pode ser produzido em ETAR, aterros sanitários e unidades de co-digestão. Globalmente, é constituído por 40 a 70% de CH<sub>4</sub>, 30 a 60% de CO<sub>2</sub> e contém vestígios de amoníaco, ácido sulfídrico e hidrogénio (Abbasi *et al.*, 2012). O metano é o principal constituinte do biogás, o qual é um gás incolor, inodoro, com propriedades inflamáveis e contribui cerca de 21 vezes mais para o efeito de estufa comparativamente com o CO<sub>2</sub>.

O biogás tem um valor calorífico apreciável, e portanto, com aproveitamento energético. Para um teor de 55-65% de CH<sub>4</sub>, permite obter 5,5 kW.h/m<sup>3</sup> biogás e uma massa volúmica de 1,2 kg/m<sup>3</sup> (Deublein *et al.*, 2008). Na Tabela 2.3 são indicadas as capacidades caloríficas de diversos combustíveis comparativamente com a de biogás.

**Tabela 2.3-** Capacidade calorífica do biogás e outros combustíveis (adaptado de Abbasi *et al.*, 2012).

Combustível	Capacidade calorífica
Gás natural	8600 (kcal/m <sup>3</sup> )
GPL	10800 (kcal/Kg)
Querosene	10300 (kcal/Kg)
Diesel	10700 (kcal/Kg)
Biogás	5000 (kcal/m <sup>3</sup> )

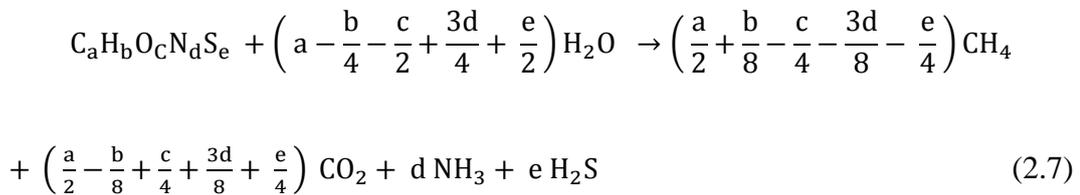
O aproveitamento energético do biogás envolve geralmente a produção de energia elétrica, térmica e produção de biometano (gás natural), apesar de ter de ser previamente submetido a processos de limpeza e purificação.

### Produção específica de metano

A produção específica de metano (BMP) constitui um indicador da eficiência do processo e da qualidade do biogás gerado, sendo o metano o composto presente no biogás em maior quantidade e com maior valor energético. Este parâmetro pode ser estimado através de diferentes métodos teóricos, dos quais se destacam alguns:

- **Análise da composição elementar**

Este método teórico permite determinar a BMP ( $\text{m}^3 \text{CH}_4/\text{kg}$  matéria orgânica) a partir da percentagem de carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre presente no substrato a digerir, Eq.(2.7) e (2.8).



$$BMP = \frac{22,4 \cdot \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4}\right)}{12a + b + 16c + 14d + 32e} \quad (2.8)$$

- **Caracterização do COD nas lamas**

Com base na remoção de carência química de oxigénio (COD) é possível também fazer uma previsão do rendimento em metano recorrendo às Eqs. (2.9), (2.10) e (2.11).



$$BMP_{COD} = \frac{n_{CH_4} \cdot RT}{P \cdot VS} \quad (2.10)$$

$$n_{CH_4} = \frac{COD}{64 \left(\frac{g}{mol}\right)} \quad (2.11)$$

onde  $n_{\text{CH}_4}$  são as moles de metano;  $R$  é a constante dos gases perfeitos,  $0,082 \text{ atm.L}/(\text{mol.K})$ ;  $T$  é a temperatura ( $273,15\text{K}$ );  $P$  é a pressão atmosférica,  $1 \text{ atm}$ ;  $VS$  são os sólidos voláteis;  $64 \text{ g/mol}$  corresponde às moles de  $\text{O}_2$  necessárias para oxidar  $16 \text{ g/mol}$  de  $\text{CH}_4$ ;  $\text{COD}$  é a carência química de oxigénio,  $\text{mg O}_2/\text{L}$ ;

Tanto este método como o anterior são estequiométricos, e permitem realizar uma previsão expedita do rendimento de metano, apesar de considerarem que toda a matéria orgânica introduzida no processo pode ser convertida em metano (Nielfa *et al.*, 2015). Contudo, a produção de metano é apenas realizada por microrganismos metanogénicos e os sistemas de AD envolvem diferentes grupos de bactérias. Assim, além de uma parte ser utilizada para o crescimento das bactérias, outra parte acaba por não ser degradada.

## **2.5. As lamas de ETAR como substrato para a digestão anaeróbia**

As lamas de ETAR constituem um resíduo semi-sólido gerado nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR), onde diariamente são formados elevados volumes, sendo constituídas por água, sólidos orgânicos e inorgânicos. As lamas apresentam diferentes propriedades mediante o tipo de tratamento onde são geradas, sendo formados diferentes tipos de lamas na ETAR. Assim destacam-se: as lamas primárias provenientes de decantadores primários e são em geral viscosas e com odor intenso; as lamas biológicas ou lamas secundárias, resultantes dos tratamentos aeróbios apresentam um odor a putrefação; lamas mistas compostas pela junção das lamas primárias e secundária; as lamas de digestão resultam da digestão anaeróbia, são de cor preta e contém biogás, (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

Os principais processos de tratamento de lamas é o espessamento, estabilização anaeróbia e desidratação, sendo que a lama final obtida é designada de lama de depuração (LD).

### **2.5.1. Destino das lamas de digestão**

As principais aplicações dadas às lamas na União Europeia (EU) são a reciclagem, incineração e aterros sanitários. Em Portugal as principais aplicações dadas às lamas é a compostagem e a valorização agrícola, pelo que o aproveitamento de LD na agricultura consiste numa das aplicações com maior potencial, na medida em que podem ser utilizadas como corretivo e/ fertilizante, devido ao seu pH mais alcalino e à presença de nutrientes que podem colmatar as necessidades nutricionais dos solos. Um outro processo que tem também

ganho crescente importância é a vermicompostagem que permite a valorização da fração orgânica das lamas, auxiliando ainda na eliminação de microrganismos patogênicos como *Escherichia coli* e *Salmonella spp* (Lourenço, 2014). Segundo o Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR), no ano de 2009 foram geradas 831 634 t de lamas, não havendo registo do destino final dado a esta quantidade muito significativa de lamas.

### 2.5.2. Legislação aplicável

Atualmente, as lamas biológicas de depuração de águas residuais podem ter valorização agrícola. Contudo, tem de ser tido em consideração o Decreto-Lei n.º 276/2009 de 2 de Outubro, que regulamente este tipo de aplicação ambiental. Importa salientar os aspetos mais relevantes a observar neste âmbito:

*Artigo n.º3:* são consideradas lamas de depuração (LD), lamas provenientes de estações de tratamento de águas residuais domésticas, urbanas e similares a estas.

*Artigo n.º10:* as lamas devem ser alvo de análises, como também os solos.

*Artigo n.º12:* é proibido injetar lamas nos solos sem recurso a valorização agrícola, a sua aplicação nas proximidades de margens de água é bastante restrita, bem como a concentração de metais pesados nas lamas encontra-se sujeita a limitações (Tabela 2.4).

**Tabela 2. 4-** Limite máximo de concentrações de metais pesados nas lamas para valorização agrícola.

Metal	mg/kg de matéria seca	Metal	mg/kg de matéria seca
Cádmio	20	Zinco	2500
Cobre	1000	Mercúrio	16
Níquel	300	Crómio	1000
Chumbo	750		

*Artigo n.º13:* lamas com concentração de matéria seca inferior a 20% devem ser rapidamente injetadas no solo no prazo de 24 horas e, lamas com concentração superior ou igual devem ser incorporadas no solo no máximo de 48 horas.

*Artigo n.º 14* refere o Plano de gestão de lamas: a incorporação de LD em solos agrícolas num determinado perímetro encontra-se abrangida a um plano de gestão de lamas (PGL), pelo que o plano deve evidenciar a aptidão dos solos na valorização agrícola propondo alternativas quando não é possível a valorização de todas as lamas.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Artigo nº20: os produtores de lamas devem manter um registo atualizado da origem, características, métodos de tratamento, análises realizadas aos solos, quantidade de lamas que é produzida e aplicação agrícola ou outros destinos, com informação dos respetivos destinatários.

### 3. ETAR DO CHOUPAL

Neste capítulo será realizada uma breve descrição da ETAR do Choupal e dos processos de tratamento utilizados para depuração dos efluentes domésticos de Coimbra, sendo também apresentado com mais detalhe o processo de digestão anaeróbia e o tratamento efetuado ao biogás, por se relacionar com o objetivo central do presente trabalho.

#### 3.1. Descrição do processo da ETAR

A ETAR do Choupal iniciou a sua atividade na década de 90. Neste momento encontra-se à responsabilidade direta da empresa Águas do Mondego S.A., que se encarrega da sua manutenção e gestão desde Maio de 2013. A ETAR foi dimensionada para receber diariamente um caudal de 36000 m<sup>3</sup>, com uma população equivalente de 213 350 habitantes, no horizonte do projeto, tendo sido apenas construída a primeira das duas linhas de tratamento (à excepção da obra de entrada e do tratamento da fase sólida). Na Figura 3.1 mostra-se uma vista aérea onde se pode visualizar a disposição dos equipamentos na ETAR.

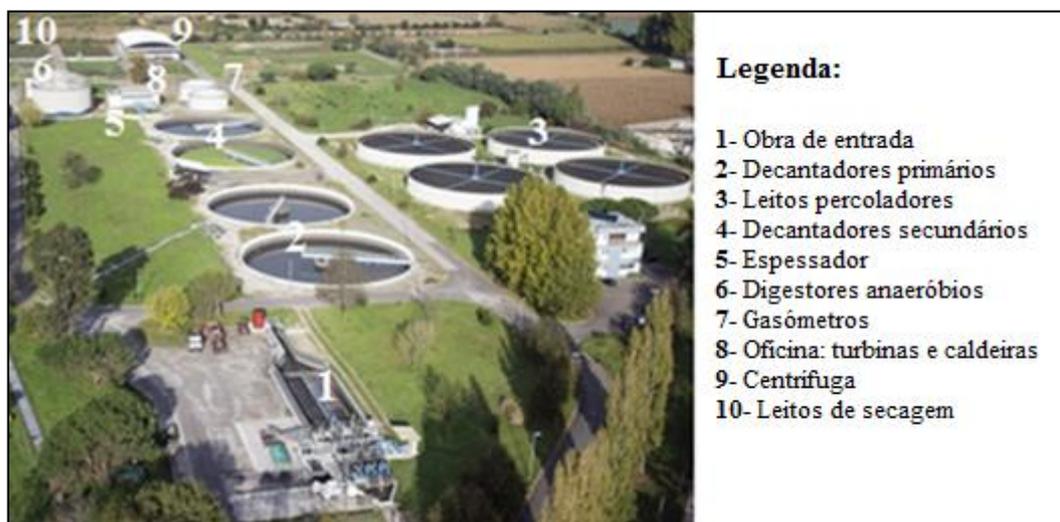


Figura 3. 1- Vista aérea da ETAR do Choupal (adaptado de Águas de Portugal).

Na ETAR são realizados diversos tratamentos que visam depurar o efluente aí recebido. A fração líquida, após tratamento é descarregada no rio Mondego; a fração sólida

após a digestão anaeróbia e estabilização é aplicada na agricultura; e, a fase gasosa pode ter aproveitamento energético. Na Figura 3.2 estão esquematizados os processos de na ETAR.

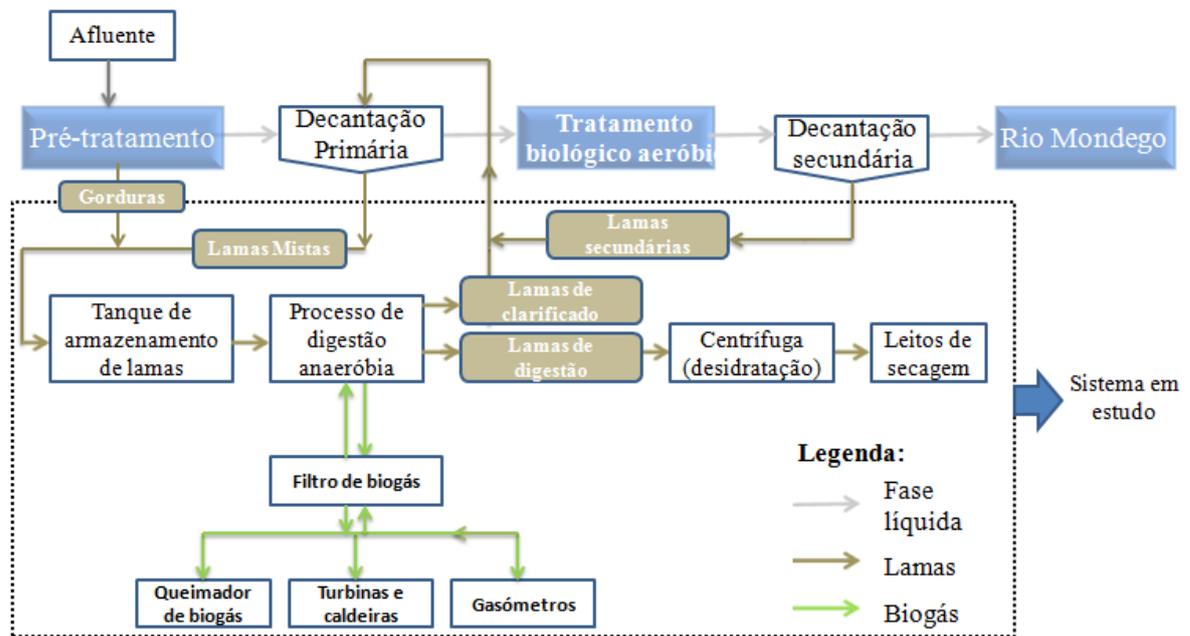


Figura 3. 2- Circuito da fase líquida, sólida e gasosa na ETAR.

Os processos da ETAR encontram-se divididos em três fases:

**1- Pré-tratamento:** inicia-se com a entrada do efluente na obra de entrada, onde é submetido ao processo de gradagem, em que são removidos os sólidos de maiores dimensões com recurso a um conjunto de grelhas mecânicas. Os sólidos são armazenados em contentores e reencaminhados para aterro. De seguida, são removidas ainda as areias e gorduras, sendo estas últimas encaminhadas para o reservatório de lamas da AD nos digestores.

**2- Tratamento primário:** o efluente pré-tratado é introduzido numa câmara de repartição de caudais para ser dividido em dois decantadores primários existentes, de onde resultam duas frações: uma sólida, que é armazenada no reservatório de lamas e ainda uma fase líquida, que é submetida a um tratamento biológico.

**3- Tratamento secundário:** a fase líquida resultante é tratada aerobiamente em quatro leitões percoladores, sendo depois reencaminhada para uma segunda separação, cuja fase líquida é descarregada no rio Mondego. Por sua vez, as lamas aqui formadas são reintroduzidas na decantação primária, onde a fase sólida obtida é designada por lamas mistas. De seguida, estas lamas são reencaminhadas para um espessador (atualmente encontra-se fora de serviço) e introduzidas nos digestores anaeróbios. A digestão das lamas permite a sua estabilização e a produção de biogás. As lamas estabilizadas são reencaminhadas para a

centrífuga, para desidratar e por fim são colocadas nos leitos de secagem, onde permanecem até serem reencaminhadas para valorização agrícola. A fase gasosa formada é conduzida para um filtro de biogás, onde é submetida a uma limpeza e purificação, pelo que, uma fração é armazenada e/ou queimada, e outra fração tem aproveitamento energético.

### 3.2. Digestão anaeróbia na valorização energética das lamas mistas

O processo de AD da ETAR do Choupal é constituído por dois digestores, que operam desde a inauguração da ETAR (1993). Os digestores funcionaram em simultâneo até 2010, quando a um teve de ser parada a operação por graves problemas de funcionamento e segurança, devido à corrosão com ácido sulfídrico ( $H_2S$ ). Os digestores foram restaurados, relativamente a estas questões, um de cada vez, pelo que o processo de AD encontrou-se sempre em funcionamento. Desde Setembro de 2014 os digestores encontram-se a operar em simultâneo, em regime em série.

#### 3.2.1 - Descrição do processo de digestão

A diferença na operação dos digestores encontra-se principalmente na agitação e alimentações realizadas. O digestor primário (D1) é agitado quase continuamente, em curtos períodos ao longo de todo dia, sendo alimentando cerca de 4 a 5 vezes ao dia. O digestor secundário (D2), é agitado apenas uma vez ao dia, e recebe apenas uma alimentação que corresponde aproximadamente à mesma quantidade das 4 a 5 alimentações de D1. Na Figura 3.3 é esquematizado o modo atual de funcionamento dos digestores.

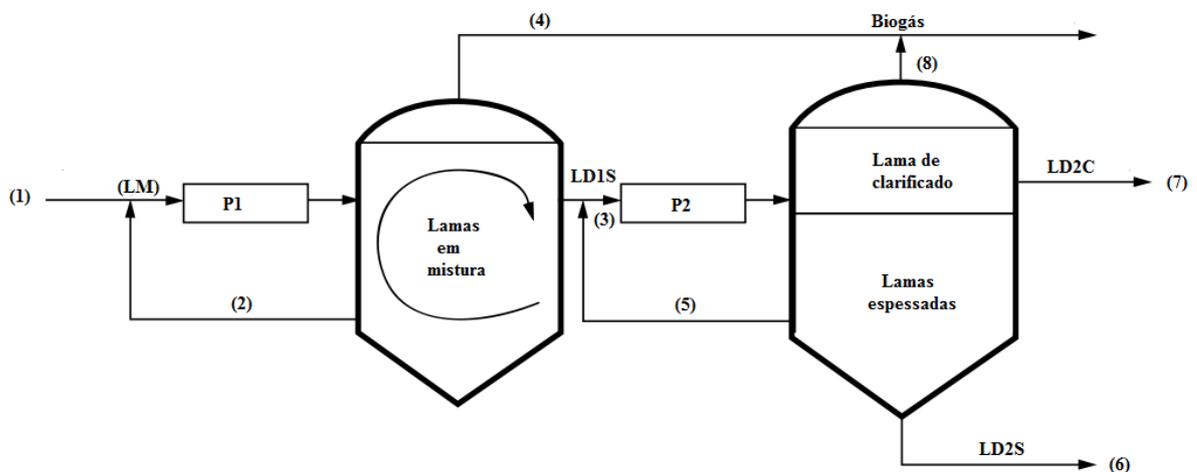


Figura 3. 3- Processo em dois estágios de digestão anaeróbia do Choupal.

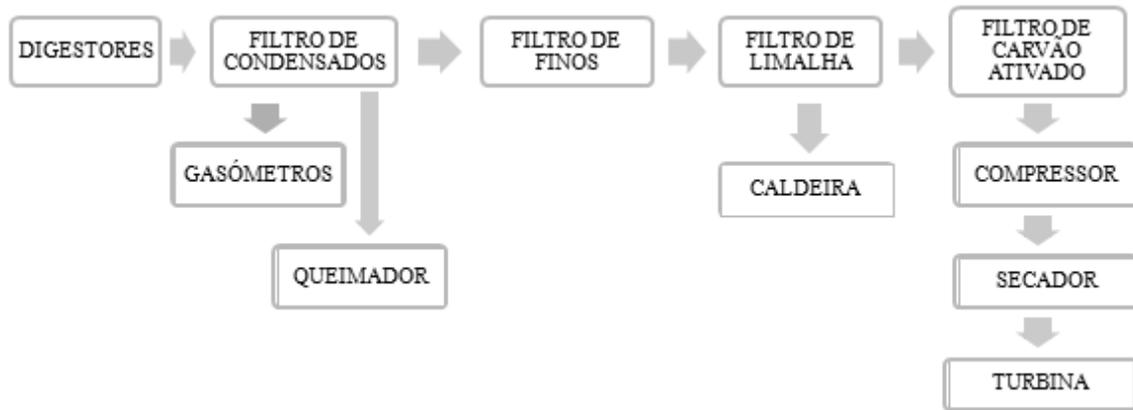
Assim, através da corrente (1) são introduzidas diariamente, em modo descontínuo lamas mistas (LM), pelo que são previamente aquecidas no permutador P1, antes de entrarem em D1. O mesmo acontece com o segundo digestor (D2), em que as lamas de D1, LD1S, são previamente aquecidas em P2. No digestor D2 são formadas as lamas de clarificado (LD2C) e as lamas da saída (LD2S), ambas retiradas diariamente de modo a manter o nível constante.

