



Cátia Isabel Fernandes Alves

Otimização do desempenho da digestão anaeróbia de resíduos agroindustriais

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

Setembro/2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Cátia Isabel Fernandes Alves

Otimização do desempenho da digestão anaeróbia de resíduos agroindustriais

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

Orientadores:

Prof. ^a Doutora Margarida Maria João de Quina

Prof. Doutor Luís Miguel Moura Neves Castro

Setembro/2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Agradecimentos

Pretendo expressar o meu profundo agradecimento a todas as pessoas que, de algum modo, tornaram possível a realização deste trabalho.

À Prof. Doutora Margarida Quina, ao Prof Doutor Rui Martins e ao Prof Doutor Luís Miguel Castro endereço um agradecimento muito especial pela disponibilidade, simpatia, com a qual me orientaram, apoiaram e incentivaram durante todo o percurso experimental bem como na elaboração desta tese.

À Daniela por ser sempre incansável na ajuda do laboratório, pelas palavras de encorajamento proferidas diariamente.

Ao senhor José pela enorme disponibilidade para me ajudar a resolver os vários problemas técnicos da instalação laboratorial que foram uma constante neste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório pelas gargalhadas, trocas de saberes e interajuda que, sem dúvida, fez a diferença no dia-a-dia do laboratório.

À minha família e amigos por todo o afeto, confiança e apoio prestado durante a realização deste trabalho.

A todos, muito obrigada!

Resumo

A digestão anaeróbia é um processo mediado por microrganismos específicos, que na ausência de oxigênio, decompõem substratos orgânicos complexos, produzindo compostos simples. Esta é uma das alternativas mais promissoras, para a eliminação de resíduos sólidos das mais diversas proveniências. O biogás, principal produto da digestão anaeróbia, é uma fonte de energia limpa muito promissora, dadas as suas inúmeras aplicações.

Este trabalho tem, como principal objetivo, otimizar as condições de operação da AD de resíduo de figo e de batata, mais propriamente determinar a razão substrato inóculo ótima, e avaliar a viabilidade da AcoD de resíduo sólido de lagares de azeite e resíduo de figo para diferentes proporções. Recorreu-se a dois reatores de 3.5 L de volume efetivo, em condições mesofílica (36 °C), os quais foram carregados com lamas de digestão anaeróbia provenientes da estação de tratamento de águas residuais municipal. Realizaram-se 5 ensaios em que foi alimentado resíduo de figo com proporções S/I (g VS/g VS₀) de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.2. Para o resíduo de batata realizaram-se três ensaios com razão S/I de 0.2, 0.6 e 0.8. Para os ensaios de co digestão anaeróbia com resíduo sólido de lagares de azeite realizaram-se 3 ensaios, em que a proporção deste face ao resíduo de figo foi de 10, 50 e 100%. Ao longo dos ensaios foram monitorizados parâmetros com pH, alcalinidade, ácidos gordos voláteis, carência química de oxigênio e volume de biogás produzido.

Os resultados alcançados indicam que a razão S/I ótima é de 0.6, razão para a qual não é necessária qualquer intervenção no sistema, uma vez que este tem capacidade de se autorregular. Revelam ainda que, quando a carga orgânica alimentada é excessiva (razão S/I > 0.6) o sistema apresenta sinais de instabilidade, sendo a produção de biogás é inibida ou mesmo cessada, por sua vez, o rendimento de produção de metano é também afetado. No ensaio F e P, a produção específica de biogás para a razão S/I ótima foi de 458.81 mL gVS⁻¹ e 358.4 mL gVS⁻¹, respetivamente, já a percentagem de metano média foi de 61% e 57%. Todos os parâmetros monitorizados mantiveram-se estáveis, apesar do resíduo de batata devido à sua composição, acidifica mais facilmente o reator. O resíduo sólido de lagares de azeite não se revelou atrativo para substrato da digestão anaeróbia, sendo a produção específica de biogás 35% e 24% inferior do que co digerido.

Este estudo mostrou que a otimização da digestão anaeróbia permite no mesmo período de tempo a produção de mais biogás e de melhor qualidade, sendo o resíduo de figo e de batata os mais adequados para substrato deste processo.

Abstract

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas	x
Lista de Acrónimos	xii
1. Introdução	1
1.1. Âmbito e motivação	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Estrutura da dissertação	2
2. Fundamentos Teóricos a cerca da Digestão Anaeróbia	3
2.1. Fases da digestão anaeróbia.....	3
2.2. Parâmetros Processuais.....	5
2.2.1. Temperatura.....	5
2.2.2. pH, Alcalinidade e VFA	5
2.2.3. Razão Carbono Azoto.....	6
2.2.4. Compostos inibitórios.....	7
2.2.5. Potencial <i>Redox</i>	9
2.2.6. Pressão parcial de hidrogénio	9
2.2.7. Caudal de carga orgânica.....	9
2.2.8. Tempo de retenção de sólidos	10
2.2.9. Tempo de retenção hidráulico	10
2.2.9. Agitação.....	11
2.2.10. Luminosidade	11
2.2.11. Tamanho do resíduo	11
2.3. Reatores anaeróbios.....	11
2.4. Pré-tratamentos	13

2.4.1. Pré-Tratamento Físico/Mecânico	14
2.4.2. Pré-Tratamento Térmico.....	15
2.4.3. Pré-Tratamento Químico	15
2.4.4. Pré-Tratamento Biológico	15
2.4.5. Pré-Tratamentos combinados	16
2.5. Produtos da Digestão Anaeróbia	16
2.5.1. Biogás	16
2.5.2. Lamas de Digestão.....	17
2.6. Co-digestão.....	17
2.7. Biogás em Portugal.....	17
3. Estado da Arte	19
3.1. Caracterização do resíduo.....	19
3.2. Caracterização do inóculo	21
3.3. Condições operatórias e rendimentos de produção de biogás	22
4. Materiais e Métodos	27
4.1. Resíduos e Inóculo	27
4.2. Instalação Experimental	27
4.3. Modo de Operação.....	28
4.4. Metodologias Experimentais	30
4.4.1. Teor de Sólidos.....	30
4.4.2. Determinação de Carbono	32
4.4.3. pH	32
4.4.4. Alcalinidade e ácidos gordos voláteis	32
4.4.6. Carência Química de Oxigénio	33
4.4.10. Lenhina	34
4.4.8. Determinação da composição de biogás.....	34
4.4.9. Potencial bioquímico de metano.....	35
4.4.10. Análise Elementar.....	35

5. Resultados e Discussão	Erro! Marcador não definido.
5.1. Caracterização dos resíduos e lamas	37
5.2. Análise da digestão anaeróbia de FgW.....	39
5.2.1. Monitorização do pH, alcalinidade, VFA e sCOD.....	39
5.2.2. Produção de biogás.....	42
5.2.3 Teor em Metano.....	44
5.3. Análise da AcoD OMSW-FgW	45
5.3.1. Monitorização do pH, alcalinidade e VFA.....	45
5.3.2. Produção de biogás.....	47
5.3.3. Teor em Metano.....	48
5.4. Análise da digestão anaeróbia de PW.....	49
5.4.1. Monitorização do pH, alcalinidade, VFA e sCOD.....	49
5.4.2. Produção de biogás.....	51
5.4.3 Teor em metano	52
5.5. Comparação de desempenho	53
6. Conclusões e propostas de trabalhos futuros.....	55
7. Bibliografia.....	59
Anexo 1 – Determinação da composição de biogás	1
Anexo 2 – Determinação do SBP a partir do BMP e VS alimentados.....	3

Índice de Figuras

Figura 2.1. Esquema da AD.....	3
Figura 2.2. Tipos de pré-tratamentos a resíduos.....	14
Figura 4.1. Esquema da instalação laboratorial de AD: (1) reator, (2) placa de agitação, (3) banho térmico, (4) gasómetro de biogás, (5) coletor de amostras de biogás, (6) coletor de amostras, (7) válvula de alimentação.	28
Figura 5.1. Variação dos parâmetros monitorizados na AD: (a) pH; (b) TA; (c) VFA e (d) VFA/TA.....	40
Figura 5.2. Valores de sCOD para os ensaios F3, F4 e F5.....	42
Figura 5.3. Produção específica de biogás diferencial e acumulada para a AD de FgW: (a) F1; (b) F1; (c) F3; (d) F4, (e) F5 e (f) SBP para cada razão S/I.	43
Figura 5.4. (a): SMP e % de CH ₄ para cada razão S/I; (b) Volume de CH ₄ experimental e estimado para os ensaios.....	44
Figura 5.5. Variação dos parâmetros monitorizados na AcoD: (a) pH; (b) TA; (c) VFA e (d) VFA/TA.....	46
Figura 5.6. Valores de sCOD para os ensaios de AcoD.....	47
Figura 5.7. Produção específica e diferencial de biogás para a AcoD OMSW-FgW: (a) C1; (b) C2; (c) C3 e (d) SBP acumulado para cada ensaio.....	48
Figura 5.8. Teor de metano para cada ensaio: (a) SMP e %CH ₄ e (b) Volume de CH ₄ experimental e estimado.	48
Figura 5.9. Variação dos parâmetros monitorizados na AD: (a) pH; (b) TA; (c) VFA e (d) VFA/TA.....	50
Figura 5.10. Valores de sCOD para os ensaios de AD de PW.....	51
Figura 5.11. Produção específica de biogás diferencial e acumulada para a AD de PW: (a) P1; (b) P2; (c) P3.	52
Figura 5.12. (a): SMP e % de CH ₄ para cada razão S/I; (b) Volume de CH ₄ experimental e estimado para os ensaios.....	52
Figura 5.13. SBP e SMP de cada ensaio, FgW, OMSW, PW, para a razão ótima S/I de 0.6. .	54
Figura A1. 1. Esquema da sequência de etapas a realizar para determinar a % de metano no biogás.....	1

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Concentração crítica de vários inibidores da AD.	7
Tabela 2.2. Efeito da concentração de amônia na AD.....	8
Tabela 2.3. Concentração de inibição de diferentes metais em solução num digestor de AD. ...	9
Tabela 2.4. Tipos de digestores anaeróbios, modo de operação e principais aplicações.	13
Tabela 3.1. Literatura relativa à caracterização do resíduo.	20
Tabela 3.2. Caracterização de inóculos utilizados em diversos processos de AD.	22
Tabela 3.3. Síntese dos parâmetros fundamentais de dez estudos de AD para FW, FVW, PW e OMSW.....	24
Tabela 4.1. Parâmetros de operação dos diferentes ensaios.	29
Tabela 4.2. Parâmetros e frequência de monitorização ao longo dos ensaios de digestão anaeróbia.....	30
Tabela 5.1. Caracterização do resíduo de figo.....	37
Tabela 5.2. Caracterização do resíduo sólido de lagares de azeite.....	37
Tabela 5.3. Caracterização do resíduo de batata.	37

Lista de Acrónimos

AcoD – *Anaerobic co-digestion*

AD – *Anaerobic digestion*

APW - *Aloé peel waste*

COD – *Chemical oxygen demand*

CSTR - *Continuously stirred tanks reactors*

db – *Dry base*

DM – *Dairy manure*

FgW – *Fig Waste*

HRT – *Hydraulic retention time*

OLR – *Organic loading rate*

OMSW – *Olive mil solid waste*

2P-OMW – *two phase olive mil waste*

PA – *Partial alcalinity*

PPW – *Potato peel wate*

PPW-FR – *Potato pells waste fermentation residue*

PTr – *Pretreatment*

sCOD – *Soluble chemical oxygen demand*

SRT – *Solid retention time*

TA – *Total alcalinity*

TC – *Total carbon*

tCOD – *Total chemical oxygen demand*

TKN – *Total kjheldal nitrogen*

TN – *Total nitrogen*

TOC – *Total organic carbon*

TPh – *Total phenolic*

TS - *Total solids*

TSS – *Total suspended solids*

VFA – *Volatile fatty acids*

VOC – *Volatile organic compounds*

VS – *Volatile solids*

VSS – *Volatile suspended solids*

wb – *Wet base*

1. Introdução

1.1. Âmbito e motivação

Atualmente há, uma crescente tomada de consciência dos problemas ambientais provocados pela atividade humana, que tem levado à degradação de vários ecossistemas. Assim, cada vez mais são implementadas políticas sustentáveis de gestão de recursos, no âmbito da proteção ambiental.

Na nossa sociedade, o setor energético é um dos mais relevantes, e a crescente preocupação com a privação no consumo dos combustíveis fósseis aliada ao impacto ambiental devido ao uso destes combustíveis, tem levado a um interesse no desenvolvimento e implementação de tecnologias de produção de biocombustíveis. Assim, nas últimas décadas, tem-se apostado na produção de biocombustíveis como alternativa aos combustíveis fósseis (Divya, Gopinath, and Merlin Christy 2015).

A digestão anaeróbia (AD – *anaerobic digestion*) é considerada uma das mais antigas e, bem estudadas tecnologias de tratamento e estabilização de resíduos orgânicos, que permite a conservação de energia através da conversão de materiais de diversas proveniências (e.g. resíduos sólidos urbanos, alimentares, agroindustriais, lamas) numa fonte de energia renovável. A partir da crise energética de 1970, registou-se um enorme crescimento da prática da AD, tendo vindo desde então, a ser alvo de melhorias constantes, sendo considerada, atualmente, uma tecnologia bem estabelecida. O biogás, principal produto da AD, é composto por metano, dióxido de carbono e outros gases, e como tal apresenta grande potencial energético para a geração de energia elétrica ou no aquecimento. Como subproduto, são produzidas lamas de digestão que apresentam aplicabilidade como fertilizante orgânico agrícola, promovendo assim a economia circular (Yuan and Zhu 2016).

De entre os inúmeros tipos de resíduos que podem ser utilizados na AD, os resíduos agropecuários são os que apresentam um potencial de produção de biogás mais atrativo, quando comparado com os resíduos sólidos urbanos ou os resíduos agroindustriais, no entanto, de entre estes últimos os resíduos de frutas são os mais apropriados à produção de biogás (Divya, Gopinath, and Merlin Christy 2015).

A AD apresenta inúmeras vantagens relevantes, tais como a produção reduzida de lamas, necessidades energéticas reduzidas, facilidade de operação e recuperação de energia. Globalmente, a produção energética é positiva, e como a produção de biogás pode substituir os combustíveis fósseis, esta via pode reduzir a emissão de gases com efeito de estufa. Atendendo

à crescente demanda por energias limpas, proteção do ambiente e às elevadas quantidades de resíduos produzidas, a AD é claramente atrativa, já que representa não só uma oportunidade de diminuir a poluição ambiental, mas também permite a produção de biogás e fertilizantes orgânicos (Khalid et al. 2011).

Neste âmbito, e tendo em conta o potencial da AD, este trabalho pretende aprofundar e otimizar o potencial da utilização de resíduos agroindustriais, como o resíduo de figo, o resíduo de lagares de azeite e o resíduo de casca de batata para a produção de biogás.

1.2. Objetivos

O presente trabalho tem por principal objetivo otimizar o processo de digestão anaeróbia de resíduos agroindustriais, como o resíduo de figo (FgW – *fig waste*) e a casca de batata (PW – *potato waste*) utilizando lamas de digestão anaeróbia obtidas de uma estação de tratamento de águas residuais, explorando a influência da variação da razão substrato/inóculo na quantidade e qualidade de biogás produzido. Avaliou-se, também, a viabilidade da co-digestão (AcoD – *anaerobic co-digestion*) do resíduo de lagares de azeite (OMSW – *olive mil solid waste*) de 3 fases e com o resíduo de figo.

As experiências laboratoriais de Ad foram monitorizadas ao nível da evolução do pH, carência química de oxigênio (COD – *chemical oxygen demnad*), alcalinidade total (TA – *total alkalinity*), alcalinidade parcial (PA – *partial alkalinity*), concentração de ácidos gordos voláteis (VFA – *volatile fatty acids*) e composição do biogás. A instalação laboratorial operou na gama mesofílica e em modo descontínuo.

1.3. Estrutura da dissertação

Esta tese está organizada em seis capítulos. No Capítulo 1, é apresentado o âmbito, motivações e objetivos do trabalho. No Capítulo 2 são resumidos os fundamentos teóricos essenciais à compreensão de todo o trabalho. No Capítulo 3 é apresentada a revisão bibliográfica sobre esta temática, nomeadamente, a caracterização dos resíduos, inóculo, composição típica do biogás e condições de operação. No Capítulo 4 são descritos os materiais e métodos utilizados no decorrer do trabalho. No Capítulo 5 são apresentados os resultados, bem como a análise crítica dos mesmos. No Capítulo 6 estão resumidas as principais conclusões e, são ainda indicadas, algumas sugestões de complementos futuros ao trabalho realizado.

2. Fundamentos teóricos

A digestão anaeróbia é um processo microbiológico que, anaeróbio que, permite a degradação da matéria orgânica através da mineralização parcial do carbono com conseqüente produção de metano, dióxido de carbono e uma reduzida quantidade de biomassa bacteriana. Este processo pode ocorrer naturalmente no ambiente, ou em ambientes controlados como são exemplo os digestores anaeróbios (Bolzonella 2011).

A AD é considerada uma tecnologia muito atrativa já que permite a redução e estabilização de resíduos, a destruição parcial de organismos patogênicos e a produção de energia.

2.1. Fases da digestão anaeróbia

As vias metabólicas de conversão da matéria orgânica por via anaeróbia são, complexas dado que envolve uma grande variedade de percursos metabólicos. Atualmente, admite-se que a AD inclui quatro fases sequenciais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, tal como se mostra na Figura 2.1.

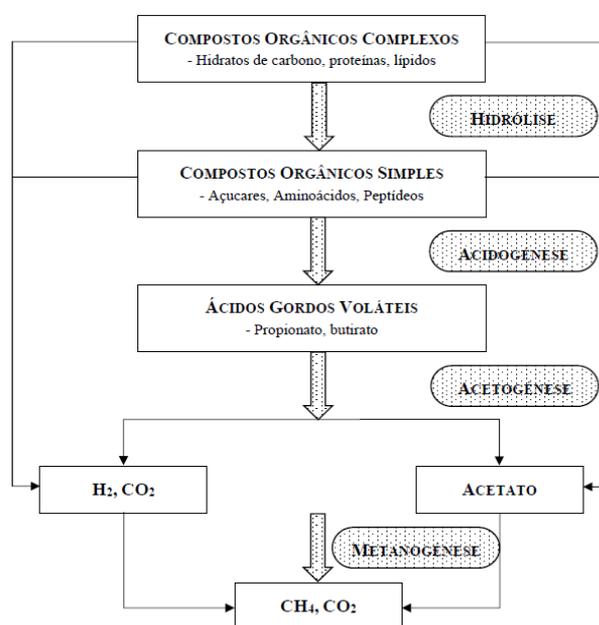


Figura 2.1. Representação esquemática do processo de AD (adaptado de Zhang et al. 2014).

Hidrólise

A hidrólise é a primeira etapa da AD, em que por ação de exoenzimas (hidrólases), materiais de elevado peso molecular (e.g. proteínas, hidratos de carbono) são convertidos a moléculas de

baixo peso molecular, monómeros (e.g. aminoácidos, ácidos gordos) (Zhang et al. 2014). Esta etapa é fortemente condicionada por fatores, como, a temperatura, o tempo de residência no digestor, a composição e forma do substrato, o pH e a concentração de compostos inibitórios (Molino et al. 2013). A hidrólise é a etapa limitante, na grande maioria dos processos de AD, devido a alta produção de compostos tóxicos (e.g. compostos heterocíclicos) ou ácidos gordos voláteis (VFA). No entanto, caso o substrato apresente biodegradabilidade elevada a metanogénese é a etapa limitante (Arhoun et al. 2013). Vários tem sido os esforços, a fim de, encontrar um pré-tratamento adequado que acelere a hidrólise, permitindo ainda a obtenção de subprodutos de maior valor acrescentado.

Acidogénese

Na acidogénese, bactérias fermentativas degradam os monómeros resultantes da hidrólise em ácidos orgânicos de cadeia curta (propionato, butirato, acetato), álcoois, H₂ e CO₂ (Zhang et al. 2014). A população envolvida na fase acidogénica representa 90% da população bacteriana total dos digestores anaeróbios. Dado o curto período de duplicação destas bactérias, a acidogénese não limita o processo (Deublein and Steinhauser 2010).

Acetogénese

Na fase acetogénica, os substratos orgânicos produzidos na acidogénese servem de substrato às bactérias acetogénicas sendo convertidos, essencialmente, a ácido acético, hidrogénio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂). A eq. (2.1) descreve a reação acetogénica que ocorre:



Metanogénese

Por fim, a metanogénese, corresponde à etapa onde ocorre, a produção de metano. As bactérias metanogénicas convertem os compostos produzidos na etapa anterior em metano, dióxido de carbono e água (Molino et al. 2013).

A metanogénese pode ser descrita nas seguintes expressões:



Dada a semelhança de fenómenos entre a etapa de hidrólise e acidogénese, bem como a acetogénese e a metanogénese, a AD pode agrupar-se em duas grandes etapas. Assim é

favorável à estabilidade e eficiência do processo, que a velocidade destas seja aproximadamente igual.

2.2. Parâmetros processuais

Sendo a AD um processo biológico, no qual estão envolvidos vários microrganismos é fundamental assegurar condições de estabilidade, afim destes manterem altos níveis de degradação da matéria orgânica. Os principais parâmetros a controlar na AD são a temperatura, pH, alcalinidade e concentração de ácidos gordos voláteis, características do substrato, nutrientes e presença de compostos inibitórios, potencial *redox*, pressão parcial de hidrogénio, caudal de carga orgânica, tempo de retenção hidráulico, tempo de retenção de sólidos, agitação, luminosidade e tamanho do resíduo. Os parâmetros com maior relevância na AD serão, seguidamente, discutidos em detalhe.