Na prática, a operação em estado estacionário nem sempre é conseguida, pois o sistema é constantemente alvo de perturbações que afetam o nível e a diluição das lamas e por consequência a estabilidade da produção de biogás. Globalmente, os digestores apresentam um volume mínimo e máximo de enchimento que deve ser respeitado. A altura mínima assegura que o biogás não saia pela saída das lamas, e o limite máximo garante que as lamas não saiam pela saída do biogás. No anexo C são indicadas as principais características dos digestores.

### **3.2.2- Tratamento do biogás**

O biogás produzido na ETAR pode ser utilizado na agitação dos digestores, para alimentar as caldeiras e as turbinas (biogás consumido), armazenado (gasómetros), ou queimado sem aproveitamento energético. O biogás usado na agitação pode ser captado diretamente dos digestores, sendo injetado na zona inferior dos digestores, através de seis difusores, criando correntes convectivas de baixo para cima. O aproveitamento energético tem elevado interesse económico, mas neste caso o biogás tem de ser previamente submetido a um tratamento de forma a tornar viável a sua utilização. O restante biogás não utilizado é armazenado nos gasómetros e ainda quando estes se encontram na sua capacidade máxima é queimado. O armazenamento do biogás é realizado em dois gasómetros após passar por um filtro de condensados. Os gasómetros encontram-se a uma pressão baixa de 0,035 atm.

Na Figura 3.4 esquematiza-se o circuito do biogás produzido após sair dos digestores, e na Tabela 3.1 referem-se os objetivos em cada um dos tratamentos do biogás.



**Figura 3.4** -Processos de limpeza, antes de armazenamento e utilização.

Antes de ser armazenado e queimado, o biogás é conduzido a um filtro de condensados onde lhe é removido o vapor de água. Para ser utilizado na produção de energia elétrica (turbinas) e aquecer a água das caldeiras, é depurado num filtro de finos, onde são removidas poeiras e condensados, e posteriormente num filtro de limalha de ferro, onde ocorre a dessulfurização do biogás e no filtro de carvão ativado para remover siloxanos.

**Tabela 3. 1-** Filtros utilizados na remoção de impurezas presentes no biogás.

<b>Tipo de filtros</b>	<b>Condensados</b>	<b>Finos</b>	<b>Limalha</b>	<b>Carvão ativado</b>
Contaminante a remover	H <sub>2</sub> O	Partículas	H <sub>2</sub> S	Siloxanos

De facto, de todas as impurezas presentes no biogás, o ácido sulfídrico é o composto que acarreta mais problemas, quer a nível dos digestores anaeróbios, quer em sistemas de aproveitamento energético. Os digestores da ETAR foram restaurados devido a problemas de corrosão, nas paredes dos digestores e sistemas de agitação, onde ocorreu deterioramento do material. É de salientar que atualmente o sistema de regeneração de limalha de ferro não se encontra em funcionamento.



## 4. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo são resumidos com base na literatura, as metodologias mais utilizadas a nível industrial para processos de AD, ao nível das condições operacionais adotadas e pré-tratamentos disponíveis, sendo ainda analisado os processos de limpeza e aplicações do biogás.

### 4.1. Processos de digestão anaeróbia

A elevada relevância da AD tem conduzido à evolução da tecnologia e otimização das condições operatórias que permitam aumentar a rentabilidade dos processos. O modo de operação mais utilizado atualmente em Portugal ainda é a digestão em apenas um digestor, apesar de estarem a aumentar as unidades de tratamento com mais de um estágio. Os processos de AD podem ser ainda realizados em três e quatro estágios para separação das fases a fim de intensificar as reações de digestão, no entanto, não são muito utilizados pois o rendimento obtido em biogás não é significativo comparativamente com processos de dois estágios, pois incorre de custos mais elevados. Na Tabela 4.1 são apresentadas algumas das condições operatórias mais utilizadas a nível industrial com processos de AD.

**Tabela 4.1-** Condições operatórias do processo de digestão em um e dois estágios utilizados industrialmente.

Referência	Modo de operação	Condições operatórias	Observações
Sieger <i>et al.</i> , 2004	Dois estágios (Termofílico-mesofílico)	Digestor primário - gama termofílica (50-60°C) - SRT=5; Digestor secundário - gama mesofílica (30-38 °C) - redução de sólidos voláteis; SRT=10 dias;	Eliminação de patogénicos; Auxilia ainda na desintegração dos compostos acelerando o processo de AD e aumentando o consumo de sólidos voláteis; Diminuição do mau odor;
	Dois estágios: Digestão ácida-Produção de biogás	Digestor primário - ambiente ácido; SRT= 1 a 2 dias Digestor secundário- pH neutro- SRT=10 dias	Digestor primário: hidrólise ácida (1 dia); Algum biogás é formado com menos qualidade do que no digestor secundário; Digestor secundário: acetogénese e metanogénese;
Turovskiy <i>et al.</i> , 2006	Dois estágios: Digestão com recirculação da biomassa	Digestor primário- Gama mesofílica e pH neutro Digestor secundário- separação sólido líquido	Digestor primário ocorre a formação de biogás; no digestor secundário há separação de fases ocorrendo recirculação da biomassa, que potencia a produção de biogás;
Appels <i>et al.</i> , 2008	Um estágio	Gama mesofílica (30-40°C) SRT=20 dias;	60% redução VS; operação mais simples e de baixo custo;

## 4.2. Processos de pré-tratamento

Os pré-tratamentos têm por objetivo acelerar a AD, aumentar o rendimento de biogás e eliminar os microrganismos patogênicos. Estes resultam da desintegração dos compostos complexos, aumentando o COD solúvel. De entre os processos existentes destacam-se os processos térmicos, mecânicos, químicos, biológicos e de ultra sons. (Appels *et al.*, 2008). Na Tabela 4.2 indicam-se alguns dos pré-tratamentos disponíveis, bem como os ganhos de eficiências observadas.

**Tabela 4. 2-** Tratamentos utilizados na AD e eficiências obtidas em processos mesofílicos.

Referência	Caracterização do método de pré-tratamento	Condições operatórias e conclusões
Schmidt <i>et al.</i> , 1993	Tratamento térmico de baixa temperatura, T=55°C.	Aumento de 47,5 a 71,6% VS consumido e aumento no rendimento de metano de 299 a 418 mL/g VS.
Inagaki <i>et al.</i> , 1997	Tratamento Químico por hidrólise (adição de NaOH).	Melhora o processo de digestão em 60%
Wang <i>et al.</i> , 1999	Ultra-sons é o método mais eficiente na desintegração, induz a cavitação, com expansão e compressão das lammas expostas a ondas ultra-sônicas na ordem de 18 a 20 kHz. A manutenção e operação tem baixo custo, mas as sondas devem ser substituídas após 2 anos de utilização.	Operação em 40 min a 200 W melhora da AD em 46%, diminuindo o H <sub>2</sub> S formado. Aumento de 5% em TS nas lammas a desidratar, reduzindo em 33% o uso de polímero.
Weemaes <i>et al.</i> , 2000	Método de ozonização utiliza O <sub>3</sub> (forte oxidante) para desinfecção.	Aumento do COD <sub>s</sub> disponível em 64% e 112 % na produção de CH <sub>4</sub> ; eliminação de agentes patogênicos;
Tanaka <i>et al.</i> , 2002	Tratamento termo-químico com NaOH;	m=0,3g NaOH/g SSV (corresponde a pH 12) a T=130°C; Aumenta a produção de biogás em 20% e em 50 % a produção de metano;
Neyens <i>et al.</i> , 2003	Hidrólise térmica e ácida,	T=120°C, 1 h, pH <5 (com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Aumento de 52% de TS solúveis
Appels <i>et al.</i> , 2008	Método térmico a altas temperaturas permite acelerar a reação, sendo benéfico para as bactérias hidrolíticas e acidogênicas.	T=170°C durante 15 min permite atingir 59% na redução de TS; 92% aumento na produção de biogás; Redução de agentes patogênicos.

### 4.3. Biogás

Em Portugal existem aproximadamente 60 unidades produtoras de biogás, sendo o biogás usado maioritariamente na própria unidade produtora, para obtenção de energia elétrica e térmica. Atualmente, existem cada vez mais ETAR a vender energia elétrica à rede, sendo que ainda não é possível a injeção de biogás na rede de gás natural.

De facto, o biogás obtido no processo de digestão pode conter diversas impurezas que devem ser removidas mediante a aplicação pretendida. Os contaminantes mais comuns são o vapor de água, dióxido de carbono, ácido sulfídrico, partículas, siloxanos e oxigénio.

O biogás é obtido saturado em vapor de água à saída dos digestores, o que acarreta problemas de corrosão dos equipamentos e das condutas, sendo importante a sua remoção do biogás de forma a não afetar também a eficiência dos restantes processos de purificação.

No caso do ácido sulfídrico, este interfere com a preservação dos equipamentos, visto que promove a sua corrosão e desgaste.

No caso dos siloxanos, moléculas orgânicas constituídas por sílica, oxigénio e metano são usadas em diversos processos industriais, nomeadamente produtos de higiene, cosméticos, aditivos para combustíveis e detergentes. Estes compostos não são reativos nem corrosivos, no entanto a sua combustão induz a formação de uma camada de sílica microcristalina na superfície dos motores que conduz ao seu desgaste e mau funcionamento das turbinas, e caldeiras. A remoção de siloxanos pode ser realizada em carvão ativado, gel de sílica.

A remoção do  $\text{CO}_2$  tem por objetivo aumentar o poder calorífico do biogás (purificação). Existem métodos específicos, no entanto alguns processos de remoção do  $\text{H}_2\text{S}$  são também aplicados na remoção de dióxido de carbono.

O oxigénio é um composto que também interfere na preservação dos equipamentos caso o biogás seja usado para injetar na rede de gás natural.

Na Tabela 4.3 indicam-se alguns dos processos de remoção de contaminantes do biogás.

**Tabela 4. 3-** Processos de remoção de impurezas presentes no biogás.

Referência	Método	Composto a remover	Conclusões
Bilgen <i>et al.</i> , 1986	PSA -adsorção com modelação da pressão (carvão ativado).	CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S	O carvão ativado permite converter H <sub>2</sub> S a S; Técnica muito utilizada, dividida em 4 colunas: adsorção a pressão entre 3 a 4 mbar; despressurização, evacuação e pressurização (50 mbar); Cada ciclo tem duração entre 20 a 60 min. Permite uma recuperação de CH <sub>4</sub> a 95% e um aumento do poder calorífico em 4 kW.h/m <sup>3</sup> de gás.
Schulz <i>et al.</i> , 2006	Secagem por condensação por arrefecimento do gás.	H <sub>2</sub> O	Ocorre nas tubagens de passagem do biogás; A 30°C e à pressão do meio permite uma redução de 2,95% em vapor de água e a remoção de substâncias solúveis em água e aerossóis;
Babu <i>et al.</i> , 2008	Lavagem do biogás por absorção em polietilenoglicol (selexol).	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S e siloxanos	O metano tem baixa solubilidade em etilenoglicol; Gás obtido com 96% de biometano e com 98% de remoção dos siloxanos;
Deublein <i>et al.</i> , 2008	Separação criogénica ou separação do biogás a baixa temperatura.	CO <sub>2</sub>	Requer uma prévia remoção do H <sub>2</sub> S e vapor de água. Permite obter metano com uma pureza de 97-98%, através da liquefação do biogás. Processo ainda não testado a nível industrial e com elevado consumo energético;
	Absorção em iões de ferro Fe <sup>3+</sup> Remoção : $2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S} + 2\text{H}^+$ Regeneração: $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	H <sub>2</sub> S	Eficiência de remoção H <sub>2</sub> S 99,9% com gamas de 500-30 000 mg H <sub>2</sub> S/Nm <sup>3</sup>
	Absorção com Fe(OH) <sub>3</sub> e FeO <sub>3</sub> : $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ Regeneração: $2\text{FeS}_3 + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{S}$		A absorção é utilizada em processos com 150-7500 mg H <sub>2</sub> S/Nm <sup>3</sup> no biogás; Valor mínimo obtido 1,5 mg H <sub>2</sub> S/Nm <sup>3</sup> e valor máximo de 150 mg H <sub>2</sub> S/Nm <sup>3</sup> .
Rohstoffe (2010)	Lavagem com água sob pressão ( <i>water scrubber</i> ) com regeneração do solvente por redução da pressão;	CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S e CO <sub>2</sub> mais solúveis em água que o CH <sub>4</sub> . A capacidade de absorção é maior a pressões elevadas e em contracorrente, numa coluna onde o biogás entra no fundo da coluna e a água no topo, o gás limpo tende a subir e é captado no topo. Permite obter no topo um teor de metano >95%;
	Lavagem bioquímica do biogás (absorção )	H <sub>2</sub> S	Sistema de limpeza é constituído por uma coluna de lavagem com soda cáustica diluída, seguida da regeneração do reagente com ar para remoção de enxofre; Permite eliminar 30 000 mg/m <sup>3</sup> ;
	Absorção química com aminas ou sais alcalinos (Limpeza química com metildietilamina)	H <sub>2</sub> S e CO <sub>2</sub>	O biogás é despressurizado e contacta com o solvente de limpeza, por meio de uma absorção, de seguida ocorre a desabsorção e regeneração do reagente. Permite obter uma qualidade de 99% em biometano com perda de CH <sub>4</sub> <0,1%;

## 5. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos utilizados e os respectivos equipamentos na determinação dos parâmetros físico-químicos e biológicos.

### 5.1. Amostragem

A recolha de amostras deve garantir que as mesmas sejam representativas. No entanto, neste estudo surgem dois tipos de problemas: limitações no acesso aos locais, e estratificação das amostras nos reservatórios. A Figura 5.1 mostra os locais onde foram recolhidas as amostras de lamas relativas ao processo de AD.

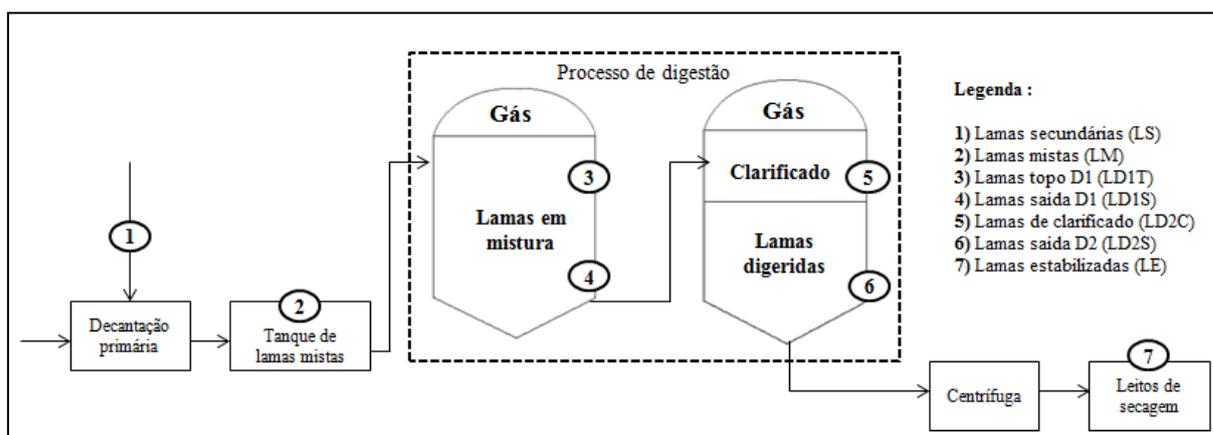


Figura 5. 7- Locais de amostragem (lamas).

Desta forma, foram recolhidas sete amostras distintas:

(1) LS - lamas provenientes dos decantadores secundários encontrando-se relativamente homogênea no local de amostragem;

(2) LM - foram inicialmente recolhidas no tanque em três pontos diferentes (ponto superior, a meio e no ponto mais baixo do tanque) para verificar se ocorre ou não elevada estratificação. Como as diferenças não eram significativas optou-se por recolher amostras apenas no ponto intermédio do tanque. As alimentações de LM em D1 são realizadas repartidamente, entre 4 a 5 vezes ao dia, foram por isso recolhidas amostras de cada.

(3) LD1T - lamas recolhidas na purga superior do digestor primário;

(4) LD1S- lamas recolhidas na purga inferior do digester primário, que corresponde à saída das lamas.

(5) LD2C- purga superior do digester secundário, onde são obtidas as lamas de clarificado.

(6) LD2S- purga inferior do digester secundário (lamas espessadas), corresponde à saída das lamas que seguem para a centrífuga.

(7) LE - lamas depositadas nos leitos de secagem.

## 5.2. Humidade

Na determinação da humidade foram usados cadinhos de porcelana previamente secos na estufa, durante 1 h a 105°C. De seguida, foram transferidas cerca de 25 g de amostra para o cadinho, os quais foram colocados na estufa a 105°C, durante 24 h (peso constante). A determinação da humidade (H) presente na amostra foi efetuada através da Eq.(5.1).

$$H (\%) = \frac{m_{a\_fresca} - m_{a\_seca}}{m_{a\_fresca}} \times 100 \quad (5.1)$$

onde,  $m_{a\_fresca}$  é a massa da amostra fresca (g);  $m_{a\_seca}$  é a massa da amostra após 24h na estufa a uma temperatura de 105°C (g);

Os sólidos totais, TS, podem ser obtidos com,

$$TS(\%) = 100 - H(\%) \quad (5.2)$$

## 5.3. Sólidos voláteis

Para determinação dos sólidos voláteis (VS) foi colocada a amostra previamente seca a 105°C na mufla a 550 °C, durante 1 h. De seguida, a amostra é arrefecida no exsiccador sendo depois registado o valor da sua massa. Na determinação do teor de VS foi usada a Eq.(5.3).

$$VS (\%) = \frac{m_{a\_seca} - m_{a\_calc}}{m_{a\_seca}} \times 100 \quad (5.3)$$

onde,  $m_{a\_seca}$  é a massa da amostra seca a 105°C até peso constante;  $m_{a\_calc}$  é a massa registada da amostra após calcinação durante 1 h a 550°C.

Os sólidos inorgânicos, IS, podem ser obtidos com,

$$IS(\%) = 100 - VS(\%) \quad (5.4)$$

#### 5.4. Massa volúmica

A massa volúmica das lamas,  $\rho_{amostra}$ , foi determinada com o auxílio de uma proveta, previamente pesada, onde se colocou uma determinada massa de amostra. A determinação da massa volúmica das lamas é dada pela Eq.(5.5).

$$\rho_{amostra} \left( \frac{g}{mL} \right) = \frac{m_{amostra}(g)}{V_{amostra}(ml)} \quad (5.5)$$

#### 5.5. Ácidos gordos voláteis e alcalinidade

Na determinação dos ácidos gordos voláteis (VFA) e alcalinidade (TA) foi utilizado um titulador automático, colocando 5 mL de amostra num tubo de centrífuga e centrifugar durante 10 min a 3500 rpm. O sobrenadante foi recolhido para um copo de precipitação. À restante amostra no tubo de centrífuga foram adicionados 10 mL de água destilada, sendo centrifugados novamente durante 10 min, e recolhidos para o mesmo copo de precipitação. Ao sobrenadante foi adicionado um grânulo de regulador de ebulição para evitar o sobreaquecimento enquanto este é aquecido durante 3 min. De seguida, foram realizadas titulações com diferentes reagentes, para a determinação de TA com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e para VFA com hidróxido de sódio (NaOH).