2.2.1. Temperatura

A temperatura é um parâmetro crucial na atividade biológica dos microrganismos e, conseqüentemente, na velocidade de biodegradação dos compostos orgânicos. A AD pode ocorrer em regime psicrófilo (10-30°C), mesófilo (30-40°C) e termófilo (50-60°C) (Zhang et al. 2014). A gama mesófila e termófila são as mais adequadas ao bom funcionamento das bactérias metanogénicas. A AD em condições termofílicas revela vantagens, tais como: taxas metabólicas e de crescimento específico e de destruição de agentes patogénicos. As produções de biogás são mais elevadas, devido à aceleração da etapa de hidrólise (Ge, Xu, and Li 2016). No entanto, as principais desvantagens são o facto do processo ser mais sensível a mudanças ambientais, sendo que variações pontuais de temperatura ou da carga orgânica podem provocar a falha do processo, há a formação e acumulação de maiores quantidades de VFAs, são requeridas grandes quantidades de energia para manter a temperatura e ainda, é necessário um maior controlo do processo, comparativamente à AD em regime mesofílico (Mao et al. 2015).

A manutenção da temperatura constante no digestor é fundamental ao bom funcionamento da AD, já que flutuações nesta variável podem provocar efeitos nefastos nas bactérias, em especial nas acidogénicas e metanogénicas.

2.2.2. pH, alcalinidade e VFA

É fundamental controlar devidamente o pH, a fim de maximizar a eficiência global do processo. O pH afeta a atividade enzimática e o metabolismo dos microrganismos. Segundo Arhoun et

al., 2013, o pH ideal para a AD encontra-se entre 6,8 e 7,2, sendo que para valores inferiores a 6,6 o crescimento de bactérias de interesse é fortemente reduzido. No entanto, os diferentes microrganismos intervenientes na AD carecem de pH distintos, e.g. valores entre 4,0-8,5 são adequados para as bactérias fermentativas, enquanto pH na gama 6,5-7,2 favorece as bactérias metanogénicas. Dado que as bactérias metanogénicas são as responsáveis pelo produto fundamental do processo (o biogás) e dada a sua sensibilidade a variações de pH, deve garantir-se pH próximo do ideal (6,5-7,2) (Zhang et al. 2014).

A alcalinidade resulta do equilíbrio existente entre o dióxido de carbono e os iões de bicarbonato presentes no digestor, que asseguram resistência significativa a alterações na concentração de substâncias ácidas ou básicas. Manter esta capacidade tampão do processo é importante, de modo a garantir a estabilidade do digestor. De facto, a produção de ácidos gordos voláteis facilmente provoca a diminuição para níveis indesejados e pH. O seu valor é proporcional à concentração de bicarbonato presente no digestor, podendo expressar-se como alcalinidade parcial (PA) ou alcalinidade total (TA). A fim de garantir a estabilidade do processo, a TA do digestor deve ser superior a 1,5 g CaCO₃/L (Deublein and Steinhauser 2010).

Ácidos gordos voláteis são ácidos de cadeia curta (e.g. acético, propiónico, fórmico), produtos intermédios da etapa de hidrólise da AD. No entanto, a acumulação de VFAs reflete-se na redução do pH e, conseqüentemente na instabilidade no processo. Concentrações de VFAs inferior a 1-4 g/L garantem, em geral, a estabilidade do processo. Quando a concentração de ácido acético ou propiónico é superior, a 4 g/L e 1 g/L, respetivamente, observa-se instabilidade no digestor ou mesmo falha deste. Os VFAs com maior relevância no processo são o ácido acético e propiónico, e o controlo da proporção destes é também uma forma válida de avaliar a estabilidade do processo. Para razões, ácido acético/ácido propiónico, superiores a 2 a estabilidade do processo está assegurada. Na prática o controlo da razão entre a alcalinidade total e os ácidos gordos voláteis é muito utilizado nos processos industriais, se a razão VFA/TA for inferior a 0,3 estão asseguradas todas as condições de estabilidade, entre 0,3-0,8 observam-se alguns sinais de instabilidade e para razões superiores a 0,8 o pH torna-se instável e a produção de biogás é inibida.

2.2.3. Razão carbono azoto

A concentração de nutrientes no digestor tem um papel determinante no desempenho do processo, dado que condicionam o crescimento microbiano e a síntese de enzimas e cofatores indispensáveis às reações bioquímicas e metabólica. A AD é bastante afetada pela razão carbono/azoto (C/N), dado que o carbono constitui uma fonte de energia para os

microrganismos, enquanto o azoto estimula o crescimento microbiano (Hilkiah Igoni et al. 2008). Neste tipo de processos, razões entre 20-30 são tidas como favoráveis ao processo segundo Zhang et al. 2014. Khalid et al. 2011 recomenda razões compreendidas entre 22 e 25. Para razões C/N reduzidas a produção de amónia é favorecida e, conseqüentemente, a produção de metano é inibida. Por outro lado para razões C/N elevada, há carência de azoto, havendo dificuldade na produção de proteínas essenciais ao metabolismo dos microrganismos (Deublein and Steinhauser 2010).

2.2.4. Compostos inibitórios

Muitas substâncias orgânicas e inorgânicas podem ser tóxicas para os microrganismos anaeróbios. Os compostos inibitórios podem entrar no processo por via do substrato, ou serem resultantes do metabolismo das bactérias. Segundo Deublein and Steinhauser 2010, consoante os efeitos causados, os compostos inibitórios podem agrupar-se da seguinte forma:

-inibidores metabólicos: têm ação reversível, sendo a atividade original recuperada após a sua eliminação parcial ou total do meio;

-inibidores fisiológicos: os seus efeitos perduram mesmo após a sua remoção do meio, uma vez que afetam os constituintes sub-celulares das bactérias;

-agentes bactericidas: conduzem à morte da flora bacteriana, ou seja, efeitos irreversíveis.

As substância inibitórias afetam, principalmente, as etapas acetogénica e metanogénica da AD, provocando uma diminuição na produção de metano e posteriormente a acidificação do reator.

Na Tabela 2.1, indica-se a concentração ideal, para alguns nutrientes na AD, bem com a concentração partir da qual a inibição se faz sentir.

Tabela 2.1. Concentração crítica de vários inibidores da AD Appels et al. 2008.

Ião	Concentração (mg/L)		
	Ideal	Inibição moderada	Inibição elevada
Cálcio (Ca ²⁺)	100-200	2500-4000	8000
Sódio (Na ⁺)	100-200	3500-5500	8000
Potássio (K ⁺)	200-400	2500-4500	12000
Magnésio (Mg ²⁺)	75-150	1000-1500	3000

Compostos como a amónia, sulfuretos, metais pesados, metais alcalinos, oxigénio, hidrogénio, VFA para determinadas concentrações podem inibir o processo (Drosg 2013).

Amónia

Amónia forma-se durante a degradação de proteínas ou compostos ricos em azoto, podendo existir sob a forma ionizada, NH_4^+ , ou na forma gasosa dissolvida NH_3 . Quando presente em concentrações moderadas auxilia no crescimento das bactérias do processo, no entanto quando em concentrações elevadas torna-se tóxica para os microrganismos. A amónia tem um papel preponderante no balanceamento da razão C/N. Em geral, a amónia é baixa quando C/N da alimentação é inferior a 30, resultando numa baixa eficiência da AD (Zhang et al. 2014). Estudos recentes referem que a amónia pode melhorar a capacidade tampão do sistema neutralizando os VFA formados ao longo do processo. A concentração de amónia livre aumenta com o aumento do pH e temperatura.

Na Tabela 2 está presente o efeito da concentração da amónia no processo de AD.

Tabela 2.2. Efeito da concentração de amónia na AD (adaptado de Wu et al. 2010).

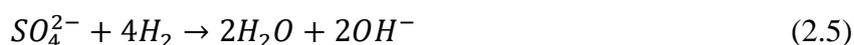
Concentração de amónia (mg/L)	Efeito na AD
50-200	Benéfico
200-1000	Sem efeito adverso
1500-3000	Inibitório para pH superior a 7
> 3000	Tóxico

Oxigénio

As bactérias metanogénicas carecem de um ambiente livre de oxigénio, e pequenas quantidades de oxigénio podem causar a sua morte, cessando assim a produção de biogás. No entanto, é extremamente difícil garantir que no interior do digestor não existe oxigénio. Graças à coexistência no processo de bactérias anaeróbias facultativas, o processo de AD pode decorrer, normalmente, já que estas consomem o oxigénio presente no digestor, desde que em pequenas quantidades, sem prejuízo para as bactérias metanogénicas (Deublein and Steinhauser 2010).

Compostos de enxofre

A presença de sulfato na AD pode ser, manifestamente indesejável, já que o H_2S se forma preferencialmente através das Eq.(2.5) e (2.6), reduzindo a formação de metano.



Adicionalmente o ácido sulfúrico também se forma como subproduto da AD e a sua toxicidade aumenta proporcionalmente com o aumento da temperatura (Deublein and Steinhauser 2010).

Metais pesados

A presença de metais pesados, em altas concentrações, pode causar a inibição da atividade enzimática ou até a morte dos microrganismos, pois estes ligam-se às enzimas, provocando a sua inativação e, conseqüentemente, a falha na atividade dos microrganismos. No entanto, a síntese de enzimas carece de quantidades mínimas ou mesmo vestigiais de alguns metais para a sua ativação. Metais como chumbo, cádmio, ferro, cobre, zinco, níquel e crômio são, particularmente, tóxicos para a AD, quando presentes em altas concentrações, tal como se pode constatar na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Concentração de inibição de diferentes metais em solução num digestor de AD (adaptado de Appels et al. 2008).

Substância	Concentração mínima requerida (mg/L)	Concentração de inibição (mg/L)	
		Ião	Carbonato
Pb	0,02-200	8-340	n.a.
Cd	n.a	70-600	180
Fe	1-10	n.a.	1750
Cu	Essencial para bactérias acetogénicas	5-300	170
Zn	Essencial para bactérias acetogénicas	3-400	160
Ni	0.005-0.5	10-300	n.a.
Cr	0.005-50	28-300	530

2.2.5. Potencial *redox*

Num digestor anaeróbio o potencial *redox* deve ser tão negativo quanto possível, para assegurar o metabolismo dos microrganismos, sendo desejável que assuma valores pelo menos inferiores a -300mV (Drosg 2013).

2.2.6. Pressão parcial de hidrogénio

A simbiose perfeita entre as bactérias acetogénicas (produtoras de hidrogénio) e as bactérias metanogénicas (consumidoras de hidrogénio) é um fator de extrema importância. Para tal a concentração de hidrogénio deve ser balanceada. Por um lado, as bactérias metanogénicas necessitam de hidrogénio para a produção estável de metano. Por outro lado, se as bactérias acetogénicas estão envolvidas em altas concentrações de hidrogénio para a sua produção. A pressão parcial de hidrogénio ideal depende do substrato a tratar e dos microrganismos presentes (Deublein and Steinhauser 2010).