##### 1. Alcalinidade

O copo de precipitação com o sobrenadante obtido anteriormente foi colocado em agitação constante, e titulado com  $H_2SO_4$  até atingir pH 4, sendo registado o volume de reagente adicionado. De seguida, foi novamente titulado com  $H_2SO_4$  de pH 4 até pH 3,5 e

registrado novamente o volume. Na determinação da alcalinidade presente nas amostras foi usada a Eq.(5.6).

$$AT = \frac{V_{H_2SO_4} \times N_{H_2SO_4} \times 1000 \times 50 \frac{\text{mg CaCO}_3}{L}}{V_c} \quad (5.6)$$

onde  $V_{H_2SO_4}$  é o volume total de  $H_2SO_4$  usado na titulação (mL);  $N_{H_2SO_4}$  é a molaridade do composto, 0,02 N; 1000 é o fator de conversão de L para mL; 50 é o fator de conversão para mg  $CaCO_3/L$ ;  $V_c$  é o volume de centrifugado, 5 mL de amostra;

## 2. Ácidos gordos voláteis

Da mesma forma, para VFA as amostras foram colocadas em agitação constante e tituladas em simultâneo com 0,01 M de NaOH até atingir pH 4, registrando-se o volume adicionado. A amostra foi novamente titulada de pH 4 até pH de 3,5, registrando-se o volume adicionado. A determinação de VFA é dada pela Eq.(5.7).

$$VFA \left( \frac{\text{mg CH}_3\text{COOH}}{L} \right) = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N_{NaOH} \cdot 1000 \cdot M_{CH_3COOH}}{V_c} \quad (5.7)$$

onde  $V_1$  é o volume de NaOH utilizado na titulação até pH 7;  $V_2$  é o volume de NaOH utilizado na titulação até pH 4;  $N_{CH_3COOH}$  é a normalidade do ácido acético, 0,01 N,  $M_{CH_3COOH}$  é a massa molar do ácido acético, 60 g/mol; 1000 é o fator usado para converter unidades;  $V_c$  é o volume de centrifugado, 5 mL;

### 5.6. pH

Na determinação do pH recorreu-se ao equipamento *Metrohm 691 pH Meter*, medindo diretamente amostras líquidas. No caso, de amostras sólidas foi preparada uma suspensão numa razão de L/S=10.

### 5.7. Fitotoxicidade

Os testes de fitotoxicidade foram realizados com base no método descrito por Trautmann e Krasny (1997). Assim, preparou-se um extrato aquoso numa razão L/S=15 de amostra (base seca), colocando 75 mL de água destilada e 5 g de amostra (base seca), num agitador do tipo orbital durante 1 h. Esta suspensão foi centrifugada durante 20 min. O sobrenadante obtido foi filtrado antes de proceder aos testes de germinação. De seguida, prepararam-se caixas de *petri* com papel de filtro humedecido com 5 mL do extrato filtrado ou com água no caso do branco. Em cada caixa de *petri* foram colocadas 10 sementes de *Lepidium Sativium*, sendo de seguida fechadas e colocadas numa estufa a 27°C durante 48 h (no escuro). Após este tempo, foi registado o número de sementes que germinaram ( $N_{SG}$ ) e, com o auxílio de um paquímetro, foi medido o comprimento das raízes ( $L_R$ ). Assim, é possível determinar o índice de germinação (GI) utilizando a Eq.(5.8):

$$GI (\%) = \frac{RSG (\%) \times RRG (\%)}{100} \quad (5.8)$$

onde RSG é a percentagem relativa de germinação de sementes; RRG é a percentagem relativa do comprimento das raízes.

A determinação da percentagem relativa de germinação de sementes e do comprimento das raízes é dada pelas Eqs. (5.9) e (5.10).

$$RSG (\%) = \frac{N_{SG,T}}{N_{SG,B}} \times 100 \quad (5.9)$$

$$RRG (\%) = \frac{L_{R,T}}{L_{R,B}} \times 100 \quad (5.10)$$

onde  $N_{SG,T}$  é a média aritmética do número de sementes germinadas presentes em cada extrato;  $N_{SG,B}$  é a média aritmética do número de sementes germinadas nos testes de controlo (branco);  $L_{R,T}$  é o comprimento médio das raízes no extrato aquoso;  $L_{R,B}$  é o comprimento médio das raízes nos testes de controlo.

### 5.8. Carência química de oxigênio em sólidos

Antes de proceder à determinação de COD<sub>S</sub> na amostra foi realizada a reta de calibração utilizando para isso hidrogenoftalato de potássio (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>). Na determinação do COD<sub>S</sub> a amostra foi colocada previamente a desidratar na estufa a 105°C durante 24 h. De seguida, colocou-se 2,5 mg de amostra em tubos específicos de COD, adicionado 0,4 mL de água destilada, 3,6 mL de uma solução de digestão (0,25 M de dicromato de potássio, K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>), 3,6 mL de uma solução ácida (90,4% (w/v) de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e 9,6% (w/v) de sulfato de prata AgSO<sub>4</sub>). Os tubos foram fechados e colocados num Thermoreactor ECO 25 a 150°C, durante 2 h. Por fim, os frascos foram introduzidos num compartimento sem luz a repousar por 1 h para depois serem lidos os valores de COD (g O<sub>2</sub> kg) no fotómetro, Photolab S6 WTW Series, num comprimento de onda de 622 nm.

### 5.9. Carência química de oxigênio em líquidos

Para a fase líquida, as amostras de lamas foram centrifugadas por 20 min e filtradas, sendo pipetado do extrato obtido 2,5 mL de amostra para tubos de COD<sub>L</sub>. A cada tubo foi adicionado 1,5 mL de uma solução de digestão de dicromato de potássio e 3,5 mL de uma solução ácida (9,6 g de sulfato de prata por litro de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). De seguida, os frascos foram fechados e colocados num Thermoreactor ECO 25 a 150°C, durante 2 h. Por fim, os frascos foram arrefecidos num compartimento no escuro a repousar por 1 h para depois serem lidos os valores de COD (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) no fotómetro, Photolab S6 WTW Series, com um comprimento de 622 nm. A gama usada na determinação foi de 100-1000 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Para as LM foi necessário proceder a uma diluição de (1:6).

### 5.10. Carbono orgânico total

O carbono orgânico total presente na mistura líquida e sólida foi determinado empiricamente (Petric *et al.*, 2009), através da Eq.(5.11).

$$\text{TOC} = \frac{\text{SV}(\%)}{1,8} \quad (5.11)$$

onde VS(%) é a percentagem de sólidos voláteis determinados experimentalmente;

### 5.11. Composição do biogás

A composição do biogás produzido foi medida através do equipamento *GEOTECH PORTABLE BIOGAS ANALYSER*, que permite determinar o conteúdo em metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) presente no gás.

### 5.12. Determinação de concentrações com recurso a Kits

A determinação de alguns compostos presentes nas lamas foram realizados ao sobrenadante das lamas com base em kits, que constituem métodos expeditos. As amostras foram centrifugadas durante 20 min e filtradas, Tabela 2.10.

**Tabela 5. 1-** Análises ao sobrenadante das lamas com recurso a Kits.

Parâmetro determinado	nº Kit e gama	Observações
Carbono orgânico total (TOC)	LCK 387 (300-3000 mg/L)	Adicionou-se 1 mL de amostra ao kit e colocado durante 5 min num agitador TOC-X5 (Figura 5.1 (a)). De seguida, colocado no termoreator HT 200 S durante 2 h a 95 °C.
Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )	LCK 339 (1-60 mg/L)	Adicionou-se 1 mL de amostra ao kit tendo sido agitado e colocado 15 min no termoreator HT 200 S.
Amónio ( $\text{NH}_4^+$ )	LCK 304 (0,02-2,5 mg/L)	Adicionado 5 mL de amostra ao kit, sendo agitado e deixado a repousar 5 min.
Azoto total (TN)	LCK 338 (20-100 mg/L)	Adicionado 0,2 mL de amostra ao kit e colocado 15 min no termoreator.
Fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	LCK 350 (6-60 mg/L)	Adicionado 0,4 mL de amostra ao kit e colocado 15 min no termoreator.

Os Kits após serem retirados do termoreator (Figura 5.1(b)) foram deixados 10 min a arrefecer e colocados no fotómetro (Figura 5.1(c)) para ler a absorvância.



**Figura 5. 8-** (a) Agitador; (b) Termoreator; (c) Fotómetro;



## 6. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Este capítulo encontra-se dividido em quatro secções: caracterização físico-química e biológica das lamas; avaliação das principais variáveis do processo de digestão; caracterização do biogás e do metano produzido; previsão do rendimento máximo de metano; limpeza e aproveitamento do biogás na ETAR do Choupal; análise da evolução do processo nos últimos anos; e, apresentação de um conjunto de sugestões de modo a contribuir na melhoria do processo.

### 6.1. Caracterização das lamas

Na Tabela 6.1 são apresentados os resultados da caracterização realizada às principais lamas do processo, as lamas secundárias (LS), lamas mistas (LM), lamas à saída do digester primário (LD1S), lamas à saída do digester secundário (LD2S) e também, às lamas dos leitos de secagem (LE).

**Tabela 6. 1-** Caracterização física e química das lamas.

Parâmetros	Lamas				
	LS	LM	LD1S	LD2S	LE
TS (%)	0,11±0,05	6,95±0,54	1,87±0,50	3,18±1,10	25,6±1,60
VS (% TS)	62,8±18	78,0±2,4	72,7±3,5	68,6±1,95	64,5±1,50
pH	7,82±0,3	6,00±0,23	7,15±0,07	7,20±0,99	7,4±0,03
$\rho$ (g/mL)	Nd	1,04±0,10	0,96±0,02	0,98±0,01	Nd
COD <sub>LP</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	Nd	4157±448	1150±64	888±119	Nd
COD <sub>SP</sub> (g O <sub>2</sub> /kg)	Nd	1277±52	1086±63	1031±30	973±27
TOC <sub>S</sub> (mg/L) <sup>(1)</sup>	Nd	2049±2,8	1876±43	1698±11	Nd
TOC (% VS) <sup>(2)</sup>	38±5	43,9±1,3	38,5±2	38,12±1,1	35,8±0,8

(1) Medido sobrenadante das lamas; (2) Valor estimado segundo Petric *et al.* (2009); nd - não determinado;

O teor de sólidos totais (%TS) presente nas lamas é bastante variável ao longo do processo de tratamento. No caso das lamas LM que resultam da combinação das lamas primárias e secundárias, obteve-se 6,95% em TS. Este facto permite classificar o sistema AD como digestão por via húmida, dado que é alimentado com uma corrente com concentração de sólidos inferior a 15% (Lissens *et al.*, 2001). O valor obtido é ligeiramente mais elevado que o

indicado por Korres *et al.* (2013) de 6% TS e também o referido por Tchobanoglous *et al.* (1991), entre 3 a 6%. As lamas à saída do digestor primário (LD1S) apresentam 1,24% TS, pelo que permite constatar que a maior fração de sólidos é removida em D1. No caso das lamas do digestor secundário (LD2S) obteve-se 3,18% mas neste caso há também a considerar uma corrente de clarificado, que permite aumentar a concentração de sólidos à saída do digestor. Por último, as lamas recolhidas nos leitos de secagem (LE) contêm 25,6% de TS, valor que se encontra entre o intervalo sugerido por Tchobanoglous *et al.* (1991) de 20-35% TS. É de salientar que estas lamas foram sujeitas a um processo de desidratação e tinham um tempo de residência de cerca de 8 dias nos leitos de estabilização da ETAR.

Os sólidos voláteis (VS) constituem um indicador da matéria orgânica presente nas lamas. Os valores obtidos são relativamente concordantes com a literatura, ou seja, obteve-se 63% VS para LS, 78% para LM, 72,7% para LD1S, 68,61% para LD2S e 64,5% para LE. Na literatura os valores indicados são 67% para LS, 72% para LM (EC, 2001). As lamas de digestão, de acordo com a literatura podem ser caracterizadas por 50% VS, valor que é ligeiramente inferior ao obtido (EC, 2001).

Na determinação do pH das lamas obteve-se um valor de 6 para LM, o que é um pouco inferior ao indicado na literatura (Korres *et al.*, 2013) de 6,8. No entanto, este valor pode auxiliar na fase de hidrólise e acidogénese visto estar abaixo de 6,5. No caso do pH de LD1S e LD2S obteve-se um pH 7,15 e 7,2, respetivamente. Na literatura as gamas típicas são 5,2 a 6,3 para o digestor primário e de 6,7 a 7,5 para o digestor secundário. Assim, para que ocorra a hidrólise e acidogénese no digestor primário seria necessário baixar o pH no primeiro reator. Por sua vez, para as LE obteve-se um pH de 7,4, que é próximo da gama 6,9 e 7,2, indicado por Osman (2014) para lamas após o processo de digestão e desidratação e com utilização de polímero.

A massa volúmica das lamas,  $\rho$ , tem um valor idêntico ao da água. No caso das LM obteve-se 1,04 g/l com 94% de humidade, LD1S com 0,96 g/l com 96% de humidade e LD2S com 0,98 g/l e 96,82% de humidade.

A carência química de oxigénio (COD) é uma medida indireta da matéria orgânica, e neste estudo, foi determinada na fase líquida ( $COD_{LP}$ ) e fase sólida ( $COD_{SP}$ ). Assim, para o  $COD_{LP}$  obteve-se 4157 mg/L para LM, valor que se encontra no intervalo indicado por Qasim (1999) de 3000 a 30 000 mg/mL. Para as lamas à saída dos digestores obteve-se 1150 mg/L para LD1S e 888 mg/L de LD2S, o que permite concluir que ocorreu uma remoção em D1 de 72% e em D2 de 6%, com um total de 78%. No caso do  $COD_{SP}$  obteve-se 1277 mg/kg para LM, 1086 mg/kg para LD1S, 1031 mg/kg para LD2S e, por último, 973 mg/kg para LE, com um total de 24% de matéria orgânica removida, da qual, 15% em D1, 4% em D2 e 4% nos

leitos de secagem. Com estes resultados conclui-se que ocorre, uma remoção maior em matéria orgânica dissolvida (fase líquida) comparativamente com a fase sólida. Este facto era esperado dado que a matéria orgânica na fase líquida se encontra numa forma mais acessível para ser consumida pelos microrganismos. Relativamente à matéria orgânica na fase sólida, o  $COD_{SP}$  não revelou uma redução tão significativa como  $COD_{LP}$ . Este facto, resulta de que a matéria orgânica para ser acessível aos microrganismos tem de ser primeiro solubilizada, ou seja, a fase sólida é a mais resistente ao consumo do que a fase líquida. Concluiu-se também, que a matéria orgânica é maioritariamente consumida em D1, o que se constatou também pelos resultados expressos em VS.

A determinação do carbono orgânico total foi realizada ao sobrenadante das lamas ( $TOC_S$ ), onde se obteve 2049 mg/L para LM, 1876 mg/L para LD1S e 1658 mg/L para LD2S. O TOC foi ainda estimado com base na %VS presentes nos TS, segundo a metodologia de Petric *et al.* (2009) em todas as lamas. Desta forma, os valores obtidos foram: 38% para LS, 43,9% para LM, 38,5 para LD1S, 38,12% para LD2S e 35,8% para as LE. Segundo a literatura (EC, 2001) é esperado um TOC para LS de 52,5%, ou seja, mais abaixo que o obtido; LM de 51%, valor mais elevado que o registado; nas lamas de digestão 49%, valor mais elevado que os obtidos para LD1S e LD2S.

### **Caracterização biológica**

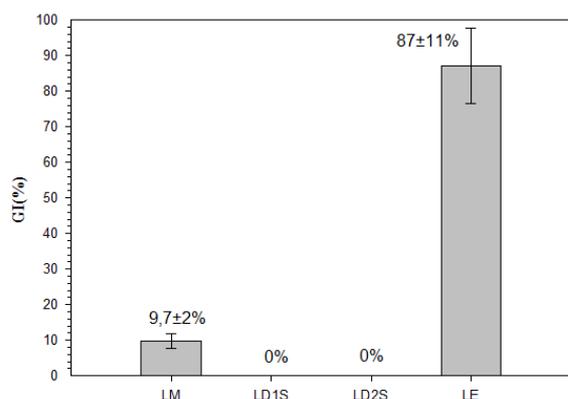
Na caracterização biológica recorreu-se a testes de germinação para quantificar a fitotoxicidade das lamas. Este parâmetro permite aferir a existência de compostos tóxicos para as plantas, e que em particular inibem a germinação das sementes. Contudo, tem a limitação de não permitir identificar qual a causa da inibição.

Os testes de fitotoxicidade são frequentemente utilizados em materiais já estabilizados, sendo que neste estudo foram não só analisadas as lamas estabilizadas (LE), como também as lamas antes (LM) e depois do processo de AD (LD1S e LD2S), de forma a perceber qual a evolução no nível de toxicidade do processo. Na Figura 6.1 é possível visualizar as sementes nos testes de GI, com o exemplo de um extrato (a) antes do período de incubação, (b) extrato em que todas as sementes germinaram, e (c) um extrato onde não ocorreu germinação das sementes.



**Figura 6. 1-** a) extrato antes do período de incubação; b) extrato após o período de incubação onde as sementes germinaram ; c) extrato após o período de incubação onde não ocorreu germinação.

Após o período de incubação foi possível proceder à quantificação do GI, através da Eq.(5.8), cujos resultados são apresentados na Figura 6.2, os quais podem ser comparados com a classificação indicada na Tabela 6.2 e proposta por Trautmann e Krasny (1997).



**Figura 6. 2-** Resultados dos índices de germinação das lamas.

**Tabela 6.2-** Quantificação dos níveis de fitotoxicidade (adaptado de Trautmann e Krasny, 1997).

GI (%)	Classificação do material
> 100	O extrato potencia a germinação
80-100	Não fitotóxico
60-80	Fitotoxicidade moderada
40-60	Fitotóxico
<40	Elevada fitotoxicidade

A Figura 6.2 mostra uma elevada diferença entre o GI das LM, LD1S, LD2S e LE. De facto, as LM, LD1S e LD2S apresentam um elevado teor de matéria orgânica e de substâncias tóxicas comparativamente com as LE. As lamas mistas obteve-se um GI de  $9,7 \pm 2,1\%$ , sendo consideradas lamas com elevada fitotoxicidade. Pelo contrário as LE apresentaram um GI de  $87 \pm 11\%$  podendo considerar-se que não interfere com a germinação das sementes. As lamas dos digestores (LD1S e LD2S) resultaram num GI 0%, ou seja, nenhuma das sementes germinou. Na base destes resultados pode estar a presença de substâncias como amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e ácidos gordos voláteis (VFA), que são solúveis na fase aquosa e contribuem para a existência de elevados níveis de fitotoxicidade (Bernal *et al.*, 2009). Estes resultados permitem concluir sobre a importância da fase de estabilização, que além de permitir reduzir a matéria orgânica, auxiliam na desidratação das lamas, removendo uma parte da humidade presente, onde se encontram dissolvidas diversas substâncias tóxicas que podem interferir na fase de germinação de sementes.

### Nutrientes e compostos presentes no processo de digestão

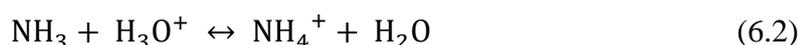
Na realização dos testes de germinação concluiu-se que as lamas à entrada e saída dos digestores têm elevados níveis de fitotoxicidade. Neste sentido, foram determinadas as concentrações de alguns compostos, que potencialmente têm um efeito inibitório sobre a metanogênese, tais como VFA,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ , nutrientes necessários ao processo, TN e  $\text{PO}_3^-$ -P e a alcalinidade, em equivalentes de  $\text{CaCO}_3$  mg/L. Na Tabela 6.3 encontram-se as concentrações medidas nas lamas, e os valores recomendados pela literatura.

**Tabela 6. 3-** Compostos presentes nas lamas em estudo e valores recomendados para uma operação AD estável, ( $\bar{x} \pm \text{SD}$ ).

Compostos	Lamas			Literatura	
	LM	LD1S	LD2S	VR	Referência
$\text{NH}_4^+$ - N(mg/L)	258±0,04	22,4±0,01	28±0,01	50-200	McCarty, 1964
$\text{NH}_3$ (mg/L)	0,10	0,29	0,41	< 80	Deublein, <i>et al</i> 2008
TN (mg/L)	1106±200	47,25±5,2	44,2±16		
$\text{PO}_4^{3-}$ - P (mg/L)	104±6	25,5±1,6	14,3±1,3		
$\text{NO}_3^-$ - N(mg/L)	0,86±0,08 <sup>(1)</sup>	1,42±0,09	2,25±0,06	< 50	Deublein <i>et al.</i> , 2008
VFA (mg $\text{CH}_3\text{COOH/L}$ )	Nd	718±244	670±218	< 1000	
TA (mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ )	Nd	2211±255	2688±239	2000-3000	Tchobanoglous <i>et al.</i> , 2003
VFA/TA	Nd	0,36±0,12	0,25±0,91	0,1-0,2 (<0,4)	Korres <i>et al.</i> , 2013

V.R- valor recomendado; n.d - não determinado; (1) valor determinado a partir da concentração de  $\text{NH}_4^+$ ;

O teor de  $\text{NH}_4^+$  nas LM é 258 mg/L, o qual se encontra ligeiramente acima do referido por McCarty (1964) de 200 mg/L. Contudo, só valores acima de 1500 mg/L representam efeitos nocivos para o sistema (Deublein *et al.*, 2008). As lamas LD1S e LD2S apresentam valores de 22,4 e 28 mg/L, pelo que é possível concluir que  $\text{NH}_4^+$  não terá efeito inibitório no processo. Deve salientar-se que o  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$  estão relacionados pelos equilíbrios, indicados nas Eq.(6.1) e (6.2).



Assim, a concentração destes compostos varia com o pH do meio. No caso da diminuição do pH, o equilíbrio tende para o aumento na concentração de  $\text{NH}_4^+$ . No caso do aumento do pH, a concentração de  $\text{NH}_3$  tende a aumentar. Assim, devido à relação entre ambos os compostos foi possível estimar o valor de  $\text{NH}_3$  com base nas concentrações conhecidas de  $\text{NH}_4^+$ , pH e temperatura das lamas, através da Eq.(6.3)

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{\text{NH}_4^+ \times 10^{\text{pH}}}{\frac{6344}{e^{273+(T(^{\circ}\text{C}))} + 10^{\text{pH}}}} \quad (6.3)$$

onde  $C_{\text{NH}_3}$  é a concentração de amoníaco determinada nas lamas, mg/L; pH é o valor determinado na lama em causa; T ( $^{\circ}\text{C}$ ) é a temperatura da lama, no caso das LM é temperatura ambiente e para as restantes lamas corresponde à temperatura em cada digestor; razão ( $K_b/K_w$ ) =  $\exp(6344/(273+T(^{\circ}\text{C})))$ , em que  $K_b$  e  $K_w$  são as constantes de ionização de  $\text{NH}_3$  e de  $\text{H}_2\text{O}$ , respetivamente (Anthonisen *et al.*, 1976).

Recorrendo à Eq.(6.3), foi possível concluir que  $\text{NH}_3$  não acarreta problemas para o sistema mantendo-se com 0,10, 0,29 e 0,41 mg/L, para LM, LD1S e LD2S respetivamente, pelo que o valor máximo indicado é de 80 mg/L (Deublein *et al.*, 2008).

A determinação da concentração de azoto total (TN) no sobrenadante das lamas resultou em 1106 mg/L para LM, 47,25 mg/L para LD1S e 44,2 mg/L para LD2S, o que permite concluir que o azoto é consumido maioritariamente no digestor primário D1, sendo que em D2 apenas uma quantidade reduzida é consumida.

Na determinação do fósforo que se encontra na forma de fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), obteve-se uma concentração de 104 mg/L para LM, 25,5 mg/L para LD1S e 14,3 mg/L para LD2S. Este composto foi maioritariamente consumido em D1, sendo que em D2 apenas uma concentração reduzida foi consumida.

O ião  $\text{NO}_3^-$  contém oxigénio na forma combinada, pelo que em determinadas concentrações contribui para a inibição da metanogénese. A concentração de  $\text{NO}_3^-$  é 0,86 mg/L para LM, 1,42 mg/L para LD1S e 2,25 mg/L para LD2S, sendo em todos os casos inferior ao valor máximo indicado na literatura de 50 mg/L para que não ocorra inibição (Deublein *et al.*, 2008). Apesar da sua concentração aumentar ao longo do processo, os valores não conferem efeito inibitório para a AD.

A concentração dos ácidos gordos voláteis (VFA) foi apenas determinada nas lamas LD1S e LD2S, pois este composto é sobretudo formado no processo anaeróbio. Na prática, os

VFA não devem estar em concentrações elevadas pois com a diminuição do pH contribuem para a inibição da metanogénese. Os resultados evidenciam uma concentração de 718 e 670 mg CH<sub>3</sub>COOH/L para LD1S e LD2S, respetivamente, sendo ambos inferiores a 1000 mg CH<sub>3</sub>COOH/L, valor máximo recomendado para os digestores anaeróbios por Deublein *et al.* (2008). A concentração de VFA obtida nos digestores sugere que o sistema terá uma operação estável. No entanto, é importante analisar a alcalinidade e verificar se tem capacidade para neutralizar os ácidos presentes.

A alcalinidade é uma medida da capacidade tampão de uma solução. Nas análises realizadas a LD1S e LD2S observou-se uma alcalinidade de 2211 e 2688 mg CaCO<sub>3</sub>/L, estando estes valores no intervalo de 2000 a 3000 mg/L (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

A estabilidade do sistema é por norma avaliada com base na razão VFA/TA, que relaciona a concentração de ácidos gordos voláteis e a alcalinidade total. No caso de LD1S a razão é 0,36 mg CH<sub>3</sub>COOH/mg CaCO<sub>3</sub> e para LD2S de 0,25 mg CH<sub>3</sub>COOH/mg CaCO<sub>3</sub>. Assim, de acordo com Korres *et al.* (2013) os valores medidos cumprem a gama recomendada (<0,4). No entanto, o intervalo mais estável é entre 0,1 a 0,2, valores abaixo dos observados no processo. Assim, apesar dos valores obtidos traduzirem alguma instabilidade principalmente para o digestor D1, não é suficiente para que ocorra inibição da metanogénese, contudo a produção de metano não se encontra otimizada.

É de salientar que as análises realizadas para determinar NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, TN, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> tiveram por base a utilização de kits, que constituem métodos expeditos, mas pouco rigorosos.

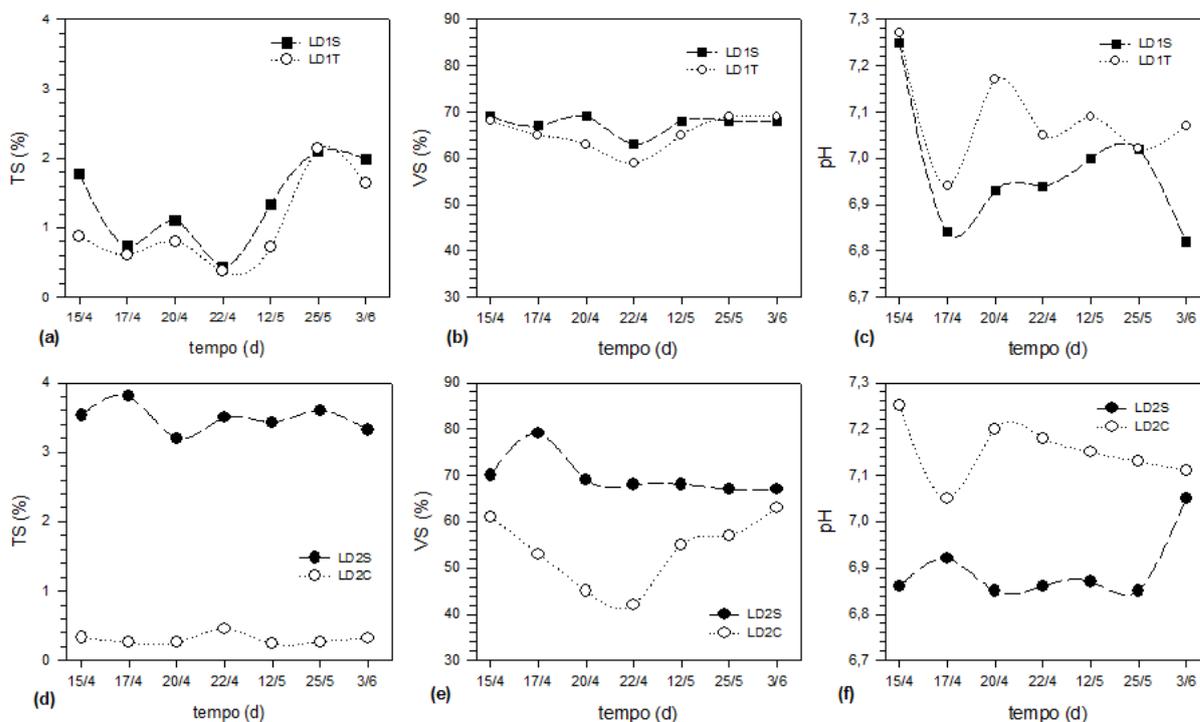
## 6.2. Análise das variáveis do processo

Neste subcapítulo são analisados os principais parâmetros do processo de forma a determinar o seu comportamento no período de estudo, e a influência que estabelecem entre si. Nomeadamente, analisa-se o OLR, tempo de residência, temperatura, pH, alcalinidade, ácidos gordos voláteis, os sólidos consumidos e biogás produzido. É de lembrar que no estudo encontram-se em análise dois digestores a operar em série, tornando-se importante averiguar o contributo que cada um tem para o processo de AD.

### ➤ Agitação

A agitação é um parâmetro essencial para haver contacto entre os microrganismos e a matéria orgânica, permitindo uma maior produção de biogás. Neste sentido, dada a dimensão dos digestores é possível que existam dificuldades de agitação, pelo que importa averiguar o

nível de homogeneidade em cada um. Na Figura 6.3 pode-se observar a variação dos parâmetros, TS, VS e pH no digestor D1 (LD1T- lamas de topo e LD1S- lamas à saída na base) e no digestor D2 (LD2S- lamas à saída na base e LD2C- lama de clarificado no topo).



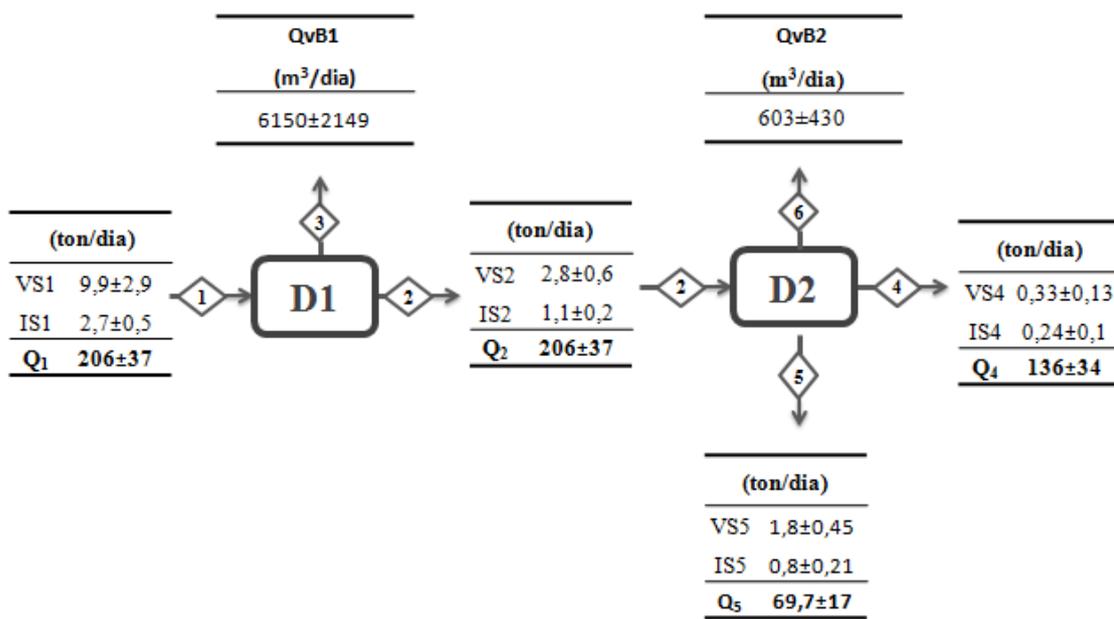
**Figura 6. 3-** Variabilidade de TS(%), VS(%) e pH em D1 (a),(b),(c) e em D2 (d), (e), (f).

Na Figura 6.3 (a) observa-se uma elevada homogeneidade das lamas no interior de D1, dado que a percentagem de TS entre as lamas do topo do digestor (LD1T) e as lamas da zona inferior (LD1S) têm valores muito próximos. Pelo contrário, na Figura 6.3 (d) é visível uma diferença significativa de TS(%) entre LD2C e LD2S, devido à falta de agitação que conduz à sedimentação das lamas. Relativamente a VS, a Figura 6.3 (b) mostra também que as lamas de topo e da base são semelhantes. A concentração de VS (%) no digestor D2 é mais variável entre LD2C e LD2S, nomeadamente no período de 20 de Abril e 12 de Maio, sendo a matéria orgânica superior nas LD2S. No caso do pH da mistura entre o topo e a base tende a evidenciar algumas diferenças, sendo estas mais evidenciadas no digestor D2 (Figura 6.3 (f)). Globalmente o pH nas lamas da base é em geral mais baixo, o que se pode dever a uma maior concentração de ácidos gordos nas lamas.

Com base nestes resultados conclui-se que o digestor D1, funciona provavelmente num regime de mistura perfeita, (CSTR), enquanto que no digestor secundário exhibe elevada separação das fases líquida e sólida.

### ➤ Conversão de sólidos nos digestores

No controlo do processo AD é importante conhecer os caudais de entrada e saída dos digestores. Neste sentido, foram considerados os caudais mássicos globais e parciais médios, em regime estacionário, não sendo considerados os dias onde se observaram perturbações significativas no sistema. Na Figura 6.4 são apresentados os resultados médios dos balanços realizados, onde  $Q_i$  ( $i=1,2,4,5$ ) são os caudais mássicos globais (kg/dia),  $Q_{VS}$  é o caudal de sólidos voláteis e  $Q_{IS}$  é o caudal dos constituintes inorgânicos;  $Q_3$  ( $Q_{vB1}$ ) e  $Q_6$  ( $Q_{vB2}$ ) são os caudais volumétricos de biogás produzido ( $m^3/dia$ ) em D1 e D2, respetivamente. Os valores são reportados como a média  $\pm$  desvio padrão ( $\bar{X} \pm SD$ ).



**Figura 6. 4-** Resultados dos balanços mássicos médios às correntes do processo de AD e, volume de biogás estimado em condições PTN.

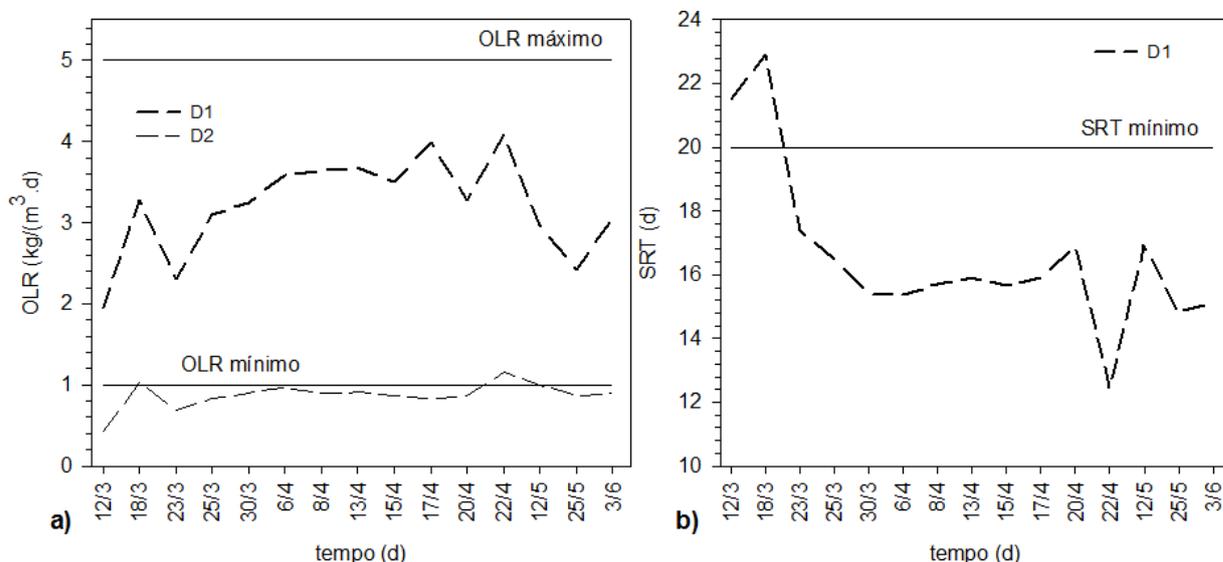
Na Figura 6.4 são indicados os resultados médios dos balanços mássicos realizados aos digestores em estado estacionário, bem como o biogás estimado em média por dia em cada digestor (Anexo A). O digestor D1 recebe cerca de 206 t/d (corrente 1), onde se estimou uma produção média de biogás de 6150  $m^3$  (corrente 3), e o restante caudal de lamas, 206 t/d com 1 a 2% de VS seguem para o digestor D2 (corrente 2), onde são produzidos em média 603  $m^3$  de biogás (corrente 6). No clarificado a concentração de sólidos é bastante reduzida, pois é nesta corrente que é eliminada a fase líquida do processo e retorna aos decantadores primários (corrente 4). Por último, as lamas concentradas (LD2S) representam 40% do caudal que entrou em D2, sendo reencaminhas para a centrífuga para desidratar.

Assim, com base na concentração de VS nas correntes 1 e 2 conclui-se que são consumidas 7 t/d de sólidos em D1, ocorrendo a conversão de aproximadamente  $70 \pm 8,3\%$  dos sólidos. Em D2, apenas são convertidos  $8 \pm 4\%$  de VS que entram no processo. Globalmente, ocorre uma conversão de  $77 \pm 8\%$  no processo de AD, sendo que estes valores se encontram próximos do intervalo sugerido por Korres *et al.* (2008) para sistemas contínuos, entre 45 e 75%. Os resultados dos sólidos convertidos no processo permitem concluir que o digestor secundário não trás benefícios adicionais na remoção de sólidos, pois apenas ocorre uma remoção de 8%. Contrariamente a D1, que funciona como um CSTR, D2 atua como um sedimentador.

### ➤ Carga orgânica e tempo de residência

Os parâmetros OLR e SRT são fundamentais para definir a performance do processo de digestão. A determinação de SRT tem por base o volume útil do digestor e o caudal de alimentação,  $V_{\text{útil}}/Q_e$ , enquanto que o OLR é obtido através da carga orgânica de sólidos que entra diariamente por volume útil do digestor,  $\text{kg VS}_o/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ .

Em condições de maior estabilidade (estado estacionário) é importante analisar a variabilidade de SRT e OLR. Na Figura 6.5 são apresentados os seus perfis no período de estudo.



**Figura 6.5-** Perfis dos parâmetros a) OLR para D1 e D2 e, b) STR para D1, no período de estudo em estado estacionário.

Por observação da Figura 6.5 conclui-se que o OLR do digestor D1 encontra-se no intervalo referido na literatura para um processo com boa performance entre 1 e  $5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , ao contrário de D2 que globalmente se encontra abaixo de  $1 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$  (Tchobanoglous *et al.*,

2003). Os valores de OLR em D2 tendem a aproximar-se do valor mínimo recomendado quando o OLR em D1 assume valores mais elevados.

Assim, constata-se que os valores de OLR em D1 são adequados. No entanto o SRT adotado não é suficiente, colocando em causa a conversão de sólidos e produção de biogás. Com base nestes resultados a caracterização do sistema em termos médios de OLR e SRT é resumida na Tabela 6.4.

**Tabela 6. 4-** Variáveis de desempenho do processo de AD para sistema mesofílico e contínuo.

Parâmetros	ETAR do Choupal	EPA, 2006	Korres <i>et al.</i> , 2013
OLR (kg VS <sub>o</sub> /(m <sup>3</sup> .d))	2,9±0,87 (D1) 0,84±0,18 (D2)	2,6	0,7-1,4
SRT (d)	16-17	20	30-60

O OLR para o primeiro digestor é de 2,9 kg VS/(m<sup>3</sup>.d), que é ligeiramente mais elevado que o sugerido pela EPA (2006). No entanto, Korres *et al.* (2013) sugere valores entre 0,7 a 1,4 kg VS/(m<sup>3</sup>.d), pelo que o valor obtido em D1 é superior, ao contrário do OLR obtido para D2 que se insere neste intervalo, com 0,84 kg VS/(m<sup>3</sup>.d). O OLR obtido em D2 permite concluir que este sistema além de não ter a mesma agitação que D1, encontra-se bastante diluído, dificultando a conversão dos sólidos no sistema.