2.2.7. Caudal de carga orgânica

O caudal de carga orgânica (OLR – *organic loading rate*) do digestor anaeróbio representa a quantidade de sólidos voláteis alimentados por unidade de volume e tempo. Normalmente é

expressa em $\text{kgVS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-3}$. O OLR varia consoante o tipo de resíduo alimentado ao digestor, pois o nível da atividade bioquímica varia em função das suas características. No entanto, durante o arranque de uma unidade de AD, o OLR é aumentado lentamente, a fim da correta adaptação dos microrganismos (Mao et al. 2015). Geralmente a nível económico é mais vantajoso operar a OLR elevado, para que o reator tenha dimensões mais pequenas. Grandes perturbações no OLR podem perturbar o equilíbrio da AD. Para substratos facilmente biodegradáveis, por exemplo açúcares e amidos, operara com elevado OLR promove as reações da fase acidogénica, o que potencia o aparecimento de VFAs no digestor. Nesta situação, a concentração de metano no biogás diminui e caso a concentração de VFAs aumente para lá da capacidade tampão do reator ocorrendo a redução do pH. Adicionalmente, o OLR afeta o rácio da matéria orgânica alimentada e dos microrganismos que a degradam ($\text{VS}:\text{VS}_0$), quando este rácio é superior ao ótimo há uma sobrecarga orgânica, e como consequência, a matéria orgânica é apenas parcialmente degradada (Hilkiyah Igoni et al. 2008).

2.2.8. Tempo de retenção de sólidos

O tempo de retenção de sólidos (SRT – *solid retention time*), no digestor, traduz a média de tempos que os sólidos permanecem no digestor. Caso SRT seja inferior ao tempo de regeneração dos organismos microbianos de crescimento mais lento do sistema, não é possível assegurar a quantidade de bactérias adequadas. A temperatura do digestor influencia o SRT, uma vez que, com o aumento da temperatura os tempos de regeneração das bactérias diminuem. Assim, quanto mais alta a temperatura do digestor, menor o SRT requerido. Wirtz 1994 refere que quando a temperatura do digestor ronda os 35°C , o SRT ótimo é de aproximadamente 10 dias, sendo que a temperaturas mais elevadas, 55°C , é de apenas 2 a 3 dias.

2.2.9. Tempo de retenção hidráulico

O tempo de retenção hidráulico (HRT – *hydraulic retention time*) é a média de tempos que um determinado volume de líquido permanece no digestor, sendo por norma o tempo suficiente para uma degradação eficiente. Para um reator com volume V (m^3), sujeito a um caudal de alimentação Q ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$), a operar em contínuo e em estado estacionário, HRT é dado pela seguinte expressão: $\text{HRT}=V/Q$. Este parâmetro é, tipicamente, de algumas semanas, sendo que, parâmetros como o OLR ou a composição do substrato influenciam o mesmo. A redução do HRT favorece a acumulação de VFA.

Em suma, a melhor estratégia para a maximização do rendimento de produção de metano resulta de combinar curtos OLR e longos HRT

2.2.9. Agitação

A agitação apropriada no digestor é fundamental para o bom funcionamento da AD, dado que assegura o correto contacto entre o substrato e a biomassa, possibilitando uniformidade de temperatura e concentração do substrato, e evitando a estratificação. Normalmente, opta-se por uma agitação intensa mas não excessiva (Lindmark et al. 2014).

Os métodos de agitação vulgarmente utilizados são a recirculação de lamas, agitação mecânica interna, ou a injeção do biogás produzido. A injeção do biogás é um método muito eficaz para evitar a formação de espumas no reator, sendo por isso uma enorme mais-valia, já que as espumas superficiais impedem a libertação do biogás do meio líquido causando sobretensão no digestor (Hilkiah Igoni et al. 2008).

2.2.10. Luminosidade

A luz não sendo letal para bactérias metanogénicas, pode inibir em parte o seu metabolismo. Assim, é prudente que a AD ocorra em ausência total de luz (Deublein and Steinhauser 2010).

2.2.11. Tamanho do substrato

O tamanho das partículas do substrato influencia a velocidade da AD. Para partículas de grande dimensão a decomposição acontece de forma bastante lenta e, conseqüentemente, a produção de biogás é lenta. Assim, como a decomposição ocorre na superfície das partículas, a redução do tamanho médio destas, aumenta a área superficial total acessível. A redução de tamanho pode ser conseguida através da trituração ou moagem. (Hilkiah Igoni et al. 2008).

2.3. Reatores anaeróbios

Existe uma enorme variedade de *design* de reatores anaeróbios, para o tratamento de resíduos das diversas proveniências. Para uma correta seleção do tipo de reator é fundamental ter em linha de conta as características do substrato.

Os digestores podem ser classificados, de acordo com:

- *Modo de alimentação*: digestores contínuos, descontínuos (*batch*) ou semi contínuo.

Na operação em modo contínuo, a alimentação do reator é constante e regular. No modo de operação semi contínuo a alimentação é feita de modo intermitente.

Na operação em modo descontínuo, a matéria orgânica é introduzida na totalidade no interior do reator, permanecendo aí retida até ao final do processo de degradação, este modo de operação é simples, fácil de operar e acarreta baixos custos.

De entre os três modos de operação, a operação em modo contínuo ou semi contínuo é preferível, uma vez que assegura o crescimento contínuo e constante dos microrganismos através da regulação do caudal de alimentação. Apresenta, no entanto, algumas desvantagens, como a possibilidade de parte do resíduo que é removido não estar completamente digerido ou livre de organismos patogénicos (Hilkiah Igoni et al. 2008).

- *Número de estágios*: um estágio, dois estágios ou multiestágios

Nos sistemas de um estágio, as etapas do processo ocorrem em simultâneo no mesmo digestor. Tratam-se de sistemas mais simples e económicos, quer ao nível da instalação, quer da manutenção (Divya, Gopinath, and Merlin Christy 2015). No entanto, verifica-se uma diminuição na produção de biogás com o tempo, carece de altos HRT, sendo suscetível de mais problemas de instabilidade. Em contrapartida, nos sistemas de dois estágios e multiestágios, as etapas da AD ocorrem, sequencialmente, em digestores separados (Gupta et al. 2012).

Para processos AD que ocorrem em sistemas de dois estágios ou multiestágios destacam-se as vantagens, de a degradação da matéria orgânica ser limitada pela metanogénese e não pela hidrólise. Contudo, é possível otimizar cada uma das etapas em separado, e assim alcançar níveis de degradação elevados para tempos de retenção reduzidos. No entanto, as dificuldades de controlo e manutenção aumentam, tornando estes processos menos atrativos. De acordo com Khalid et al. 2011 apenas 8% da capacidade instalada na Europa opera com sistemas com dois ou mais estágios.

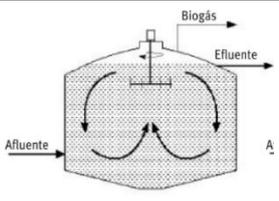
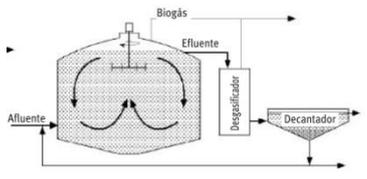
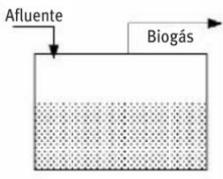
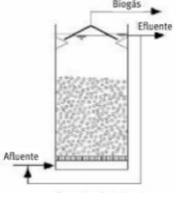
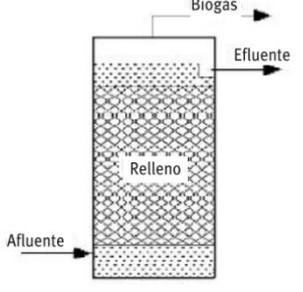
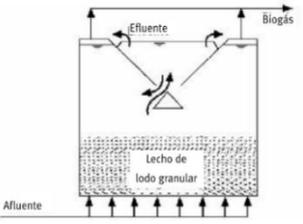
- *Temperatura de operação*: gama psicrófila, mesófila e termófila.

- *Sistema de retenção da biomassa*: biomassa em suspensão ou biomassa fixa.

Os sistemas de biomassa em suspensão carecem do desenvolvimento contínuo de bactérias anaeróbias, dada a sua constante remoção. Nos sistemas de biomassa fixa, como não há remoção desta, é possível a produção de biogás de modo constante e mais eficiente.

Na Tabela 2.4 descreve-se o modo de operação e principais aplicações de vários tipos de digestores utilizados na AD.

Tabela 2.4. Tipos de digestores anaeróbios, modo de operação e principais aplicações.

Tipo de reator	Modo de Operação e Principal aplicação	
Reator perfeitamente agitado	O substrato é agitado, contínua ou intermitentemente, o que garante alta homogeneidade no digestor; ⁸ SRT é igual a HRT, o que requer volumes elevados para compensar o elevado tempo de tratamento; ⁴ Lamas domésticas e efluentes com alto teor de sólidos e matéria orgânica ¹	
Reator perfeitamente agitados com recirculação	Anexado ao digestor há um tanque e um desgaseificador; As lamas são decantadas e recirculadas, aumentando o período de contacto da biomassa com o substrato; O desgaseificador retira a fração gasosa do efluente, potenciando a decantação; ³ SRT é superior ao HRT aumentando a eficiência do tratamento; Águas residuais de alta carga orgânica;	
Reator anaeróbio descontínuo sequencial	Operação cíclica de 4 fases, num único digestor: alimentação, reação, sedimentação e decantação; Alimentação e decantação dão-se em modo descontínuo; Modo de operação muito simples. Resíduos com alta concentração de sólidos, ou de difícil bombagem ⁴	
Reator de filtro anaeróbio	Microorganismos fixam-se num suporte biológico fixo, formando uma bio película; Sistema de suporte pode ser de diversos materiais, desde que área de superfície específica elevada; ⁵ Muito resistentes a variações na OLR e a perturbações operacionais; ² A deterioração do leito, por conta da acumulação de sólidos não biodegradáveis são exemplos das limitações deste sistema; ⁷ SRT muito superior ao HRT; Utilização não aconselhada para efluentes com elevado teor de sólidos ⁶ Resíduo agroalimentares; águas residuais	
Reator de leito fluidizado	Os microrganismos fixam-se na superfície das partículas de material inerte que se encontram fluidizadas no leito ⁷ Resíduo agroalimentares Águas residuais ²	
Reator UASB	Afluente com fluxo ascendente através de um manto de lamas anaeróbias, granulares com alta concentração de bactérias imobilizadas. No topo do digestor há um sistema de separação de fases (sólido, líquido, gás) ^{5 8} Permite operar com altas concentrações de biomassa sem recorrer a materiais de suporte o que faz reduzir os custos ⁸ Águas residuais domésticas e industriais ²	

(1): Jain et al. 2015; (2): Mao et al. 2015; (3): IDAE 2007; (4): Reviews 2012; (5): Divya, Gopinath, and Merlin Christy 2015; (6): Deublein and Steinhauser 2010; (7): Gupta et al., 2012; (8): Hillkiah Igoni et al., 2008

2.4. Pré-tratamentos

Nem todos os substratos, apesar de ricos em matéria orgânica, apresentam uma estrutura química adequada à biodegradação. Têm-se, por isso, analisado a pertinência da realização de

pré-tratamentos, a fim de aumentar a biodisponibilidade do substrato para os microrganismos anaeróbios. Como a etapa da hidrólise é, por norma, a etapa limitante, a realização de um pré-tratamento que acelere a mesma é de todo desejado. Assim, com a realização de um pré-tratamento ao resíduo há um aumento da produção de biogás, bem como na melhoria do rendimento de degradação de sólidos voláteis.