O tempo de retenção de sólidos (SRT) encontra-se entre 16 a 17 dias. Contudo, Korres *et al.* (2013) recomenda 30-60 dias e EPA (2006) 20 dias. Os resultados neste estudo mostram que o sistema se encontra a operar com tempos de retenção baixos, em relação ao recomendado. Importa salientar que as etapas do processo de AD encontram-se muito dependentes do SRT, no sentido em que a redução deste parâmetro diminui a extensão das reações. Em geral, como a taxa de degradação da matéria orgânica é proporcional ao crescimento da biomassa, e não respeita os tempos de permanência recomendados reduz a população microbológica nos digestores, causando desequilíbrios no processo (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Assim, torna-se importante operar com tempos de residência maiores.

#### ➤ Temperatura dos digestores

Na avaliação da performance do processo de AD admitiu-se que o sistema opera em estado estacionário. No entanto, algumas variáveis apresentam variações significativas ao longo do tempo, principalmente no período de 23 de Abril a 8 de Maio de 2015. A Figura 6.6 ilustra a variação da temperatura nos digestores, que são relativamente próximas até 24 de

Abril. A partir desta fase ocorreu um aumento tanto em D1 como em D2, sendo mais significativo em D1, que atingiu o valor máximo de 38,2°C a 8 de Maio. A partir deste período voltou a diminuir ficando próxima do valor mínimo recomendado para a gama mesofílica, 35 °C.

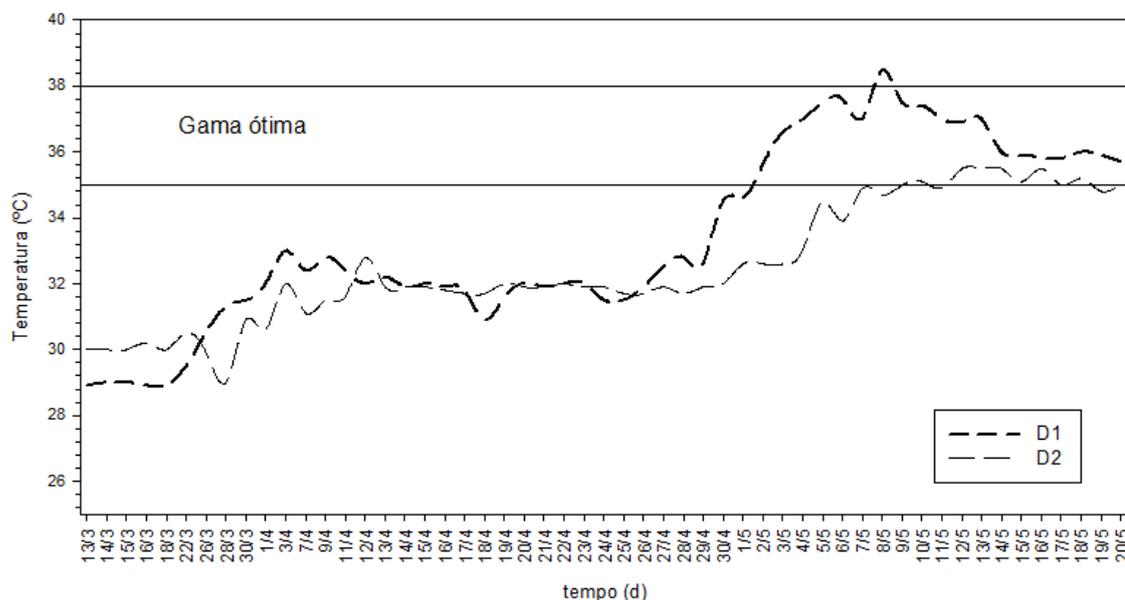


Figura 6. 6- Perfis temporais da temperatura entre o período de Março a Maio.

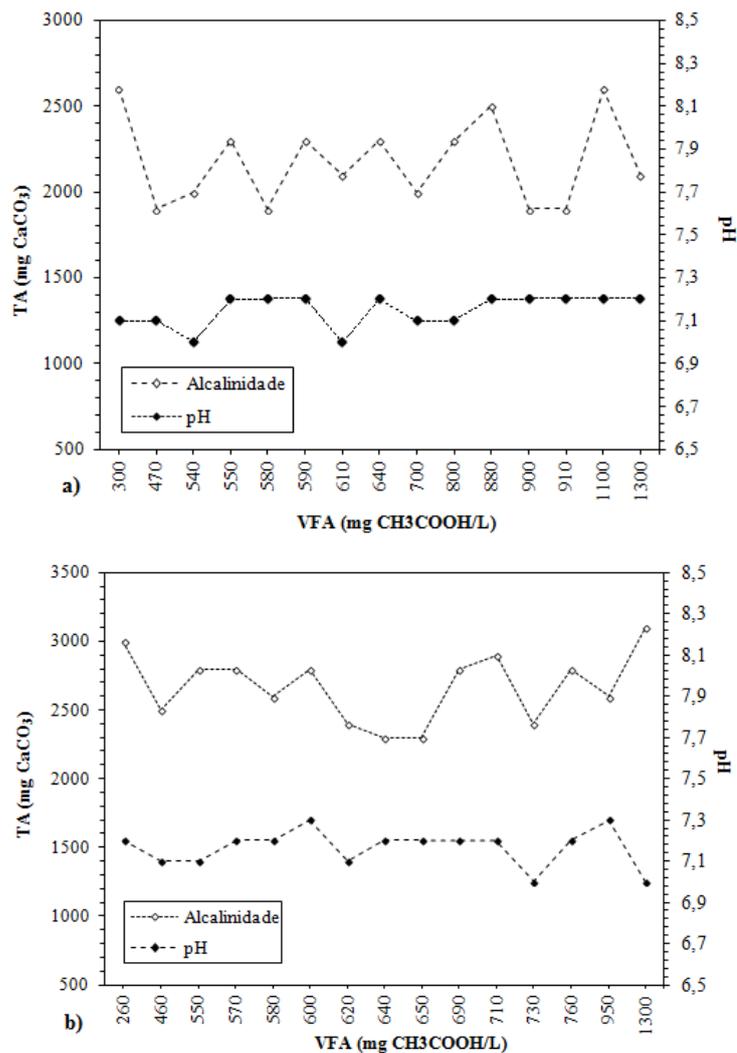
É de salientar que o período em que se observou um aumento da temperatura ocorreu uma redução nos caudais de entrada nos digestores, pois havia menor quantidade de lamas a aquecer e desta forma, a temperatura aumentou bastante. No entanto, um aumento em pouco tempo não é benéfico para o sistema, mesmo estando a aproximar-se da gama de valores recomendados na literatura entre 35 a 38°C. O aumento deste parâmetro deve ser mais controlado e acompanhar o caudal da alimentação dos digestores.

Segundo Appels *et al.* (2008) um aumento de 1°C/dia pode causar graves problemas às bactérias, pelo que é recomendado evitar variações de 0,6 °C/dia para manter o equilíbrio do sistema. A temperatura é um parâmetro de fácil controlo, sendo importante mantê-lo estável e o seu aumento deve ser gradual.

#### ➤ Alcalinidade, ácidos gordos voláteis e pH

Os ácidos gordos voláteis (VFA), alcalinidade (TA) e o pH são parâmetros que se relacionam entre si. A TA é a capacidade do sistema em neutralizar o aumento de ácidos formados, prevenindo oscilações no pH. O controlo dos ácidos gordos voláteis no processo é deveras importante porque elevadas concentrações destes compostos afetam o equilíbrio

químico do processo de digestão. Mais precisamente, a produção de elevadas quantidades de VFA aumenta a atividade das bactérias acetogénicas, sendo que as bactérias metanogénicas não metabolizam à mesma velocidade estes compostos, ocorrendo acumulação de VFA no sistema, pelo que a determinadas concentrações causa inibição da metanogénese (Aquino, 2005). Deste modo, é importante averiguar o comportamento destes parâmetros em D1 e D2 no período de estudo, Figura 6.7.



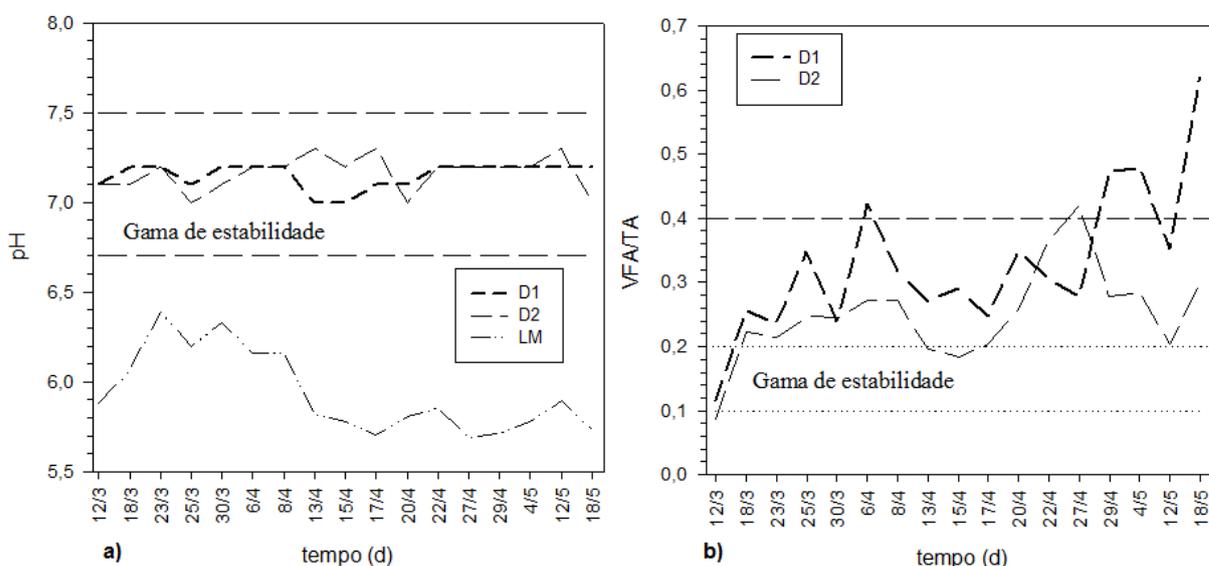
**Figura 6. 7-** Resultados de VFA, TA e pH (a) D1; (b) D2; e (c) rácio VFA/TA em D1 e D2.

A Figura 6.7 a) e b) mostra que o aumento nas concentrações de VFA, o pH vai aumentando e diminuindo, não se observando uma relação linear entre estes dois parâmetros. Este facto deve-se à alcalinidade do sistema, que com o aumento na concentração de ácidos tem a capacidade de neutralizar estes compostos que se vão formando mantendo o pH constante. Um exemplo disso, na Figura 6.7 (a), é que para uma concentração de VFA de 550 e 1100 mg CH<sub>3</sub>COOH/L, o pH é idêntico com um valor de 7,2, no entanto o valor de TA

varia de 2300 para 2600 mg CaCO<sub>3</sub> mg/L, respetivamente. O parâmetro TA é o que permite estabelecer controlo sobre o pH do meio, deste modo o pH só varia quando a capacidade tampão é ultrapassada. É de salientar, que devido à variabilidade dos parâmetros é difícil perceber como as mesmas se relacionam entre si.

### ➤ pH e razão VFA/TA

De facto, o parâmetro que melhor permite avaliar o estado do processo é a razão VFA/TA. Na Figura 6.8 é apresentado para ambos os digestores (a) o pH e, (b) a razão VFA/TA.



**Figura 6. 8-** Resultados da análise ao pH e razão VFA/TA para ambos os digestores.

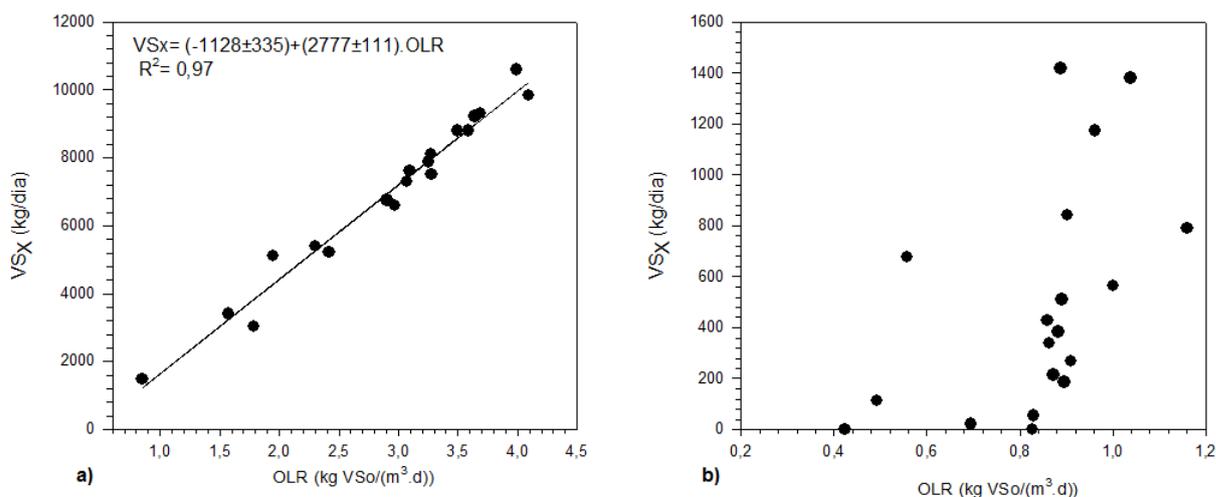
Os valores de pH nos digestores, Figura 6.8 (a), permanecem em gamas estreitas 6,9 a 7,3, não se observando variações acentuadas, o que indicia que a alcalinidade tem a capacidade de neutralizar as variações nas concentrações de ácidos gordos voláteis formados no processo, de modo a manter o pH estável. O valor de pH das LM (alimentação dos digestores) é reduzido, no entanto facilmente o meio o neutraliza. Os valores de pH em ambos os digestores (D1 e D2) mantêm-se na gama de valores adequados para uma produção estável de biogás. No entanto, o pH não é o melhor parâmetro para avaliar a estabilidade do sistema, visto não ser diretamente afetado. Assim, para analisar a sua estabilidade é utilizada a relação da alcalinidade (TA) e ácidos gordos voláteis (VFA), VFA/TA. Neste sentido, na Figura 2.8 (b) indica-se a razão VFA/TA, sendo recomendado que seja menor que 0,4 (Korres *et al.*, 2013). Em D1 observaram-se mais situações em que este parâmetro ultrapassou o limite recomendado comparativamente a D2, devido ao sistema D1 produzir mais VFA que D2 e a

alcalinidade ser mais baixa. É de salientar que os valores VFA/TA observados encontram-se globalmente fora do limite de maior estabilidade, de 0,1 a 0,2 (Korres *et al.*, 2013).

É de salientar que os valores de VFA/TA (Figura 6.8 (a)) evidenciaram bastante instabilidade no período de 29 de Abril a 18 de Maio, quando o sistema observou redução nos valores de OLR e aumento da temperatura. No entanto, o pH apresentou-se constante nesse período no digestor D1.

### ➤ Relação OLR e $VS_X$

A carga orgânica introduzida diariamente nos digestores (OLR) deve assegurar o alimento necessário aos microrganismos, sem grandes oscilações a fim de permitir uma produção estável de biogás. O OLR é um parâmetro de elevada relevância na avaliação da performance do sistema de AD, sendo importante perceber de que forma se relaciona com a conversão de sólidos em ambos os digestores. Na Figura 6.9 é possível visualizar a relação entre os dois parâmetros.



**Figura 6. 9-** Relação entre os sólidos voláteis consumidos ( $VS_X$ ) e OLR. a) Digestor 1; b) Digestor 2.

A Figura 6.9 (a) permite concluir que existe uma relação linear em D1 entre a matéria orgânica que é adicionada ao sistema (OLR) e os sólidos consumidos ( $VS_X$ ) diariamente. Por oposição, no digestor D2, Figura 6.9 (b), o mesmo não se verifica, constatando-se que para valores semelhantes de OLR se obtém diferentes valores de  $VS_X$ . A razão para este facto pode dever-se à falta de agitação em D2 e também ao facto de o sistema estar muito diluído.

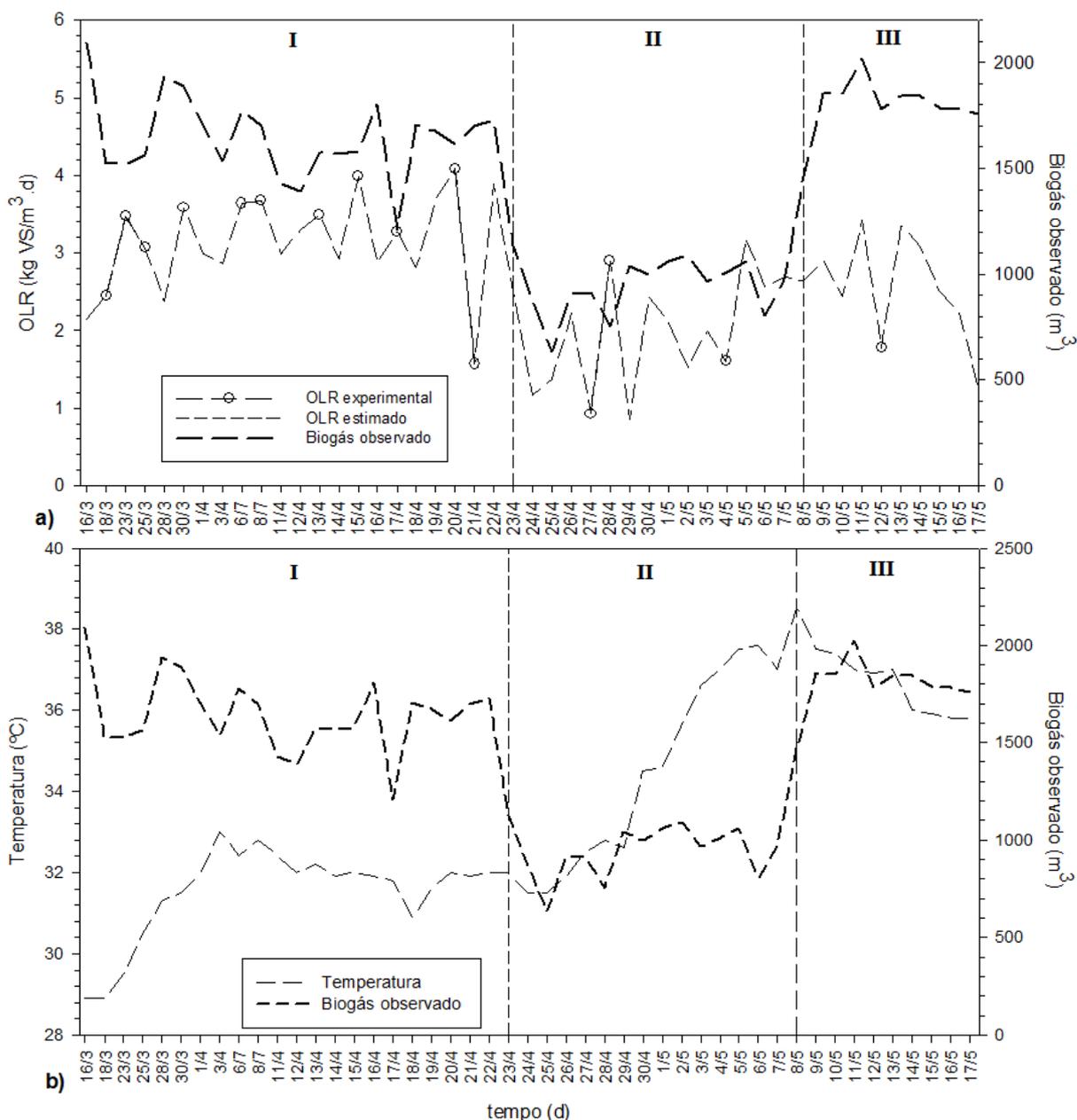
➤ **Produção de biogás**

No presente trabalho foi estimado o biogás produzido através dos balanços mássicos, dado que na ETAR ainda não existe uma via direta de medição deste parâmetro. No entanto, existe registo de valores de biogás "observado" que tem por base os caudais medidos de biogás queimado (com uma contribuição de 4%) e consumido (cerca de 96%). É de salientar que a queima de biogás ocorre devido a picos de produção, quando os gasómetros estão cheios, constituindo uma fração muito reduzida do que é produzido.

Neste sentido, torna-se importante perceber como varia o biogás "observado" com a variação dos principais parâmetros de controlo do processo (temperatura e OLR), Figura 6.10 (a) e (b). De facto, o sistema teve perturbações no OLR e na temperatura dos digestores no mesmo período de 23 de Abril a 8 de Maio, sendo relevante avaliar a influência destes parâmetros.

Na Figura 6.10 (a) são apresentados valores medidos do biogás "observado" na ETAR, bem como o OLR experimental e teórico. Como a amostragem foi apenas realizada em média duas vezes por semana, torna-se importante perceber como estes parâmetros se correlacionam entre si em função do tempo. Na Figura 6.10 (b) mostra-se também os valores do biogás observado e temperatura do digestor primário (onde ocorre maior conversão de sólidos) em função do tempo.

A Figura 6.10 (a) e (b) encontra-se dividida em três períodos: período I é antes das variações acentuadas no OLR e temperatura; período II é o intervalo onde ocorrem as perturbações; e, período III é o intervalo após as perturbações.



**Figura 6. 10-** Relação do biogás "observado" com (a) OLR e (b) temperatura, no digestor primário (D1).

Assim, por observação da Figura 6.10 (a) é possível constatar que quando ocorre redução nos caudais de OLR, o caudal de biogás "observado" é imediatamente reduzido, pelo que é possível pressupor que o biogás produzido diariamente é aproximadamente igual ao consumido no processo ao longo do dia (biogás "observado").

Na Figura 6.10 (b) constata-se que a temperatura em D1 aumentou ao longo do período de estudo, sendo que quando atingiu a gama ótima 35-38°C (período III), verifica-se uma produção mais estável no biogás observado, mesmo quando os valores de OLR apresentam ainda alguma variabilidade. Deste modo, a Eq.(6.4) torna possível estimar o

consumo de sólidos convertidos com base no valor de OLR teórico e experimental, sendo o rendimento de biogás "observado" determinado através da Eq.(A.12) do Anexo A.

$$VS_x = (-1128 \pm 335) \pm (2777 \pm 111).OLR \quad (6.4)$$

Assim, com base na Figura 6.10 (a) e (b) dividida em três períodos, no primeiro período (I) de 16 de Março a 23 de Abril constata-se que OLR encontra-se entre 2,3-3,9 kg VS/(m<sup>3</sup>.d) e a produção de biogás é em média de 1623±216 m<sup>3</sup>. A temperatura está entre 29 e 33°C e o rendimento em biogás (SBP) é de 0,23±0,05 m<sup>3</sup>/kg VS<sub>x</sub>. O biogás produzido apresenta bastante variabilidade durante este período.

No segundo no período (II), entre 23 de Abril a 8 de Maio, o sistema observou uma redução no OLR para valores de 0,85 a 3,1 kg VS/(m<sup>3</sup>.d) o que levou à redução do biogás "observado" para 1004±176 m<sup>3</sup>. No entanto, neste período constatou-se um aumento da temperatura de 33 a 38°C.

No terceiro período (III), 8 de Maio a 17 de Maio o sistema volta a atingir condições estacionárias, com um aumento do OLR para 2,5 a 3,4 kg VS/(m<sup>3</sup>.d) e, uma produção média de biogás de 1798±139 m<sup>3</sup>, SBP de 0,31±0,1 m<sup>3</sup>/kg VS<sub>x</sub> e com uma temperatura entre 35 e 38°C.

Com estes resultados é possível concluir que a redução da carga orgânica afeta diretamente a produção de biogás, mas mesmo com o aumento de OLR que no máximo atingiu 3,4 kg VS/(m<sup>3</sup>. d) o biogás produzido teve um comportamento mais constante no período (III), do que no período antes de ocorrer a perturbação (I). O sistema passou de um rendimento de 0,23 para 0,31 m<sup>3</sup>/kg VS<sub>x</sub>. Estes resultados permitem concluir que a temperatura entre 35 e 38°C e um OLR menor, conduzem a um aumento no rendimento e uma produção mais estável de biogás. Segundo Souza (1984) com operação em gamas de temperaturas ótimas, o sistema consegue resistir a choques, nomeadamente causados pela presenças de substâncias tóxicas. Deste modo, conclui-se a importância de manter o sistema na gama ótima de temperaturas (35-38°C) para alcançar uma maior estabilidade na produtividade de biogás.

Admitindo que o biogás "observado" tem grande proximidade com o produzido, é importante estabelecer uma relação entre o biogás estimado e o "observado" na ETAR, Tabela 6.5.

**Tabela 6. 5-** Biogás estimado pelos balanços mássicos e biogás "observado" na ETAR, em condições PTN.

Dias	Biogás estimado (m <sup>3</sup> )	Biogás "observado" (m <sup>3</sup> )	Erro (%)
12-03-2015	3899	1581	59
18-03-2015	8886	1793	80
23-03-2015	5407	1988	63
25-03-2015	7146	1911	73
30-03-2015	8715	2207	75
06-04-2015	9969	1945	80
08-04-2015	9736	2181	78
13-04-2015	9578	1854	81
15-04-2015	9015	1857	79
17-04-2015	10651	1434	87
20-04-2015	8527	1894	78
22-04-2015	10621	2025	81
12-05-2015	7157	2086	71
14-05-2015	5554	2135	62
03-06-2015	7484	1622	78

Com base nos resultados obtidos conclui-se que existe um elevado erro entre o biogás estimado pelos balanços mássicos e o "observado". É de notar que foram realizadas considerações devido à inexistência de registo dos caudais de algumas correntes do sistema, o que pode estar na base do erro determinado.

### 6.3. Biogás produzido

Neste capítulo será realizada a caracterização do biogás da ETAR do Choupal (Outubro de 2014 a Maio de 2015) e avaliados métodos de previsão do valor máximo de metano com base no COD e VS determinados experimentalmente. Adicionalmente, será analisada a eficiência do processo de remoção de H<sub>2</sub>S e aproveitamento energético do biogás na ETAR.

#### 6.3.1. Caracterização experimental

Um dos principais objetivos do presente estudo é analisar a eficiência do processo em termos de rendimento de biogás, como também, relativamente à composição de metano e de

outras impurezas presentes. Assim, na Tabela 6.6 é possível analisar os resultados obtidos da caracterização realizada ao biogás.

**Tabela 6. 6-** Caracterização do biogás produzido na ETAR do Choupal.

Composição	Biogás Choupal	Deublein <i>et al.</i> , 2008	Korres <i>et al.</i> , 2013
CH <sub>4</sub> (%)	64,9±0,71	55-70	63±3,5
CO <sub>2</sub> (%)	34,7±0,85	20-35	38±4
H <sub>2</sub> S (ppm)	971±100,4	< 8000	< 0,5-6800
Siloxanos (mg/Nm <sup>3</sup> )	n.d	< 0,1-5	30-50
O <sub>2</sub> (%)	0	0,5	<0,05-0,7
Valor calorífico (kW.h/m <sup>3</sup> )	6,3	6,0-6,5	-
ρ (kg/m <sup>3</sup> )	1,14*	1,2	-
<b>Rendimento em VS</b>		<b>Deublein <i>et al.</i>, 2008</b>	<b>Appel <i>et al.</i>, 2008</b>
SBP (m <sup>3</sup> biogás/kg VS <sub>x</sub> )	0,28±0,084	0,2-0,75	0,18-0,5
<b>Rendimento em COD</b>		<b>Grady <i>et al.</i>, 1999</b>	<b>Gosset <i>et al.</i>, 1982</b>
SBP (m <sup>3</sup> biogás/kg COD <sub>x</sub> )	0,49±0,023	0,5	0,35

\* Determinado com base na % no biogás e massa molar de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> pela equação:  $\rho = P.M/(RT)$ , em condições PTN (T=273,15 K e P= 1 atm).

A composição do biogás é um parâmetro muito importante para avaliar a eficiência do processo de AD, pois permite conhecer o seu poder calorífico (percentagem de metano), como também saber quais as impurezas presentes e que podem interferir com os equipamentos de conversão energética. Da análise realizada obteve-se 64,9% em CH<sub>4</sub> valor que se encontra dentro da gama de valores sugeridos por Deublein *et al.* (2008) com 70%, e Korres *et al.* (2015) com 63% para substratos líquidos domésticos.

O CO<sub>2</sub> é uma das fontes de alimento das bactérias metanogénicas, pelo que quanto maior a sua concentração no biogás mais ineficiente é o processo. Assim, pela análise realizada obteve-se um valor médio de 34,7% que se encontra muito próximo do limite máximo referido por Deublein *et al.* (2008).

A concentração de H<sub>2</sub>S constitui uma das impurezas mais importantes de analisar no biogás para seleccionar o processo mais adequado e eficiente na sua remoção. Foi obtido um valor médio de 970 ppm, no período de Outubro de 2014 a Maio 2015, que se encontra dentro da gama de valores referidos pela literatura.

Relativamente aos siloxanos, este parâmetro não foi determinado, no entanto é importante perceber qual a sua composição no biogás pois contribui no desgaste dos

equipamentos. Salienta-se que na detecção deste composto é necessário avaliar o óleo dos motores dos equipamentos (Mosteller, 2002).

No caso do oxigénio, a composição no biogás foi nula, sendo que este composto só teria influência caso ocorresse injeção de biometano na rede de gás natural. Por último, com base na percentagem de metano detetada no biogás foi possível concluir que o biogás do Choupal tem um poder calorífico de  $6,3 \text{ kW.h/m}^3$ , segundo Deublein *et al.* (2008).

A massa volúmica do biogás da ETAR, determinada a partir da Eq.(A.10) é de  $1,14 \text{ kg/m}^3$ , valor próximo do referido na literatura (Deublein *et al.*, 2008).

Foi realizada ainda a determinação do rendimento médio do biogás com base em VS e COD consumidos no processo e no biogás "observado", Eq.(A12). No caso do rendimento com base nos sólidos voláteis consumidos, obteve-se um valor médio de  $0,28 \pm 0,079 \text{ m}^3/\text{kg VS}_X$  que se encontra na gama de valores sugerido por Deublein *et al.* (2008) e Appels *et al.* (2008). No entanto, este valor é bastante variável. No caso da análise do rendimento pelo  $\text{COD}_X$  foi obtido um valor mais elevado de  $0,49 \text{ m}^3 \text{ biogás/kg COD}_X$ . Este valor encontra-se próximo do sugerido por Grady *et al.* (1999) e mais elevado que o referido por Gosset *et al.* (1982).

### 6.3.2. Avaliação teórica da produção específica de metano

A determinação do rendimento experimental de metano (BMP) foi determinada com base no rendimento de biogás (SBP) e composição de metano no biogás. Neste sentido, é importante avaliar o rendimento máximo possível de atingir com a matéria orgânica adicionada ao sistema, como também com os sólidos convertidos. Na previsão realizada foram utilizados dois métodos, um com base na carência química de oxigénio (COD) e um segundo método baseado na composição elementar. Como no trabalho não foi realizada análise elementar, foram considerados valores normalmente observados em lamas de ETAR (Nielfa *et al.*, 2015). Na determinação de BMP para a composição elementar foi utilizada a fórmula molecular  $\text{C}_{91}\text{H}_{158}\text{O}_{44}\text{N}_{11}\text{S}_1$ , que teve por base a Eq.(2.8). Na Tabela 6.7 encontram-se os resultados obtidos na previsão do rendimento em metano com base nos sólidos voláteis que entram nos digestores ( $\text{BMP}_0$ ) e também, os sólidos voláteis convertidos ( $\text{BMP}_X$ ) determinados com base na conversão (X), com o respetivo erro associado.

**Tabela 6. 7-** Resultados dos métodos estequiométricos na previsão da produção específica de metano (BMP).

Parâmetros	Composição COD	Composição elementar
BMP <sub>o</sub> (m <sup>3</sup> /kg VSo)	0,45	0,52
X (%)	72	75
BMP <sub>x</sub> (m <sup>3</sup> /kg VSx)	0,32	0,39
Erro (%)	78	117

Erro relativo (%); \*BMP determinado à P=1 atm e T=25 °C (298,15K);  
BMP exp = 0,18±0,056 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/Kg VS;

De acordo com a matéria orgânica presente nos sólidos à entrada obtiveram-se 0,45 m<sup>3</sup>/kg VSo para composição COD e 0,52 m<sup>3</sup>/kg VSo para composição elementar, no entanto estes valores correspondem aos valores máximos de metano, que considera que todos os sólidos adicionados ao sistema são consumidos e utilizados diretamente na produção de biogás. No entanto, uma fração dos sólidos é constituída por inorgânicos, e uma outra fração é não biodegradável no sentido de não permanecer tempo suficiente nos digestores para se degradar. Daí este rendimento ser difícil de alcançar. No entanto, foi ainda determinado o BMP com base na matéria orgânica consumida, onde se obteve 0,32 m<sup>3</sup>/kg VS para COD e 0,39 m<sup>3</sup>/kg VS para composição elementar, valores calculados tendo por base a conversão observada no sistema, tendo sido mais elevada composição elementar de 75% e 72% para COD.

### 6.3.3. Eficiência do tratamento do biogás

A análise da composição de biogás é importante para avaliar o seu poder calorífico e para conhecer as impurezas que podem comprometer o tempo de vida dos equipamentos de conversão energética. Dos compostos detetados, o que potencialmente confere problemas é o H<sub>2</sub>S, devido ao seu poder corrosivo. O controlo deste composto permite não só aumentar o tempo de vida dos equipamentos, como também diminuir as emissões gasosas de SO<sub>2</sub> para a atmosfera (Deublein *et al.*, 2008). Na Tabela 6.8 encontram-se indicadas as concentrações de H<sub>2</sub>S antes e após o filtro de limalha de ferro, no sentido de determinar a sua eficiência de remoção.

**Tabela 6. 8-** Eficiência de remoção do filtro de limalha.

Antes do filtro (ppm)	Após o filtro (ppm)	Eficiência de remoção (%)
971±100,4	916±97	5,7±0,23

Recorrendo à Tabela 6.8 conclui-se que o filtro de limalha (FL) não está a ser eficiente, removendo apenas 6% do H<sub>2</sub>S presente no biogás. Em geral, os filtros de limalha são eficientes na remoção de H<sub>2</sub>S conseguindo facilmente alcançar no mínimo uma concentração de 150 mg Nm<sup>-3</sup> (Deublein *et al.*, 2008). Assim, neste caso prático a quantidade de óxido de ferro utilizado pode não ser suficiente para a quantidade de H<sub>2</sub>S presente no biogás, ou pode estar a requerer regeneração. Outro fator que pode estar na causa desta baixa eficiência, é haver humidade no gás, devido a falha do filtro de condensados, que dificulta posteriormente a reação no filtro de limalha.

É de salientar que a análise à composição ao biogás foi pontual, pelo que pode não traduzir a composição média de H<sub>2</sub>S no biogás. De facto, a literatura refere que ao contrário do metano e dióxido de carbono, o ácido sulfídrico apresenta uma elevada variabilidade ao longo de um dia sendo difícil concluir sobre as causas subjacentes (Deublein *et al.*, 2008).

#### 6.3.4. Aproveitamento energético do biogás na ETAR

Na ETAR do Choupal o biogás é convertido em energia térmica e elétrica através de duas caldeiras e duas turbinas existentes. Na Tabela 6.9 são apresentados os resultados da energia consumida durante 1 mês com base em dois períodos consecutivos.

**Tabela 6. 9-** Consumo de biogás, energia elétrica e térmica na ETAR durante um mês.

Parâmetros	14 Março - 13 Abril	14 Abril -13 Maio
Biogás consumido (m <sup>3</sup> /mês)	53 635	39 920
Turbinas (útil) (kW.h/mês)	55 673	25 872
Turbinas (dissipada) (kW.h/mês)	68 045	31 621
Caldeiras (kW.h/mês)	214 183	194 003
Energia do biogás consumido (kW.h/mês)	337 901	251 496
Compra rede (kW.h/mês)	95 271	102 000
Consumo total de energia elétrica na ETAR (kW.h/mês)	365 196	353 496

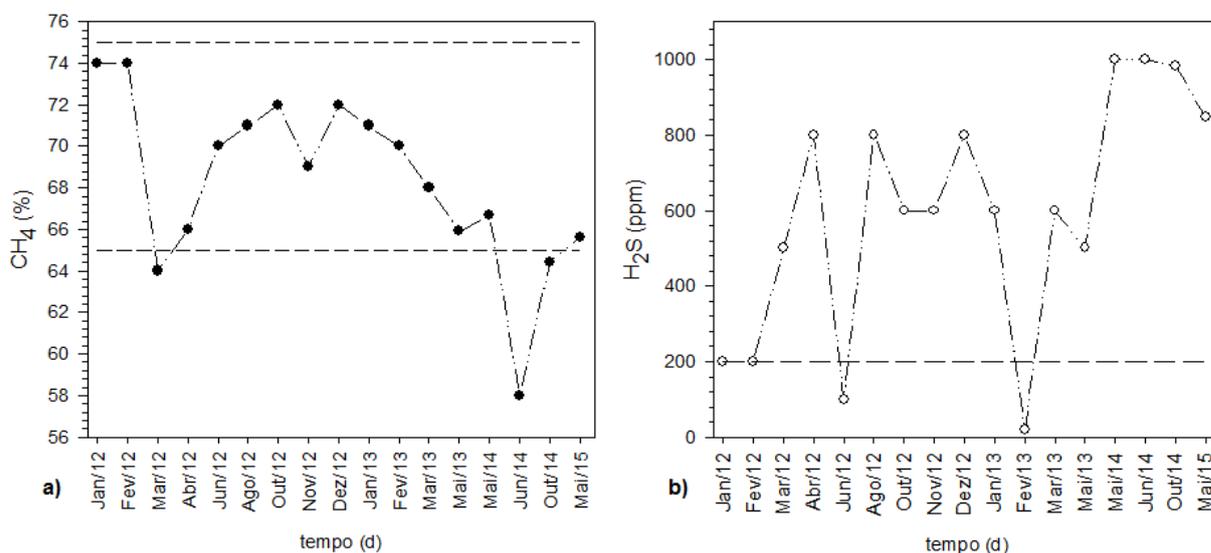
Calor específico biogás: 6,3 kWh /m<sup>3</sup>(60-70% CH<sub>4</sub>)

O biogás consumido na ETAR de Março a Abril foi maior que no período de Abril e Maio, devido às perturbações observadas, redução das alimentações (OLR). A energia produzida nas turbinas passou aproximadamente para metade, e daí uma maior quantidade de energia comprada à rede. O maior consumo de biogás é nas caldeiras, para aquecer a água utilizada nos permutadores das lamas no interior dos digestores.

Atualmente a ETAR encontra-se sem sistema de cogeração, ou seja, a energia térmica dissipada por conversão de energia elétrica não é aproveitada. Esta energia no mês de Março a Abril corresponde a 70% da comprada à rede, daí a importância de um sistema de cogeração, de modo a minimizar as perdas observadas e rentabilizar a energia produzida face às necessidades da ETAR. É de notar que o digestor secundário é aquecido, pelo que se está a gastar energia num sistema em que a taxa de conversão de sólidos é quase nula. Em períodos estáveis a ETAR produz 37% da energia elétrica que consome, sendo que em períodos de maior instabilidade apenas produz 20%.

#### 6.4. Análise da evolução do processo de digestão da ETAR do Choupal

O processo de AD do Choupal foi alterado em termos de operação dos digestores disponíveis. É de salientar que de Janeiro de 2012 a Junho de 2014 o sistema encontrava-se a operar apenas com um digestor, sendo que em Outubro de 2014 e Maio de 2015 já se encontravam a operar ambos os digestores. Assim importa avaliar que alterações se obtiveram ao nível dos parâmetros mais significativos, quer a nível da composição do biogás, como o seu rendimento na ETAR. Na Figura 6.11 é possível observar a evolução da composição de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , do biogás de 2012 até 2015



**Figura 6.11-** Composição d  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{S}$  na ETAR do Choupal entre o período de 2012 a 2013.