No entanto, é importante avaliar cautelosamente, a aplicação de pré-tratamentos, já podem implicar altos custos, podendo o volume adicional de biogás produzido não ser suficiente para os compensar (Zhang et al. 2014).

Na Figura 2.3 são apresentados alguns dos tipos de pré-tratamentos: mecânicos, térmicos, químicos, biológicos e as combinações mais comuns destes.

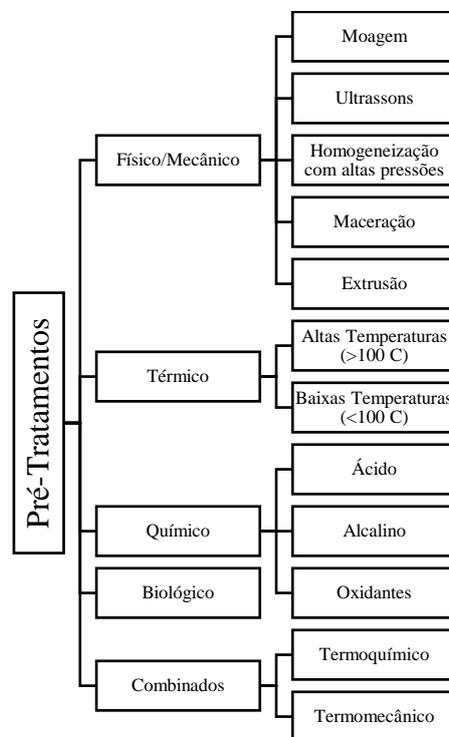


Figura 2.2. Tipos de pré-tratamentos a resíduos (adaptado de Shah et al. 2015).

2.4.1. Pré-Tratamento físico/mecânico

O pré-tratamento mecânico permite desintegrar as partículas do substrato, aumentando a sua área específica, e potenciando o contacto com as bactérias anaeróbias, aumentando assim a eficiência do processo (Ariunbaatar et al. 2014).

Existem vários pré-tratamentos mecânicos, tais como: moagem, ultrassons, maceração, homogeneização a altas pressões e extrusão.

2.4.2. Pré-tratamento térmico

Industrialmente, os pré-tratamentos térmicos são os mais utilizados e os que asseguram melhores resultados. O substrato é submetido a altas ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ou baixas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) temperaturas e altas pressões, afim de evitar evaporação de compostos. Componentes de peso molecular elevado são solubilizados ou degradados, sendo assim, facilmente, bio degradados. Adicionalmente, a desidratação dos materiais diminui a presença de microrganismos patogénicos (Ariunbaatar et al. 2014). Estes pré-tratamentos térmicos têm sido aplicados a diferentes resíduos, tais como, a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, resíduos industriais, resíduos agrícolas e lamas de ETAR (estação de tratamento de águas residuais) (Zhang et al. 2014).

2.4.3. Pré-tratamento químico

A realização de um pré-tratamento químico pode ter como principal objetivo a destruição da parede celular de agro-resíduos, por meio da adição de ácidos fortes, bases ou oxidantes (Zhang et al. 2014). A sua aplicação é viável para materiais, como os resíduos sólidos urbanos (USW – *urban solid wastes*), resíduos industriais ou lamas de ETAR.

Como a AD envolve, frequentemente, o ajuste de pH que leva ao aumento da alcalinidade, o tratamento alcalino é o mais utilizado.

Este tipo de pré-tratamento deve evitar-se quando o substrato é, altamente, biodegradável, sendo sobretudo vantajoso para substratos ricos em lenhina (Ariunbaatar et al. 2014).

A ozonização é um exemplo de um pré-tratamento químico que se tem revelado bem vantajoso. O ozono é um forte oxidante que pode originar radicais que reagem com o substrato. De realçar ainda que permite a eliminação de alguns reagentes patogénicos.

2.4.4. Pré-tratamento biológico

O pré-tratamento biológico inclui métodos aeróbios, anaeróbios e até de adição de enzimas específicas. É um pré-tratamento mais lento que o torna menos atrativo industrialmente.

A realização de uma compostagem prévia à AD é um exemplo, muito comum, de um pré-tratamento biológico que acelera, de forma eficaz, a etapa da hidrólise, através do crescimento de microrganismos específicos (Jain et al. 2015).

Segundo Zhang et al. 2014, este tipo de pré-tratamento é amplamente utilizado na indústria da pasta e papel e no tratamento de lamas de ETAR.

2.4.5. Pré-tratamentos combinados

Os resíduos utilizados na AD podem diferir, consideravelmente entre si, pelo que os mecanismos de solubilização da matéria orgânica podem ser muito diferentes.

Os pré-tratamentos combinados mais comuns são os de natureza termoquímica e o termomecânica.

2.5. Produtos da digestão anaeróbia

Os produtos principais da AD são o biogás e as lamas de digestão.

2.5.1. Biogás

O biogás é uma mistura de gases, sendo o metano (55-75%) e o dióxido de carbono (30-45%) os principais constituintes. Contudo, compostos com oxigénio (azoto, alguns ácidos, monóxido de carbono) e compostos orgânicos voláteis (VOC – *volatile organic compounds*) também estão presentes na mistura, mas em quantidades vestigiais. Ainda assim, vários estudos admitem a composição do biogás como sendo uma mistura binária binária CH_4 e CO_2 .

A composição do biogás varia consoante a biodegradabilidade da matéria orgânica, qualidade do substrato e condições de funcionamento do processo. O teor de metano no biogás varia, normalmente, entre 55-70% (v/v) e o de dióxido de carbono varia entre 30-45% (Hilkieh Igoni et al. 2008).

Na composição do biogás é importante o controlo dos compostos presentes em concentrações vestigiais, dado que estes, se comportam como impurezas. Na maioria dos casos, este biocombustível carece de um processo de purificação, que varia consoante o uso final ao qual se destina.

Por norma, o biogás apresenta uma densidade relativa de 0,86. O poder calorífico inferior (LHV – *lower heating value*) varia entre 21-25 MJ/m^3 , sendo aproximadamente, 30 a 40% inferior ao do gás natural (37,3 MJ/m^3) (Appels et al. 2008).

O biogás pode assim ser convertido a energia útil de diversas formas. As mais vulgares são a sua utilização direta em sistemas de combustão, quer para a produção de calor ou eletricidade ou mesmo a produção combinada de calor e eletricidade (cogeração). Apesar de menos comum, o biogás, pode ainda ser utilizado como combustível para veículos, em células de combustível e em redes de gás natural. O biogás produzido pode também ser valorizado diretamente na

unidade de AD, ou vendido à rede de distribuição de energia, diminuindo assim os custos energéticos.

2.5.2. Lamas de Digestão

As lamas de digestão, são constituídas por uma fração sólida e uma fração líquida, ambas ricas em nutrientes, como fósforo e azoto, tendo assim aplicabilidade como fertilizante na agricultura. As lamas de digestão consideram-se parcialmente tratadas sendo importante controlar a presença de agentes patogénicos.

A fração sólida é composta, maioritariamente, por material fibroso e biomassa, menos rico em nutrientes (quando comparado com o líquido clarificado), de digestão lenta e a sua aplicação no solo é simples e barata. A fim de melhorar o valor das lamas de digestão, estas podem ser submetidas a um processo de compostagem, no sentido de gerar um produto final mais estável, nutritivo e com valor comercial. O líquido clarificado da digestão tem uma ampla diversidade de nutrientes e alto conteúdo de água, pode ser utilizado na irrigação de campos agrícolas se se garantir que não terá impacto negativo sobre os ecossistemas.

2.6. Co-digestão

A co-digestão a degradação combinada de dois ou mais substratos no mesmo digestor. A mistura de vários tipos de resíduos pode ter efeitos positivos quer no processo de degradação anaeróbio quer a nível económico, uma vez que permite aumentar a estabilidade do processo. A co-digestão permite, em muitos casos o tratamento de resíduos que seriam individualmente difíceis de digerir, por exemplo, porque têm défice de nutrientes (IDAE 2007).

A AcoD acarreta um conjunto de vantagens, como o equilíbrio dos macro e micronutrientes, da razão C:N, teor de compostos inibitórios e tóxicos, teor de matéria orgânica biodegradável, o HRT. O processo deve criar sinergias entre os microrganismos e o aumento do rendimento de produção de metano por unidade de massa digerida (Shah et al. 2015).

Os co-substratos podem ter diversas proveniências, desde resíduos animais, lamas biológicas, resíduos agroindustriais e resíduos orgânicos de outras atividades industriais.

2.7. Biogás em Portugal

Portugal, à semelhança do que se verifica em vários países da Europa, está fortemente dependente da importação de energia. A produção de biogás permite conjugar numa só tecnologia duas políticas europeias, isto é, a diretiva para o desenvolvimento das energias

renováveis e a gestão europeia de resíduos orgânicos. As regulamentações europeias impõem aos estados membros que reduzam a quantidade de resíduos biodegradáveis colocados em aterro, e encorajem a recuperação e reciclagem de resíduos (Parlamento Europeu 2015). Segundo dados recolhidos pela EurObservER 2014, em Portugal, a produção primária de biogás em 2013 foi de 65,3 ktoe, 5% superior à produção registada em 2012.

O biogás gerado, em Portugal é, maioritariamente, proveniente de fontes de agricultura (agroalimentar e agropecuário), ETARs e resíduos sólidos urbanos (MSW – *municipal solid wastes*). A principal aplicação deste biocombustível é a produção de eletricidade, sendo que em 2010, a produção nacional rondou os 97 GW.h. A taxa de instalação de unidades de AD entre 2002 e 2009 teve um crescimento de aproximadamente 53,4%.

Em Portugal, só em 2007, com a publicação do Decreto-Lei nº225/2007 de 31 de Maio, a digestão anaeróbia de matéria orgânica foi, oficialmente reconhecida. Anteriormente era valorizada a obtenção de biogás em aterros, ao invés do biogás obtido em digestores anaeróbios (Ferreira, Marques, and Malico 2012). Possivelmente por esta razão, são ainda poucas as unidades industriais que dispõem de uma estação de tratamento de efluentes com AD.

Em suma, Portugal dispõe de um alto potencial inexplorado para obtenção de biogás, dada a enorme disponibilidade de recursos. É, por isso, fundamental promover a implementação de unidades de AD, tendo como ponto de partida projetos de menor escala, para tratamento de efluentes orgânicos que num futuro próximo se possam tornar unidades bem desenvolvidas. Segundo os planos nacionais a produção de energia elétrica a partir de biogás, em 2020 Portugal deve produzir 525 GWh, e no sector da produção de calor deve atingir a produção de 37 ktoe. Neste contexto, a comunidade científica deve direcionar esforços no sentido de obter dados acerca do potencial de utilização de resíduos relevantes no nosso país para a produção de biogás.