Por análise da Figura 6.11 (a) constata-se que o teor de  $\text{CH}_4$  na ETAR do Choupal apesar de variável, tem-se mantido entre 60 e 75%, que corresponde ao limite mínimo e máximo sugerido pela literatura para biogás de lamas de efluentes líquidos (Deublein *et al.*, 2008). Em Março de 2012 observou-se uma redução para fora do valor mínimo normal, e a

Junho de 2014 atingiu um mínimo de aproximadamente 58% (última medição antes da transição para regime de dois digestores). O sistema em 2012 e 2013 apresentou concentrações elevadas de metano, na ordem dos 70 a 74%, sendo que o valor não se voltou a observar. No entanto, com a transição do regime operatório para dois digestores em série não se observou variação significativa na composição do biogás.

Na Figura 6.11 (b) mostra-se os perfis de H<sub>2</sub>S registados na ETAR do Choupal. A concentração de H<sub>2</sub>S no biogás na ETAR regista valores muito distintos. É possível concluir que as concentrações observadas no biogás são elevadas, ultrapassando o limite máximo de 200 ppm sugerido por Deublein *et al.* (2008) para ser utilizado na conversão energética, pelo que se não removido coloca em causa a viabilidade dos equipamentos. Os últimos valores medidos de H<sub>2</sub>S indiciam para um aumento na sua concentração, que atingiu valor máximo de 1000 ppm. É de salientar, que possivelmente as medições não foram realizadas da mesma forma e poderem ter algum erro associado.

Tendo por base trabalhos anteriores realizados na ETAR do Choupal, na Tabela 6.10 são comparados os vários parâmetros e relação do modo operatório atual.

**Tabela 6. 10-** Comparação de diversos parâmetros observados na ETAR do Choupal entre o período de 2007-2008 e de Março a Maio de 2015.

Parâmetro	2007-2008 (Monte, 2010)	2011-2012 (Leonardo, 2011)	Março a Maio 2015
SRT (d)	48	34	17
Caudal de lama a digerir (m <sup>3</sup> /dia)	70	100	201
Biogás produzido (m <sup>3</sup> /mês)	27 383	33245±12240	51 367±5 376
Energia útil produzida (biogás) (kW.h/mês)	22 862	-	40 773±14 900
Energia comprada à rede (kW.h/mês)	74 802	-	98 636±4 758
Energia elétrica total consumida na ETAR (kW.h/mês)	97 664	-	139 409

Recorrendo à Tabela 6.10 é possível concluir que o caudal de lamas tem vindo a aumentar, o que era de esperar devido ao aumento populacional. Entre 2007 e 2008 era observado um caudal de 70 m<sup>3</sup>, tendo entre 2011 e 2012 aumentado para 100 m<sup>3</sup>, e atualmente encontra-se a 201 m<sup>3</sup>. Com este aumento no caudal de lamas era esperado um aumento proporcional de biogás produzido, o que não se verifica. O maior rendimento de biogás foi observado com o menor caudal de lamas (70 m<sup>3</sup>), desde aí tem

vindo a diminuir. A energia elétrica produzida aumentou fruto do aumento de biogás. A ETAR em 2008 produzia 23% da energia total utilizada, pelo que atualmente produz 29% da energia total que consome, neste cálculo apenas é considerada a energia elétrica comprada e produzida na ETAR.

A diminuição do rendimento em biogás por lamas a digerir pode dever-se à redução do tempo de permanência das lamas no digestor. Segundo Leonardo (2011) o sistema encontrava-se a operar com temperaturas elevadas, entre 40 e 42°C, o que poderia auxiliar na produtividade.

É de salientar que atualmente encontram-se dois digestores a operar e é utilizado o triplo do caudal para obter o dobro da produção de biogás que a observada em 2010. Neste sentido, é importante aumentar a produtividade de biogás com menores custos para a entidade gestora, assim no próximo capítulo serão apresentadas algumas sugestões de melhoria.

### **6.5. Sugestões para otimização do processo**

A importância na melhoria dos processos de AD convencionais em ETAR tem como objetivo aumentar a conversão de sólidos, o rendimento de metano, reduzir os odores, eliminar os microrganismos patogénicos, e manter uma produção estável de biogás (Sieger *et al.*, 2004). Neste âmbito, o estudo realizado é de elevada importância dado que para além de perceber como o processo tem vindo a evoluir também permite identificar quais os parâmetros mais importantes a controlar para obter maior rendimento do sistema. Neste subcapítulo serão apresentadas propostas para melhoria do processo atual, bem como, para alteração do regime operacional.

#### **6.5.1. Modo de operação atual**

Com base no estudo realizado ao sistema de dois estágios, são referidas algumas alterações para auxiliar a performance do processo, nomeadamente no aquecimento dos digestores, tempo de residência e limpeza do biogás.

### ➤ **Aquecimento dos digestores**

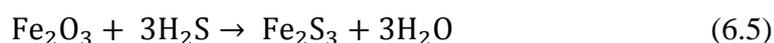
De facto, com o sistema atual de operação de dois estágios, não é viável continuar a aquecer as lamas em D2, visto que este digestor encontra-se a operar como um sedimentador e a produção de biogás é muito reduzida, não compensando os custos. Para continuar com este regime operacional era importante, aumentar a temperatura de D1 entre 35 e 38°C (temperaturas ótimas na gama mesofílica), sendo que estes valores apenas foram conseguidos quando ocorreu redução de caudais nos digestores. Assim, é importante regular a temperatura de acordo com o caudal de entrada para não ocorrer choques térmicos na microbiologia dos digestores.

### ➤ **Tempo de residência**

O processo é muito suscetível a variações nos caudais de entrada, sendo que este parâmetro interfere diretamente com o tempo de residência dos sólidos nos digestores. Durante o período de estudo mesmo com operação em condições mais estáveis, observou-se elevada variação nos caudais, sendo importante adequar este parâmetro para operação em contínuo mas também conferindo o tempo necessário para que ocorram as reações. Assim, é recomendado um tempo de retenção de sólidos de 20 dias, que se traduz num caudal de aproximadamente 170 m<sup>3</sup>.

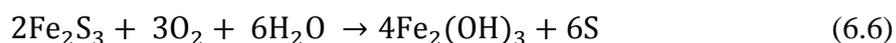
### ➤ **Remoção do H<sub>2</sub>S no biogás**

Como constatado anteriormente a remoção de H<sub>2</sub>S do biogás no filtro de limalha é apenas de 6% tornando o processo de limpeza ineficiente e colocando em risco a viabilidade dos equipamentos (tubagens, válvulas, turbinas, caldeiras e até órgãos em betão armado). Assim, é importante estimar a quantidade necessária a remover. A partir da Eq.(6.5) é possível estimar o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preciso para remover o H<sub>2</sub>S presente no biogás.



Conclui-se que para remover 0,639 kg de H<sub>2</sub>S é necessário 1 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de ferro) acessível para a reação. É de salientar que se verificou estarem presentes no biogás 971 ppm de H<sub>2</sub>S, sendo que é aconselhável para ser admitido para

aproveitamento energético (turbinas e caldeiras) um valor máximo de 200 ppm no biogás (Deublein *et al.*, 2008). Assim, são necessários remover aproximadamente 800 ppm de H<sub>2</sub>S no biogás, que equivale a 1112 mg/Nm<sup>3</sup> (T=298,15 K, P= 1 atm). Com base na produção de biogás formado em média por dia (1860 m<sup>3</sup>/dia), constata-se que seria preciso remover 2 kg de H<sub>2</sub>S, pelo que seria necessário 3,1 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, este processo carece de regeneração, que pode ser implementada através da reação da Eq. (6.6):



É ainda de salientar, que o biogás consumido na turbina passa ainda por um filtro de carvão ativado, que além de permitir remover os siloxanos, também constitui um adsorvente para o H<sub>2</sub>S. Por esta razão era importante analisar o teor de H<sub>2</sub>S após o filtro de carvão ativado para perceber qual o impacto na sua remoção.

### 6.5.2. Alteração do modo operacional

A alteração do regime operacional constitui uma oportunidade em aumentar a rentabilidade do processo, permitindo operar com SRT mais reduzidos, maiores caudais de alimentação e obter uma maior produtividade em biogás. Assim, serão apresentadas três possibilidades de operação tendo em vista estes objetivos.

#### ➤ Recirculação da biomassa

No processo de recirculação da biomassa o sistema opera com dois digestores, em que o primário opera como CSTR e o segundo como sedimentador. As lamas sedimentadas são divididas em duas correntes, em que parte dos sólidos de digestão são reenviados para o início do processo, onde são introduzidos juntamente com sólidos não digeridos, pelo que as restantes lamas são reencaminhadas para a desidratação. O aumento da biomassa nos digestores permite aumentar a conversão de sólidos e conseqüentemente o biogás produzido. É de salientar que durante a recirculação é necessário controlar a temperatura do caudal recirculado para não afetar a temperatura das lamas nos digestores.

### ➤ Digestão anaeróbia em duas fases

A operação com dois digestores em duas fases é vantajosa no sentido de permitir estabelecer condições operatórias diferentes em cada digestor. Assim, dadas as características da AD, pode operar-se de modo que as primeiras duas etapas ocorram no digestor primário (hidrólise e acidogénese) em condições ácidas, e as restantes no digestor secundário (acetogénese e metanogénese) em condições de pH neutro. Na Tabela 6.11 resumem-se as condições atuais do pH e de SRT nos digestores relativamente às condições indicadas na literatura.

**Tabela 6. 11-** Parâmetros de controlo para operação em regime de duas fases.

Ref.	Digestor primário		Digestor secundário	
	pH	SRT	pH	SRT
ETAR Choupal	7,15±0,07	17	7,2±0,99	17
EPA, 2006	5,2-6,3	1-2	6,7-7,5	10
Deublein <i>et al.</i> , 2008	5-6		8,2	

Com base nos valores recomendados para operar em regime de duas fases é importante proceder à correção do pH no primeiro digestor. As vantagens na base deste sistema é permitir uma maior redução de sólidos e aumento da produção de biogás. Este processo é o que permite otimizar ação dos microrganismos metanogénicos e com SRT reduzidos. A desvantagem deste processo, é exigir um maior controlo, necessitando de correção do pH, e no digestor primário pode ocorrer formação de biogás com reduzido teor em metano (EPA, 2006).

### ➤ Digestão anaeróbia TPAD

A TPAD (*temperature phased anaerobic digestion*) é um processo de digestão que tem por base a variação da temperatura. Sugere-se que no primeiro digestor sejam fornecidas condições termofílicas, e no segundo digestor condições mesofílicas. Este processo permite aumentar a resistência do sistema relativamente a cargas externas (Han *et al.*, 1997), como por exemplo, os caudais de alimentação, que são parâmetros difíceis de controlar variando de dia para dia e conferem elevada instabilidade ao sistema. Este sistema permite ainda eliminar os microrganismos patogénicos e melhorar a qualidade dos sólidos. Na Tabela 6.12 é possível visualizar as gamas de temperatura a

operar em cada digestor e respectivos tempos de residência recomendados pela literatura de sistemas a operar com TPAD a nível industrial.

**Tabela 6. 12-** Parâmetros de controlo para operação em regime TPAD.

Ref.	Digestor primário		Digestor secundário	
	T (°C)	SRT	T (°C)	SRT
ETAR do Choupal	31,4±1,3	17	31,3±0,89	17
Sieger <i>et al.</i> , 2004	50-60	5	30-38	10
EPA 2006	50-60	5	30-38	10
Schmit <i>et al.</i> , 1998	55	5	35	10

Para operar com o regime TPAD será necessário aumentar a temperatura de D1 até 50°C (no mínimo), sendo que no caso de D2 era também importante atingir a gama de temperaturas ótimas de 35-38°C na gama mesofílica para otimizar o processo. No entanto, o aumento de temperatura deve ser gradual de modo a manter o equilíbrio dos microrganismos.

## 7. CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS

O principal objetivo do presente foi analisar a eficiência do processo de digestão da ETAR do Choupal, tendo também por base regimes de operação anteriores.

Com base na análise físico-química realizada às lamas do processo constatou-se que o processo de AD permitiu passar de uma concentração de TS de 6,95% e 77,96% de VS nas lamas mistas (LM) para 25,5% de TS e 64,5% de VS nas lamas estabilizadas (LE).

As lamas foram ainda analisadas com base em testes de germinação, e permitiram concluir que as LM, LD1S e LD2S são muito fitotóxicas e que as lamas estabilizadas (LE) após 8 dias nos leitos de secagem já apresentam um GI de 87%. Estes resultados demonstraram a importância da estabilização anaeróbia na redução da fitotoxicidade, sendo fundamental a fase de estabilização após digestão. Com base nos resultados obtidos para LD1S e LD2S, as lamas foram analisadas relativamente à presença de determinados compostos que possam interferir com a estabilidade do processo, nomeadamente, a concentração de amoníaco, amónio e a razão de estabilidade, VFA/TA. Assim, foi possível concluir que a concentração de  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$  observada foi no máximo de 258 mg/L de  $\text{NH}_4^+$  e 0,41 mg/L de  $\text{NH}_3$ . No caso da razão VFA/TA apresentou valores de 0,36 para LD1S e 0,25 para LD2S, pelo que apesar de não terem atingido o limite máximo de instabilidade 0,4, permaneceram fora do limite recomendado para uma digestão estável entre 0,1 e 0,2 (Korres *et al.*, 2013).

Para caracterizar o modo de funcionamento de cada digestor foram comparadas amostras de lamas em diferentes zonas dos digestores. Assim, com base na concentração de sólidos e pH, concluiu-se que D1 apresentou elevada homogeneidade, com valores nos parâmetros muito próximos no topo e na base. Pelo contrário, D2 revelou elevada heterogeneidade. Com base nestes resultados concluiu-se que D1 funciona num regime de mistura perfeita (CSTR) e D2 como um sedimentador. A realização dos balanços mostrou que a conversão de sólidos em D1 era elevada,  $70 \pm 8,3\%$  e em D2 de apenas  $8 \pm 4\%$ . Assim, o sistema de dois estágios, constituído por dois digestores em série, não apresenta benefícios na conversão de sólidos. O digestor D2 apenas apresenta duas vantagens para o processo: permite o espessamento de lamas, o que facilita a desidratação a jusante, pois não tem tantos gastos de energia nem de polímero; e, permite que haja estratificação de fases, o gás tende a subir e reduz as

perdas de biogás que podem ocorrer no clarificado. Este modo operatório foi muito utilizado no passado, mas atualmente optam-se por modos de operação mais eficientes, como por exemplo, o primeiro digestor a ser usado para as fases de hidrólise e acidogénese e o segundo para promover a metanogénese.

Da análise realizada a OLR concluiu-se que no digestor D1 é de  $2,9 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , e em D2 de  $0,84 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ , valores que se encontram em intervalos recomendados. Os valores de OLR em D1 apresentam uma elevada relação com os sólidos voláteis convertidos, mas em D2 tal não se verifica.

Os caudais tratados no sistema AD de 2008 para 2015 triplicaram, contrariamente ao biogás que apenas duplicou. Esta diminuição na eficiência pode estar relacionada com o menor tempo de retenção de sólidos no digestor, e/ à maior concentração de sólidos nas lamas. Daí a importância de um espessador, que permite aumentar a concentração de sólidos nas lamas e reduzir o tempo de retenção de sólidos no digestor, reduzindo ainda nos custos de aquecimento das lamas.

A combinação de OLR e temperatura de operação, mostram que o rendimento de biogás é  $0,23 \pm 0,06 \text{ m}^3/\text{kg VS}_x$  para OLR mais elevados e temperaturas mais baixas e  $0,31 \pm 0,1 \text{ m}^3/\text{kg VS}_x$  para OLR ligeiramente mais reduzidos e temperaturas mais elevadas. É possível concluir que temperaturas mais elevadas e um caudal menor é possível rentabilizar a produção de biogás. Com base no estudo realizado os parâmetros com maior impacto na produção de biogás são a temperatura e o OLR.

Na caracterização da composição do biogás foi obtida uma percentagem de 64,9% em  $\text{CH}_4$ , 34,7% em  $\text{CO}_2$  e 971 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  no período de Outubro de 2014 a Maio de 2015, os quais se encontram dentro da gama esperada para biogás proveniente de lamas de efluentes domésticos. Relativamente ao rendimento de biogás na ETAR obteve-se  $0,28 \text{ m}^3/\text{kg VS}_x$  e  $0,49 \text{ m}^3/\text{kg COD}_x$ , ambos próximos de valores mencionados na literatura. A previsão realizada aos sólidos convertidos com base na composição elementar, conduziu a  $0,25 \text{ m}^3/\text{kg VS}_x$  e com base no COD  $0,33 \text{ m}^3/\text{kg VS}_x$ .

A análise de eficiência de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  revelou que o processo apenas remove 6% do composto (971 para 916 ppm), o que não garante o limite de 200 ppm, para não danificar os equipamentos.

O aproveitamento de biogás na ETAR no período de 14 de Março a 13 de Abril a nível de produção de energia elétrica foi de 37%, enquanto que de 14 de Abril a 13 de Maio foi de 20%, período que abrangeu a redução de carga orgânica no sistema constatando-se a importância em manter os caudais da alimentação estáveis.

No período de 2007-2008 obteve-se uma maior produtividade de biogás com menor caudal de lamas, no período de 2011 verificou-se um aumento do caudal para  $100 \text{ m}^3$ , sendo que o rendimento em biogás foi menor. Em 2015, foram tratados caudais mais elevados mas o rendimento em biogás foi mais reduzido. Na causa pode estar uma redução de SRT nos digestores, variações na temperatura de operação, como também a concentração de sólidos nas lamas.

Este estudo revelou a importância de controlar a temperatura e o OLR nos digestores. Por outro lado, será possível tirar maior proveito do digestor secundário.

### **Propostas futuras:**

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho e no sentido de melhorar e perceber quais as condições mais adequadas ao processo de AD, propõe-se:

- Considerando que o digestor D2 não produz biogás em quantidades significativas, seria importante avaliar a melhoria energética que resultaria em não fornecer calor a este digestor e estabilizar a temperatura de D1 na gama ótima mesofílica de 35 a 38°C.
- Avaliar a melhoria do processo de dessulfurização dado que a eficiência de remoção é muito reduzida.
- Analisar a eficiência do processo resultante da alteração do atual regime operacional para TPAD
- Implementar um sistema de controlo dos digestores de modo a permitir operar em regime estacionário e nas condições ótimas.
- Analisar a composição do biogás com maior regularidade, de modo a perceber a influência das perturbações (caudal e temperatura) no sistema.



## 8. BIBLIOGRAFIA

- Abbasi, T., Tauseef., S. M., Abbasi, S.A. (2012). *Biogas Energy*. Springer, New York & London.
- Anthonisen, A. C., Loher R. C., Prakasam, T. B., Srinath, E. G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal WPCF* 48(5): 835-852
- Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (Elsevier), 755-781
- Aquino, S. F., Chernicharo, C. A. L. (2005). Acumulação de ácidos gordos voláteis (VFA) em reatores anaeróbios: causas estratégicas de controlo. *Engenharia sanitária e ambiental*, Volume 10, nº 1.
- Babu, B. R., Rastogi, N. K., Raghavarao, K. S. M. S. (2008). Liquid–liquid extraction of bromelain and polyphenol oxidase using aqueous two-phase system. *Chemical Engineering and Processing*.
- Bernal, M., Albuquerque, J., Moral, R. (2009). Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresource Technology*. 100, 5444-5453.
- Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis S.G., Rozzi, A., 2002. The IWA anaerobic digestion model, nº 1 (ADM1). *Water Science and Technology* 2002; 45 (10).
- DL-276/2009. “Decreto-Lei nº 276/2009 de 2 de Outubro de 2009.” *Diário da República, 1.ª Série, nº 192*. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Deublein, D., Steinhauser, A. (2008). *Biogas from waste and renewable resources*. 1. Weinheim: Wiley-VCH.
- EPA: United States Environmental Protection Agency. (2006). *Biosolids Technology Fact Sheet. Multi-Stage Anaerobic Digestion*.