3. Estado da Arte

A revisão bibliográfica deste estudo incide sobre a caracterização de resíduos e inóculos, bem como das condições operatórias, pré-tratamentos aplicados, produções específicas de biogás e metano. Dada a elevada quantidade de publicações foram selecionados dez artigos referentes a AD ou AcoD, em que quatro utilizam resíduos de comida (FW – *food wastes*) e de fruta e vegetais (FVW – *fruit and vegetable wastes*), três acerca de resíduos de batata e três de resíduos sólido de lagares de azeite. Os artigos selecionados reportam condições de operação próximas das do presente estudo.

3.1. Caracterização do substrato

A caracterização do substrato é a primeira etapa a realizar para determinar se o material é, ou não, adequado para a AD (Lesteur et al. 2010).

A caracterização deve envolver a quantificação hidratos de carbono, proteínas, lípidos e fibras. Características como a humidade, sólidos totais e sólidos voláteis são imprescindíveis. A determinação do potencial bioquímico de metano (BMP – *biochemical methane potential*) é um dos parâmetros mais relevantes para determinar o potencial da AD. Os sólidos voláteis são de fácil determinação e permitem inferir acerca da capacidade de produção de metano do substrato, dispensando a determinação do BMP (parâmetro de determinação mais morosa, mas mais fidedigna).

A determinação da razão C/N, da composição elementar em micro e macronutrientes, do COD e da percentagem de lenhina, permitem avaliar por sua vez a natureza dos VS contidos no substrato.

A Tabela 3.1 mostra que, na caracterização dos vários resíduos, os parâmetros TS, VS e a razão C/N são sempre incluídos, e por isso são considerados de grande importância destes no processo AD. Nos estudos dos resíduos OMSW a caracterização inclui, informação sobre o conteúdo fenólico, conteúdo de lenhina e celulose, que são parâmetros pertinentes dada a natureza do resíduo.

Tabela 3.1. Literatura relativa à caracterização de resíduos FW, FVW, OMSW e PW.

Referência	Objetivo	Caracterização do resíduo	
FVW, FW			
(Voelklein et al. 2016)	Comparar o desempenho de um digestor de 1 e 2 estágios, com o aumento do OLR	pH = 5,1±0,05 TS (%) = 24,63±0,72 VS (%TS) = 94,29±0,64	C/N = 14,86 O (%) = 36,97±1,66 H (%) = 3,20±0,23
(Huang et al. 2016)	Avaliar o potencial de AcoD de casca de aloé com estrume ao nível do SMP, remoção de sólidos e qualidade do digerido	pH = 7,36 TS (%db) = 12,49 VS (%db) = 8,33	VS/TS (%) = 66,67 tCOD (mg/kg db) = 41,384
(Owamah and Izinyon 2015)	Otimizar o OLR para a AcoD de FW e casca de milho	pH = 4,8±0,1 TS (%) = 26,6±0,3 VS (%) = 18,4±1,2	TKN (%) = 1,8±0,2 C/N = 13±0,4
(Arhoun et al. 2013)	Otimizar SBP, SMP e a capacidade de tratamento da AD de resíduo de pêra	pH = 4,51 TS (%) = 22,24 VS (%) = 21,4 VS/TS = 0,96	C/N = 106 COD (g/Kg) = 1130±30 H (%) = 5,49±0,4 O (%) = 46,5±0,1
PW			
(Jacob and Banerjee 2016)	AcoD de PW com a erva daninha aquática para redução da acidificação do reator	pH = 7,3±1,8 TS (%wb) = 16±5,3 VS (%TS) = 92±3,7	TN (%db) = 1,3±0,04 TOC (%db) = 46,6±1,53 COD (g/g wb) = 1190±23
(Liang and McDonald 2015)	Testar as diferenças na AD com PPW e PPW-FR	pH = 6,5 TS (%wb) = 9,2 VS (%TS) = 82,0	C (%db) = 43,8 N (%db) = 4,1 C/N = 10,7
(Kryvoruchko et al. 2009)	Avaliar o efeito de pré-tratamentos na SMP e SBP	pH = 3,9 VS (% TS) = 91,5 C/N = 12,1	C (%db) = 45,8 N (%db) = 3,8 H (%wb) = 16,4
OMSW			
(Siciliano, Stillitano, and De Rosa 2016)	Desenvolver um pré-tratamento de oxidação (H ₂ O ₂), capaz de aumentar a biodegradabilidade	pH = 5,5 TS (g/L) = 215,5 VS (g/L) = 189,5 COD (g/L) = 243,5	TPh (g ácido gálico/L) = 4,91 TKN (g N/L) = 0,24 TA (g CaCO ₃ /L) = 5,4 NH ₄ ⁺ - N (g N/kg TS) = 0,24
(Rincon et al. 2013)	Avaliar o efeito do pré-tratamento térmico (100-180°C) para diferentes tempos (60-180 min), no valor de BMP	pH = 4,9±0,2 TS (g/kg) = 265,0±2,6 VS (g/kg) = 228,4±2,3 COD (gO ₂ /kg) = 331,1±0,7	Hemicelulose (%) = 11,3±0,2 Lenhina (%) = 19,7±0,4 Celulose (%) = 5,2±0,1 TKN (g N/kg) = 3,6±0,1 TA (g CaCO ₃ /kg) = 2,5±0,1
(Fezzani and Cheikh 2010)	AcoD de OMW e OMSW num digestor semi contínuo de duas fases	TS (%) = 98±1,5 VS (g/kg TS) = 970±0,5 tCOD (g/kg TS) = 1180±2	TKN (g N/kg TS) = 20±1,5 NH ₄ ⁺ - N (g N/kg TS) = 1,1±0,3 TOC (g/kg TS) = 560±5

FVW – fruit and vegetables waste; FW – food waste; PW – potato waste; OMSW – olive mill solid waste; FR – fermentation residue; TS - total solids; VS - volatile solids; TC - total carbon; TOC – total organic carbon; TN – total nitrogen; TKN – total kjeldhal nitrogen; tCOD – total chemical oxygen demand; TPh – total phenolic compounds
db – dry basis; wb – wet basis

Zhang et al. 2014 indicam um conjunto de informações acerca de resíduos de alimentos, de composição variada, desde vegetais, ovos e restos de alimentos, reportando que os sólidos totais variam entre 18,1-30,9% enquanto o conteúdo de sólidos voláteis situa-se entre 85,3-94,4% dos TS, já a razão C/N toma valores compreendidos entre 13,2-25,6.

No que diz respeito ao resíduo de batata, da análise da Tabela 3.1 pode concluir-se que este dispõe de um teor de TS e VS próximo aos registados para FW e FVW. Kaparaju and Rintala 2005 caracterizaram, o resíduo de batata, dividindo-o em casca de batata (PPW – *potato peel waste*), tubérculo de batata (PTW – *potato tuber waste*) e polpa de batata (PSW – *potato stillage waste*) tendo obtido valores valores, consideravelmente, diferentes, sendo a polpa de batata que possui maior teor de sólidos voláteis (96,1% TS).

A composição do OMSW varia substancialmente, com o método de extração industrial do qual é proveniente. Pela análise da Tabela 3.1 e pelos estudos desenvolvidos por Dermeche et al. 2013 e Christoforou and Fokaides 2015, o conteúdo de TS varia entre 5,6-12,9%, o conteúdo de TC varia entre 29,03-42,9%, relativamente ao teor de lenhina, hemicelulose e celulose estes podem oscilar, respetivamente, entre 0,21-18,14%, 7,92-11,00% e 17,37-24,14%. De salientar ainda, que o teor de lenhina que este tipo de resíduo possui permite inferir a sua baixa biodegradabilidade.

3.2. Caracterização do inóculo

O correto arranque da AD requer, num momento inicial, a adição de um inóculo. O inóculo pode ser lamas de depuração de ETAR, lamas de AD de processos agroindustriais, estrume animal ou mesmo extratos de terra fértil. No entanto, dados da literatura revelam que as lamas mais utilizadas são as de ETAR.

Para que seja possível atingir estabilidade e bons resultados no processo é necessário que o inóculo disponha de uma concentração de microrganismos ativos adequada, para que não ocorram limitações na degradação da matéria orgânica. Para o controlo deste parâmetro determina-se, em geral, a quantidade de sólidos voláteis em suspensão (VSS – *volatile suspended solids*). Este parâmetro dá uma ideia da biomassa ativa existente no inóculo, uma vez que se admite que a concentração de VSS é proporcional à concentração de células ativas no inóculo. É, no entanto, necessário ter atenção uma vez que este parâmetro, não distingue entre biomassa microbiana de qualquer tipo de matéria orgânica. Por exemplo, os estrumes animais têm um conteúdo de VS elevado e na realidade grande parte são resíduos lenho celulósicos, e portanto biologicamente inativos.

Field et al. (1988) sugere que se utilize um valor de aproximadamente 5 g VSS/L ou superior, sendo o valor mínimo de 1,5 g VSS/L. Na Tabela 3.2 são apresentadas algumas propriedades de alguns inóculos, referenciadas na literatura.

Tabela 3.2. Caracterização de inóculos utilizados em diversos processos de AD.

Literatura	Tipo de Inóculo	Parâmetros	
(Huang et al. 2016)	Lamas de AD	pH = 7,36 TS (%) = 5,01 VS (%) = 3,99	VS/TS = 79,61 tCOD (mg/kg db) = 41,384
(Arhoun et al. 2013)	Lamas de AD	pH = 7,3 TS (%) = 1,97 VS (%) = 1,16 VS/TS = 0,59 COD (g/kg) = 320±15	C/N = 6,63 C (%) = 32±1 H (%) = 4,56±0,16 N (%) = 4,90±0,03 O (%) = 26,4±0,1
(Kryvoruchko et al. 2009)	Lamas de AD	pH = 7,4 TS (%) = 2,4	VS (%) = 52,8 C/N = 4,4
(Fezzani and Cheikh 2010)	Lamas de AD	pH = 7,4±0,3 TS (g/L) = 40±1,5 VS (g/L) = 27±1,2 tCOD (g/L) = 35,5±2,5	TA (g CaCO ₃ /L) = 3,1±0,72 TKN (g N/L) = 2,3±0,3 NH ₄ ⁺ - N (g N/L) = 1,5±0,35 TPO ₄ ⁻ - P (g/L) = 1,25±0,05
(Escalante H., Guzmán L., and Castro M. 2014)	Lamas de AD de pecuária	pH = 8 TS (mg/L) = 43 770 VSS (mg/L) = 21 880	TA (mg CaCO ₃ /L) = 3100 VFA (mg/L) = 7200

Da análise da Tabela 3.2 é possível concluir que dos vários parâmetros que podem ser usados para a caracterização do inóculo, os mais relevantes e frequentemente quantificados, são: TS, VS, pH e a composição elementar (C, N, O, P e H).

Em situações mais específicas, é necessário determinar a composição em metais pesados e de alguns nutrientes traço, como Na, Mg e Ca. Adicionalmente, pode determinar-se a atividade do inóculo, recorrendo a uma série de substratos controlo (de fácil degradação).

3.3. Condições operatórias e rendimento de produção de biogás

O rendimento de produção específica de biogás e de metano é fortemente dependente das condições de operação e pré-tratamentos que podem ser aplicados ao substrato.

Na Tabela 3.3 resumem-se estudos onde são indicados os parâmetros de interesse a nível operacional na AD, bem como as principais conclusões em cada caso. Globalmente é possível concluir que:

- Tipo de reator, a seleção do tipo de digestor deve ter em linha de conta que este deve possibilitar uma taxa de alimentação contínua, para um tempo de retenção reduzido e ainda assegurando altas produções de metano. À escala laboratorial, os volumes mais utilizados

variam entre 0,1-5 L, sendo que o volume efetivo oscila entre 70 a 80% do volume do reator (Mao et al. 2015).

- Temperatura: a gama mesofílica é a mais comum nestes processos. Segundo Zhang et al. 2014 a solubilização da matéria orgânica dos resíduos é reduzida para altas temperaturas, o que inviabiliza, ainda mais, a utilização de outras gamas de temperaturas.

- Razão S/I: pode variar entre 0,1-3 g VS_{added}/ g VS₀, consoante o tipo de substrato e potencial de acidificação do meio (Zhou et al. 2011).

- OLR: o rendimento de produção de biogás aumenta com o aumento do OLR até um máximo, a partir do qual o processo AD pode mesmo ser inibido. Mao et al. 2015 recomendam caudais de alimentação entre 0,5-9,2 g/L d.

- HRT: este parâmetro é muito variável na literatura, Jain et al. 2015 reportaram que em caso de alimentação contínua, este parâmetro é de extrema importância, não devendo ser inferior a 2 dias, para que não existam perdas significativas de biomassa. Mao et al. 2015 recomendam um tempo de digestão entre 15-30 dias para processos mesofílicos.

- Agitação: varia consoante o volume do digestor, podendo ser orbital, magnética, mecânica ou manual, sendo que esta última só é adequada em caso de reatores de pequena dimensão.

- SMP: a produção específica de metano a partir de FVW apresenta variações entre 0,18-0,732 L/ gVS (Arhoun et al. 2013).

- SBP: este parâmetro permite a avaliação final do potencial energético da AD. Para FVW varia entre 0,31-0,784 mL/ gVS (Mao et al. 2015), segundo Jacob and Banerjee 2016 para PW 239-447,4 L/kg VS_{added}, já para OMSW SBP pode variar entre 0,5-1,42 L L⁻¹ d⁻¹ (Boubaker and Cheikh Ridha 2007).

Tabela 3.3. Síntese dos parâmetros fundamentais de dez estudos de AD para FW, FVW, PW e OMSW.

Referência	Condições Operatórias	Pré-tratamento	Conclusões
FW, FVW			
(Voelklein et al. 2016)	Reator: CSTR Mesofílica HRT = 4-12 dias OLR = 6-15; 2-5 dias Agitação mecânica	Mecânico: triturar (0,5-5 mm)	Aumento SBP em 23% e do SMP de 14 para 71%; OLR _{ótimo} = 15 gVS L ⁻¹ d ⁻¹
(Huang et al. 2016)	Reator: <i>Batch</i> T = 36 °C S/I = 1:0; 3:1; 1:1; 1:3; 0:1 OLR = 35 dias Agitação manual (2min/dia)	Mecânico: trituração (< 0,5 cm) Químico: 1. Triturar 2. 24h em NaOH (2M) 3. Lavar com água destilada 4. Correção de pH	S/I _{ótimo} = 3:1 SMP = 195,1 mL/g VS VS _{removido} = 59,91% AcoD APW aumentou a SBP 11,7-28,6% e a SMP 18,9-43,7%
(Owamah and Izinyon 2015)	T = 37 °C S/I = 1:1 HRT = 120 dias OLR = 1-4,5 gVS L ⁻¹ d ⁻¹ Agitação mecânica	Mecânico: trituração e homogeneização	AcoD diminui a acidificação OLR _{ótimo} = 4,5 gVS L ⁻¹ d ⁻¹ SBP _{ótimo} = 0,72±0,09 L/gVS _{added} SMP _{ótimo} = 67±0,7 gVS L ⁻¹ d ⁻¹
(Arhoun et al. 2013)	Reator: CSTR T = 35 °C HRT = 1 dia OLR = 1,5-12 gVS L ⁻¹ d ⁻¹ Agitação magnética (100rpm)	Mecânico: trituração do resíduo 243 kW/m ³ durante 5 minutos	OLR elevado a AD falha por acidificação do meio Alimentação _{ótima} = semi-continua SBP = 0,44 L/gVS SMP aumentou de 39 para 44%
PW			
(Jacob and Banerjee 2016)	Reator: <i>Batch</i> T = 37 °C S/I = 0,8:1 (g VS/L) [] _{inicial} = 5 g TS/L HRT = 48 dias	Químico: correção do pH do meio para pH 7	SMP aumenta 76,45% face a AD de PW SBP = 447,4 ± 21,43 L/kg VS _{added} SMP = 421,72 L/kg VS _{added}
(Liang and McDonald 2015)	Reator: <i>Batch</i> T = 35 °C S/I = 2,6 (gVS) Agitação magnética (500rpm)	Mecânico: triturar e homogeneizar; Químico: NaHCO ₃ e H ₂ O para ajuste do pH e TS	AD mais eficaz com PPW-FR OLR elevado, pH aumenta, AD falha SMP (PPW) = 239 L/kg VS _{added} SMP (PPW-FR) = 273 L/kg VS _{added}
(Kryvoruchko et al. 2009)	Reator: <i>Batch</i> T = 37,5 °C HRT = 28-38 dias	Térmico: 15 min, numa panela de pressão, a 107 °C e a 0.4-0,8 bar.	SMP de PW pré-tratamento aumentou 50 L N/ Kg VS SMP = 323-481 L _N / Kg VS
OMSW			
(Siciliano, Stillitano, and De Rosa 2016)	Reator: 2 estágios T = 35 °C HRT = 110 dias Agitação mecânica (15min/h a 100rpm)	Químico: oxidação com H ₂ O ₂	Pré-tratamento é eficiente, remove os poli-fenóis e aumenta a biodegradabilidade Redução de COD de 77% SMP = 0,328 L/gCOD _{removed}
(Rincon et al. 2013)	Reator <i>batch</i> T = 35 °C Agitação magnética (500 rpm) S/I = 0,5 HRT = 20 dias	Térmico: com quatro temperaturas (100, 120, 160 e 180 °C) e três tempos (60, 120 e 180 minutos)	PTr _{ótimo} 120 °C e 180°C durante 180 min Diminuição do teor de lenhina Aumento do BMP 22% e 40% face a OMSW sem PTr e ao pré-tratado
(Fezzani and Cheikh 2010)	T = 37±2°C HRT = 14-24 dias OLR = 2,28-9,17 g COD L ⁻¹ d ⁻¹ Agitação mecânica (7 min/h)	Químico: Ca(OH) ₂ para ajuste do pH e alcalinidade	HRT _{ótimo} = 24 dias - estágio 1 e 36 dias - estágio 2 SMP = 40,17±0,9 L/L OMSW _{added} COD _{removed} = 82±0,95%

SBP – specific biogás production; SMP – specific methan production; APW – aloe peel waste; PPW – potato peel waste; PPW-FR – potato peel waste fermentation residue; PTr – pre-treatment

Voelklein et al. 2016, avaliaram o desempenho de um reator de um e dois estágios quando sujeitos a um aumento gradual de OLR. Os resultados demonstram que, em ambos os reatores a variação do OLR afeta a solubilização do substrato, sendo que num reator de dois estágios há um rendimento de produção de metano superior para o mesmo OLR. A maior taxa de solubilização foi determinada quando o OLR foi de $15 \text{ gVS L}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

Huang et al. 2016, avaliaram o desempenho da co-digestão anaeróbia para diferentes proporções de substratos (APW e DM). Os resultados mostram que o rendimento de produção de metano é superior quando um co-substrato é usado. Neste estudo concluiu-se que a proporção ótima APW/DM é de 3:1, garantindo um rendimento de produção de metano de $195,1 \text{ mL gVS}^{-1}$. Por outro lado, as lamas de digestão obtidas apresentam elevada estabilidade.

Owamah and Izinyon 2015, estudaram o efeito do OLR no desempenho da AcoD na gama 1-4,5 $\text{gVS L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Concluíram que para OLR entre 3,5 e 4,5 $\text{gVS L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ o processo de AcoD não manifestou sinais de instabilidade, mas para operações à escala industrial o OLR de 4,5 será o mais adequado. Para estas condições, o conteúdo de metano obtido foi de $67 \pm 0,7\%$, muito superior ao obtido quando os substratos são digeridos individualmente.

Arhoun et al. 2013, estudaram o efeito da variação do OLR no SBP, SMP e capacidade de tratamento de resíduos para dois modos de alimentação, descontínuo e pseudo contínuo. Concluíram que com o aumento do OLR há uma diminuição do pH, o que leva à acidificação do reator levando mesmo à falha do processo. O modo de alimentação pseudo-contínuo permite o tratamento de mais resíduo ($10,5 \text{ gVS L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) e a obtenção de biogás com maior concentração de metano (44%).

Jacob and Banerjee 2016, estudaram a pertinência da AcoD para resolução dos problemas de acidificação do digestor. Concluíram que o rendimento de produção de metano aumentou em 76.45%, revelando assim, um efeito sinérgico positivo da AcoD.

Liang and McDonald 2015, estudaram os efeitos do pré-tratamento químico (fermentação) na AD. Concluiu-se que a AD melhorou bastante o seu desempenho com a utilização do substrato pré-tratado, uma vez que a fermentação enfraquece as ligações da biomassa, o que facilita o ataque microbiano. A produção de CH_4 acumulado atingiu valores de $273 \text{ L/kg VS}_{\text{added}}$, um aumento do OLR de 6,4-9,1% causa a inibição da AD por acidificação do meio.

Kryvoruchko et al. 2009, avaliaram o efeito do pré-tratamento térmico dos substratos na SBP e SMP da AD. Com este estudo concluíram que o pré-tratamento potenciou a AD, aumentando

substancialmente a SMP, uma vez que aumentou a bio acessibilidade do substrato à flora microbiana.

Siciliano et al. 2016 analisaram a pertinência de desenvolver um pré-tratamento de oxidação, com H_2O_2 , simples e de baixo custo para aumentar a biodegradabilidade do substrato de OMSW e facilitar a AD. Concluíram que a AD é otimizada, aumentando a redução de COD em 77%. O rendimento de produção de metano obtido foi de $0.328 L_{CH_4}/g_{CODremoved}$. O pré-tratamento permite a redução de polifenóis o que facilita a ação dos microrganismos anaeróbios.

Rincon et al. 2013 avaliaram o efeito do pré-tratamento térmico no BMP do substrato, solubilização da COD e conseqüentemente na AD. Com este estudo, concluíram que a solubilização da COD foi máxima para o tempo de pré-tratamento de 180 minutos a 120 e 180°C. Para este pré-tratamento ótimo, o BMP aumentou 22% e 40% face ao do substrato sem pré-tratamento. Estes resultados advêm do aumento na solubilização de COD e da redução do teor de lenhina e hemicelulose do substrato.

Fezzani and Cheikh 2010 compararam a AcoD num digestor de uma e duas fases à escala piloto. Concluíram que o digestor anaeróbio de duas fases apresenta melhor desempenho ao nível da SMP, eficiência de remoção de fenóis e qualidade do digerido por otimização das sinergias dos resíduos.