- EurObserv'ER, 2014. The state of renewable energies in Europe, 14th EurObserv'ER Report
- European Commission, EC. (2001). Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge. Part 3.- Artigo Técnico e Científico. Publicações das Comunidade Europeia, 2001, Luxemburgo.
- Ferreira, M., Marques, J., Malico, I.(2012). Biogas in Portugal: Status and public policies in a European context. *Energy Policy* 43, 267-274.
- Foladori, P., Andreottola, G., Ziglio, G. (2010). Sludge Reduction Technologies in wastewater Treatment Plants".
- Grady, L., Daigger, T., Lim, C. (1999). *Biological Wastewater Treatment*. 2º Edition. New York. Marcel Dekker, 608-609.
- Gosset, J. M., Belser, R. L. (1982). Anaerobic digestion of waste activated sludge. *Journal Environmental Engineering, ASCE* 108.
- Han, Y., Dague, R. R. (1997). Laboratory Studies on the Temperature-Phased Anaerobic Digestion of Domestic Wastewater Sludge. *Wat. Env. Res.* 69 (6), 1139-1143.
- Inagaki, N., Suzuki, S., Takemura K., Miyata, A. (1997). Enhancement of anaerobic sludge digestion by thermal alkaline pre-treatment. In: *Proceedings of the eighth international conference on Anaerobic Digestion, Sendai, Japan, May 25–29*.
- Leonardo, S. (2011). " Caracterização do Digestor anaeróbio de Lamas Biológicas da ETAR do Choupal, em Coimbra". Dissertação apresentada no Instituto Superior Técnico de Coimbra para a obtenção de grau de Mestre em Processos Químicos e Biológicos.
- Lettinga, G. (1995). *Anaerobic digestion and wastewater treatment systems*, Antonie van Leeuwenhoek, N.º 67, Kluwer Academic Publishers.
- Lissens, G., Vandevivere, P., Biey, E. M., Verstraete, W. (2001). Solid waste digesters: process performance and practice for municipal solid waste digestion. *Water Science Technology* 8, 91 – 102.
- Lourenço, N. (2010). *Vermicompostagem. Gestão de Resíduos Orgânicos. Princípios, processos e aplicações*. 1º edição, Futuramb- Gestão Sustentável de Recursos

- Mccarty., P. L. (1964). Anaerobic waste treatment fundamentals. Public Works.
- Monte, M. M. (2010). Contributo para o Estudo da Valorização Energética de Biogás em estações de Tratamento de Águas Residuais, Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção de grau de Mestre em Engenharia Sanitária.
- Mosteller, K. (2002). Energy crisis impact on anaerobic digester gas utilization technology. Fuel cells, co-generation, and other options, South Carolina Environmental Conference
- Neyens, E., Baeyens, J. (2003). A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability, *Journal of Hazardous Materials*, 98, 51 - 67.
- Nielfa, A., Cano, R., Fdz-Polanco, M. (2015). Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge". *Biotechnology Reports* 5, 14-21.
- Petric, I., Sestam, A., Sestan, I. (2009). Influence of wheat straw addition on composting of poultry manure. *Process Safety and Environmental Protection* 87, 206-212.
- Qasim, S., (1999), *Wastewater treatment plants: planning, design, and operation*, CRC Press, 2<sup>nd</sup> edition, USA
- Rohstoffe, N. F. (2009) *Guia Prático do Biogás: Geração e utilização*, 5<sup>o</sup> edição. (2010). Guia elaborado pelo Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do consumidor da Alemanha (BMELV). *Biogas-Messprogramm II*, Gulzow.
- Schieder, D., Schneider, R., Bischof, F.(2000). Thermal hydrolysis (TDH) as a pretreatment method for the digestion of organic waste. *Water Sci Technol*, 41 (2000), 181–187.
- Schmidt, E. J., Ahring, K. B. (1993). Effects of magnesium on thermophilic acetate degrading granules in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors *Enzyme. Microb Technol*, 15, 304–310.
- Schmit, K. H., Ellis, T. G. (1998). Comparison of Temperature-Phased, Phase Separation, and Single-Stage Anaerobic Codigestion of Municipal Solid Waste and Primary Wastewater Solids. *Water Resources and the Urban Environment*,

- Proceedings of the ASCE 1998 National Conference on Environmental Engineering, June, Chicago, Illinois, 500-505.
- Schulz, H., Eder, B. (2006). Biogas - Praxis. Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit. 3. Edição, ökobuch Verlag, Staufen bei Freiburg.
- Sieger, R., Stone, L. (2001). The Straight Scoop on Biosolids, 4.
- Sieger, R., Hill, C. (2004) High Performance Anaerobic Digestion Water Environment Federation Residuals and Biosolids Comittee Bioenergy Technology.
- Souza, M. E. (1984). Factores que influenciam a digestão anaeróbia. Revista DAE. 44. p. 88-94.
- Tanaka, S., Kamiyama, K. (2002). Thermochemical pre-treatment in the anaerobic digestion of waste activated sludge. Water Sci Technol ;46:173–9.
- Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K., Signey, B. ML. (1997). Effects of thermochemical pre-treatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. Water Sci Technol, 35, 209–15.
- Trautmann, N. M., Krasny, M. E. (1997). Composting in the classroom: Scientific Inquiry for High School Students. Dubuque, Iowa: Kendall/Hunt Publishing Company.
- Tchobanoglous, G., Burton, F., Stensel, H.D. (1991). Metcalf & Eddy Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. 2. New York: Mc Graw-Hill.
- Tchobanoglous, G., Burton, F., Stensel, H.D. (2003). Metcalf & Eddy Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4. New York: Mc Graw-Hill.
- Turovskiy, I. S., Mathai, P. K. Wasterwater Sludge Processing. (2006). New York: Wiley.
- Wang, Q., Kuninobu, M., Kamimoto, K., Ogawa, HI., Kato, Y.(1999). Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pre-treatment. Bioresource Technol, 68, 309–13.
- Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F., Verstraete, W. (2000). Anaerobic digestion of ozonized biosolids.

# **ANEXOS**



## ANEXO A - Balanços mássicos ao processo de digestão

### Balanços mássicos:

Na realização dos balanços mássicos foi considerado regime pseudo-estacionário em base diária, onde devido à falta de registo de caudais em algumas correntes foi necessário realizar considerações para permitir concretizar os balanços. O sistema em estudo é constituído por seis correntes, das quais, duas são gasosas (3 e 6) e as restantes (1, 2, 4 e 5) correspondem aos caudais de lamas do processo.

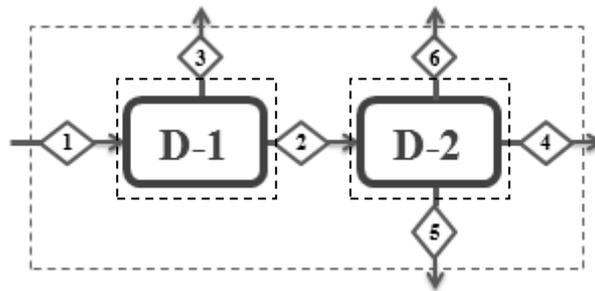


Figura A. 1- Fronteiras do sistema de digestão anaeróbia.

### Parâmetros medidos na ETAR do Choupal:

Caudal volumétrico na corrente 1 e 5.

Concentração de TS e VS nas correntes 1, 2, 4 e 5.

Os caudais volumétricos  $Q_{V1}$  e  $Q_{V2}$  foram convertidos em caudais mássicos  $Q_1$  e  $Q_2$ , considerando que a massa volúmica destas correntes é aproximadamente  $1000 \text{ kg/m}^3$ .

### Balanço mássico global ao sistema, em estado estacionário (kg/dia):

$$Q_1 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 \quad (\text{A.1})$$

onde  $Q_1$  a  $Q_6$  são os caudais mássicos (kg/dia), nas correntes de 1 a 6, respetivamente.

Balanços mássicos globais ao digestor D1 e D2:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 \quad (\text{A.2})$$

$$Q_2 = Q_4 + Q_5 + Q_6 \quad (\text{A.3})$$

Admitindo que em base diária o regime é pseudo-estacionário (não há acumulação de massa no sistema), e que os caudais mássicos das correntes de biogás  $Q_3$  e  $Q_6$  são desprezáveis comparativamente com os caudais das correntes líquidas de cada um dos digestores, as Eqs. (A.2) e (A.3) podem ser re-escritas como:

$$Q_1 \approx Q_2 \quad (\text{A.4})$$

$$Q_2 \approx Q_4 + Q_5 \quad (\text{A.5})$$

Balanços mássicos parciais em estado estacionário aos sólidos voláteis (VS):

$$Q_1 \cdot VS_1 = Q_2 \cdot VS_2 + \Gamma_{x1} \cdot V_1 \quad (\text{A.6})$$

$$Q_2 \cdot VS_2 = Q_4 \cdot VS_4 + Q_5 \cdot VS_5 + \Gamma_{x2} \cdot V_2 \quad (\text{A.7})$$

onde  $VS_1$ ,  $VS_2$ ,  $VS_4$  e  $VS_5$  são os caudais mássicos de sólidos voláteis (kg/dia) nas correntes 1, 2, 4 e 5, respetivamente;  $\Gamma_{x1} \cdot V_1$  e  $\Gamma_{x2} \cdot V_2$  correspondem aos sólidos voláteis convertidos em biogás no digestor D1 e D2 (kg VS/dia). Deste modo, considera-se que os caudais de biogás  $Q_3$  é igual  $\Gamma_{x1} \cdot V_1$  e  $Q_6$  é igual a  $\Gamma_{x2} \cdot V_2$ .

O caudal de biogás volumétrico produzido diariamente ( $\text{m}^3/\text{dia}$ ) na ETAR, tendo em conta que para cada dia se conhecem os sólidos voláteis convertidos em D1 e D2, pode ser estimado pelas Eqs.:

$$Q_{VB1} = \frac{rx1.v1}{\rho_{\text{Biogás}}} \quad (\text{A.8})$$

$$Q_{VB2} = \frac{rx2.v2}{\rho_{\text{Biogás}}} \quad (\text{A.9})$$

onde  $\rho_{\text{Biogás}}$  é a massa volúmica do biogás, que foi determinada pela Eq.(A.10)

$$\rho_{\text{Biogás}} = \%CH_4 \cdot \rho_{CH_4} + \%CO_2 \cdot \rho_{CO_2} \quad (\text{A.10})$$

A massa volúmica  $\rho_{\text{CH}_4}$  e  $\rho_{\text{CO}_2}$  foram determina pela equação de estado em condições PTN ( $T=273,15$  K e  $P= 1$  atm).

De seguida apresentam-se os cálculos exemplificativos com base no dia 18 de março de 2015:

Corrente 1:

$$Q_1=221000 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{1\text{TS}}= 221000 \times 0,0615= 13591,5 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{1\text{VS}}=13591,5 \times 0,8089=10885,3 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{1\text{LP}}= 221000-13591,5=207481 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{1\text{IS}}= 13591,5-10885,3=2706,2 \text{ kg/dia}$$

Corrente 2:

$$Q_2=221000 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{2\text{TS}}= 221000 \times 0,021= 4641 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{2\text{VS}}= 4641 \times 0,7502=3481,7 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{2\text{LP}}= 221000-4641= 216359 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{2\text{IS}}= 4641- 3481,7 =1159,3 \text{ kg/dia}$$

Corrente 3:

$$r_{x1}.V_1 = Q_{1\text{VS}}- Q_{2\text{VS}} \Leftrightarrow r_{x1}.V_1 = 10885,3-3481,7 \Leftrightarrow r_{x1}.V_1 = 7403,6 \text{ kg/dia}$$

Corrente 4:

$$Q_4 = 221000 - 57000 = 164000 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{4\text{TS}}= 57000 \times 0,0046= 262,2 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{4\text{VS}}= 262,2 \times 0,5812=152,39 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{4\text{LP}}= 164000- 262,2 = 163737,8 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{4\text{IS}}=262,2 - 152,39 =109,81 \text{ kg/dia}$$

Corrente 5:

$$Q_5 = 57000 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{5\text{TS}} = 57000 \times 0,0385 = 2194,5 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{5\text{VS}} = 2194,5 \times 0,6939 = 1522,76 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{5\text{LP}} = 57000 - 4641 = 216359 \text{ kg/dia}$$

$$Q_{5\text{IS}} = 4641 - 3481,7 = 1159,3 \text{ kg/dia}$$

Corrente 6:

$$r_{x2} \cdot V_2 = Q_{2\text{VS}} - Q_{4\text{VS}} - Q_{5\text{VS}} \Leftrightarrow r_{x2} \cdot V_2 = 3481,7 - 152,39 - 1522,76 \Leftrightarrow r_{x1} = 1806,6 \text{ kg/dia}$$

Este procedimento foi repetido para os restantes dias, e os resultados estão indicados na Tabela A.1.

Com base no caudal volumétrico de biogás estimado em cada digestor é possível determinar o caudal volumétrico global estimado no proceso de digestão, dado pela Eq.(A.11):

$$Q_V = Q_{v_{B1}} + Q_{v_{B2}} \quad (\text{A.11})$$

É de salientar que no processo de AD do Choupal foi determinado o biogás observado ( $Q_{v_{OBS}}$ ), com base em valores medidos de biogás concumido e biogás queimado, para permitir perceber a discrepância de valores

Assim, é possível a determinação do rendimento do biogás por unidade de massa de sólidos consumidos foi calculado através da Eq. (A.12).

$$SBP = \frac{Q_{v_{OBS}}}{VS_X} \quad (\text{A.12})$$

onde  $VS_X (=r_{x1}V_1 + r_{x2} \cdot V_2)$  são os sólidos voláteis convertidos nos digestores D1 e D2, kg/dia;  $Q_{v_{Biogás \text{ prod.}}}$  é o volume de biogás produzido,  $m^3/\text{dia}$ .

Assim, a massa de biogás produzido ( $m_{Biogás}$ ) pode ser estimada pela Eq.(A13):

$$m_{Biogás \text{ prod.}} = VS_X \cdot SBP \cdot \rho_{Biogás} \quad (\text{A.13})$$

## ANEXO A - Resultados dos balanços

Tabela A. 1- Resultados dos balanços mássicos aos componentes e correntes do processo em estado estacionário, com estimativa do biogás produzido.

Componentes	Correntes (kg/dia)																	
	1				2				3	4				5				6
	LP	IS	VS	QT	LP	VS	IS	QT	$r_{X1}, V_1$	LP	VS	IS	QT	LP	VS	IS	QT	$r_{X2}, V_2$
12-03-15	152427	2039	6535	161000	159052	1422	526	161000	5112	73852	86	62	74000	84320	1845	834	87000	-509
18-03-15	207414	2597	10989	221000	216359	3482	1159	221000	7507	163246	438	316	164000	54806	1523	672	57000	1520
23-03-15	150261	2511	8228	151000	157571	2486	944	161000	5742	73361	197	142	73700	84681	1856	763	87300	432
25-03-15	210618	2752	11630	201000	220725	3105	1170	225000	8526	143825	386	278	144490	77048	2405	1057	80510	314
30-03-15	196272	2420	10308	221000	205134	2861	1005	209000	7447	141772	173	125	142070	64253	1862	815	66930	826
06-04-15	218135	2846	12020	233000	228596	3224	1179	233000	8795	174961	470	339	175770	55227	1395	608	57230	1360
08-04-15	204631	3159	12211	220000	215864	2986	1150	220000	9224	141688	381	274	142400	74915	1839	846	77600	733
13-04-15	203878	2761	12361	219000	214773	3051	1175	219000	9309	139784	375	271	140430	75506	2140	924	78570	536
15-04-15	203612	2665	11723	218000	213945	2924	1131	218000	8800	139151	373	269	139430	75576	2070	924	78570	692
17-04-15	201646	2975	13379	218000	214141	2783	1076	218000	10596	134136	377	242	134580	80475	2061	883	83420	451
20-04-15	191060	2958	10982	205000	201003	2883	1114	205000	8099	128745	352	243	129340	73012	1849	799	75660	683
22-04-15	261981	3295	13724	279000	273615	3892	1493	279000	9832	202810	500	438	203747	71941	2357	955	75253	1036
12-05-15	130150	1578	5272	220000	134424	1869	706	137000	3403	99100	208	250	99558	36240	882	320	37442	779
14-05-15	110400	1472	3128	201000	112746	1650	604	115000	1478	77302	242	115	77558	35757	1149	536	37442	328
03-06-15	192249	3017	9734	221000	200921	2977	1102	205000	6757	134485	510	315	167558	35982	1017	443	84690	1536
Valor médio	193064	2657	9857	205579	201664	2846	1069	205579	7011	135273	331	243	135847	67103	1828	801	69732	688

## ANEXO B- Estimativa de parâmetros

**Tabela B. 1-** Resultados da produção específica de biogás na ETAR

Dias	OLR (kg/(m <sup>3</sup> .d))	VS <sub>x</sub> (kg/dia)	Biogás "observado" (m <sup>3</sup> /dia)	SBP (m <sup>3</sup> /kg VS <sub>x</sub> )	Dias	OLR (kg/m <sup>3</sup> .d)	VS <sub>x</sub> (kg/dia)	Biogás "observado" (m <sup>3</sup> /dia)	SBP (m <sup>3</sup> /kg VS <sub>x</sub> )
16-Mar	2,15	5117	2092	0,42	26-	2,22	5283	909	0,17
18-Mar	3,08	7343	1523	0,21	27-	1,91	4552	916	0,20
22-Mar	2,25	5349	1522	0,28	28-	1,17	2791	754	0,27
26-Mar	3,42	8140	1566	0,19	29-	3,48	8273	1038	0,13
28-Mar	2,39	5681	1939	0,34	30-	2,43	5781	995	0,17
30-Mar	3,08	7343	1886	0,26	01-	2,11	5017	1061	0,21
01-Abr	2,99	7110	1704	0,24	02-	1,52	3621	1092	0,30
03-Abr	2,86	6811	1535	0,23	03-	2,00	4751	966	0,20
07-Abr	3,04	7243	1776	0,25	04-	1,61	3821	1012	0,26
09-Abr	2,88	6844	1698	0,25	05-	3,18	7575	1061	0,14
11-Abr	2,99	7110	1430	0,20	06-	2,57	6113	804	0,13
12-Abr	3,29	7841	1389	0,18	07-	2,69	6413	976	0,15
13-Abr	3,06	7276	1576	0,22	08-	2,64	6280	1463	0,23
14-Abr	2,93	6977	1567	0,22	09-	2,90	6911	1854	0,27
15-Abr	3,18	7575	1579	0,21	10-	2,44	5814	1852	0,32
16-Abr	2,87	6844	1805	0,26	11-	3,42	8140	2022	0,25
17-Abr	3,04	7243	1207	0,17	12-	2,86	6811	1780	0,26
18-Abr	2,82	6712	1704	0,25	13-	3,35	7974	1844	0,23
19-Abr	3,70	8805	1675	0,19	14-	3,08	7343	1842	0,25
20-Abr	2,86	6811	1611	0,24	15-	2,50	5947	1786	0,30
21-Abr	3,17	7542	1700	0,23	16-	2,25	5349	1782	0,33
22-Abr	3,89	9270	1726	0,19	17-	1,26	2990	1756	0,59
23-Abr	2,50	5947	1136	0,19					
24-Abr	1,17	2791	869	0,31					
25-Abr	1,37	3256	635	0,20					

\* Considerou-se uma concentração aproximadamente constante de sólidos voláteis nas LM e estimou-se VS<sub>x</sub> com base na Eq. (6.7);

## ANEXO C- Características dos digestores

**Tabela C. 1-** Características operatórias e de dimensionamento dos digestores

<b>Parâmetros</b>	<b>Digestor primário</b>	<b>Digestor secundário</b>
Temperatura	Gama mesofílica, entre 25-40 °C	Gama mesofílica, entre 25-40 °C
Pressão	Baixa pressão, 0-35 cW	Baixa pressão, 0-35 cW
Volume máximo de lamas (m <sup>3</sup> )	3424	3424
Volume mínimo de lamas (m <sup>3</sup> )	3285	3285
Diâmetro (m)	20	20
Alimentações	- Descontínuo - 3 a 5 vezes ao dia, no total 160 a 270 m <sup>3</sup> ; - Purga superior do digestor	Descontínuo - uma vez ao dia, entre 160 a 270 m <sup>3</sup> (depende do que entrou em D1)  - Purga superior do digestor
Agitação	Injeção de gás na base do digestor- 6 h de agitação no total, com uma hora e meia se paragem;	Injeção de gás na base do digestor- apenas aquando da alimentação do digestor.
Aquecimento	1 permutador (exterior)	1 permutador (exterior)