Globalmente, foi possível concluir que os resíduos agroindustriais representam, efetivamente, uma oportunidade de criação de valor, podendo mesmo ser um agente de mudança no paradigma da gestão de resíduos, ou seja, contribuir para a produção de bens para a sociedade assegurando a máxima incorporação de recursos renováveis. Estudos revelam que vários resíduos gerados em diversas culturas não têm qualquer aproveitamento económico ou industrial. Assim, é importante impulsionar a utilização de resíduos agroindustriais na criação de produtos inovadores e sustentáveis, gerando maior riqueza económica e social no país.

Neste sentido, o estudo desenvolvido vai de encontro às necessidades de gestão de resíduos, de modo a promover a sua valorização por AD, tendo sido considerados três resíduos (FgW, OMSW e PW) como substrato.

4. Materiais e métodos

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados ao longo do trabalho, bem como, o modo de operação do reator AD.

4.1. Resíduos e inóculo

O resíduo de figo, FgW, foi fornecido pela empresa Mendes Gonçalves, SA sediada na Golegã, empresa com atividade principal na produção de vinagres, molhos e condimentos. Este resíduo é um subproduto da produção de vinagre de figo através de um processo biológico de dupla fermentação, alcoólica e acética. Após a sua colheita, as amostras de resíduo foram armazenadas a -15°C, em frações de 250 g em sacos selados, até posterior utilização nos ensaios de AD.

O resíduo sólido de bagaço de azeitona, OMSW, é proveniente de um processo de 3 fases de uma indústria de produção de azeite, da zona centro de Portugal. Após a sua colheita, o resíduo foi armazenado num saco selado.

O resíduo de batata, PW, foi, fornecido por uma empresa de aperitivos, sediada em Portugal. A principal atividade desta é a produção de batatas fritas e outros aperitivos, sendo a casaca da batata um subproduto desta atividade. Após a receção do resíduo este foi armazenado a +4°C, até posterior utilização.

Relativamente ao inóculo biológico este foi coletado do digestor anaeróbio da ETAR da cidade de Coimbra, a qual está dimensionada para tratar um caudal médio diário de 36 000 m³.

4.2. Instalação experimental

As experiências foram desenvolvidas em dois digestores cilíndricos de acrílico, cada um com capacidade de 5 L, acoplados a um gasómetro de biogás, como se mostra na Figura 4.1.

Os digestores possuem, na parte superior, aberturas que permitem a toma de amostras líquidas, através de um tubo submerso na suspensão, e a saída do biogás. Lateralmente, possuem também algumas aberturas que permitiram a alimentação de resíduo ao digestor. Os reatores possuem uma camisa para controlo da temperatura, e foram envoltos num plástico preto, a fim de evitar a entrada de luz.

O gasómetro de biogás é graduado, tendo capacidade para, aproximadamente, 2,5 L de gás e 6 L de líquido vedante (solução de NaCl 50%, acidificada a pH 2, afim de reduzir a solubilidade

do CO₂ do biogás (Owamah and Izinyon 2015)). No seu interior há um tubo de metal, vertical, que faz a ligação entre a saída de biogás do digester e a entrada deste na zona de acumulação.

A homogeneização da suspensão foi garantida por uma placa de agitação magnética a 400 rpm. Para o controlo da temperatura recorreu-se a um banho termostático em que a temperatura de *set-point* estabelecida foi superior à desejada, a fim de compensar as perdas existentes nas tubagens, os dois reatores foram ligados em série registando temperaturas no seu interior de $37\pm 2^{\circ}\text{C}$.

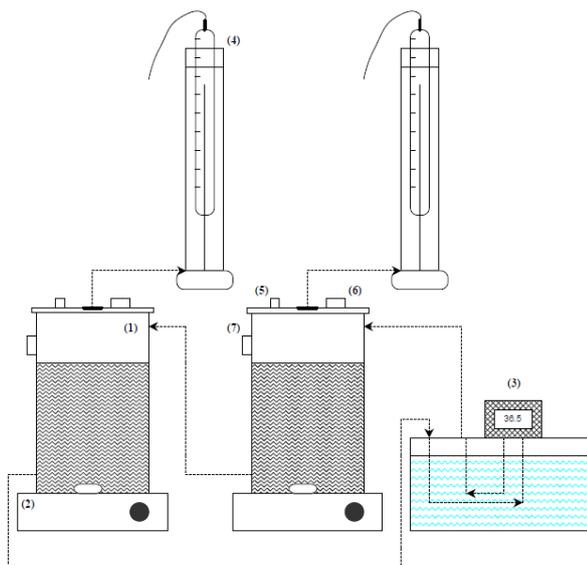


Figura 4.1. Esquema da instalação laboratorial de AD: (1) reator, (2) placa de agitação, (3) banho térmico, (4) gásmetro de biogás, (5) coletor de amostras de biogás, (6) coletor de amostras, (7) válvula de alimentação.

4.3. Modo de operação

Os reatores foram inicialmente alimentados com a mesma quantidade de inóculo biológico de modo a garantir a aclimação da biomassa. Para tal, adicionaram-se pequenas porções de resíduo (20-80 g) durante uma semana, registando-se as pequenas quantidades de biogás formado. A temperatura de operação foi de $37\pm 2^{\circ}\text{C}$ (operação mesofílica) e o modo de alimentação foi descontínuo.

Realizaram-se, globalmente, onze ensaios, agrupados em três grupos: grupo F, C e P, em que o digester foi alimentado com resíduo de FgW, FgW - OMSW e PW, respetivamente.

Na Tabela 4.1 encontram-se resumidos os parâmetros essenciais de cada grupo de ensaios.

Tabela 4.1. Parâmetros de operação dos diferentes ensaios.

Ensaio	V _{EFETIVO} (L)	S/I (g VS/g VS ₀)	VS ₀ (% TS)	pH inicial	% Resíduo			Objetivo
					FgW	OMSW	PW	
F1	3,5 ± 0,3	0,2	72	6,9	100	0	0	Determinar a razão S/I ótima
F2	3,5 ± 0,3	0,4	73	7,2	100	0	0	
F3	3,5 ± 0,3	0,6	76	6,9	100	0	0	
F4	3,5 ± 0,3	0,8	74	6,8	100	0	0	
F5	3,5 ± 0,3	1,2	73	6,9	100	0	0	
C1	3,5 ± 0,3	0,6	81	7,3	90	10	0	Determinar a proporção de resíduo ótima em AcoD
C2	3,5 ± 0,3	0,6	77	7,1	50	50	0	
C3	3,5 ± 0,3	0,6	76	7,1	0	100	0	
P1	3,5 ± 0,3	0,1	65	7,0	0	0	100	Determinar a razão S/I ótima
P2	3,5 ± 0,3	0,6	72	7,1	0	0	100	
P3	3,5 ± 0,3	0,8	70	7,2	0	0	100	

Os ensaios decorreram num reator a operar com 70% de volume efetivo, com HRT de 96 horas. O HRT foi definido após a realização de ensaios preliminares, que permitiram medir o volume e composição de biogás produzido. A partir do quinto dia, a produção era muito reduzida, não se justificando a continuação do ensaio. No início e ao longo de cada ensaio o pH do meio era controlado e corrigido, caso necessário, com uma solução de NaOH 3 M.

Os ensaios F1 a F5 tiveram como principal objetivo determinar qual a razão S/I ótima, utilizando o resíduo de figo como substrato. A razão S/I (g VS/g VS₀) foi variando de forma crescente, a fim de diminuir a acumulação de matéria orgânica refratária no reator (Arhoun et al. 2013), (Zhou et al. 2011). A inoculação foi feita de uma vez e cada ensaio corresponde a uma nova alimentação de resíduo. O resíduo foi processado antes de, a ser alimentado ao digestor, retirando partículas de maiores dimensões e sendo posteriormente triturado até atingir uma dimensão inferior a 2 mm. Os ensaios F1 e F2 foram realizados no reator R2, os restantes F3 a F5 no reator R1.

O grupo de ensaios C1 a C3 teve como principal objetivo determinar qual a proporção ótima entre FgW e OMSW para a razão S/I ótima determinada no grupo de ensaios F. A proporção (OMSW-FgW) dos resíduos foi gradualmente aumentada, até o digestor operar com 100% de OMSW (Fezzani and Cheikh 2010). À semelhança do realizado nos ensaios F1 a F5, a mistura de resíduos foi também triturada. O inóculo utilizado foi o resultante das experiências F e cada ensaio corresponde a uma nova alimentação da respetiva mistura de resíduos.

Os ensaios P1 a P3 tiveram também como principal objetivo, determinar a razão S/I ótima, utilizando o resíduo de batata como substrato. O digestor foi, novamente, inoculado com o

mesmo volume de lamas dos ensaios do grupo F e cada ensaio corresponde a uma nova alimentação de resíduo.

Os requisitos mínimos para o controlo adequado duma instalação de AD incluem a medição de: pH, temperatura, produção de biogás e teor de metano do biogás produzido. Adicionalmente, alguns parâmetros como: a alcalinidade (TA e PA), a concentração de VFA e a sCOD permitiram inferir acerca da estabilidade do processo.

Ao longo das experiências de AD foram monitorizados os parâmetros indicados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Parâmetros e frequência de monitorização ao longo dos ensaios de digestão anaeróbia.

Parâmetro	Frequência de medição
<i>Na suspensão de reação</i>	
TS, VS (mg/L)	Início e final de cada experiência
pH	3 vezes por dia vezes no início da experiência e, posteriormente, 1 vez a cada 24 h
Alcalinidade (mg/L)	1 vez a cada 24 h
VFA (mg/L)	1 vez a cada 24 h
COD (mg/L)	1 vez a cada 24 h
V _{PRODUZIDO} (mL)	3 vezes por dia vezes no início da experiência e, posteriormente, 1 vez a cada 24 h
% CH ₄	3 vezes por dia vezes no início da experiência e, posteriormente, 1 vez a cada 24 h

4.4. Metodologias experimentais

Todas as determinações, de natureza química ou física, realizadas no decorrer das experiências seguiram procedimentos, devidamente, referenciados. As análises foram, na maior parte dos casos, realizadas em duplicado. Na fase inicial dos estudos, ou em análises com potencialmente maior erro (por exemplo: determinação do teor de metano), foram realizadas análises em triplicado.

Para a determinação da alcalinidade, VFAs e COD líquidos, as amostras foram, previamente, centrifugadas a 4000 rpm durante 15 min, sendo, em seguida, filtradas através de papel de filtro de 1-3 µm.

4.4.1. Teor de sólidos

Humidade, sólidos totais e sólidos voláteis

Para a determinação da humidade das amostras pesaram-se cadinhos (previamente calcinados durante 1 hora a 550°C), adicionando-se 5 g de amostra moída. Colocaram-se os cadinhos com a amostra durante 24 h, numa estufa, a 105°C. Após este período foram colocados num exsiccador onde permanecem, durante, cerca de, 1 h, até atingir a temperatura ambiente, sendo novamente pesados. O valor da humidade (%), H, foi calculado pela Eq.(4.1):

$$(4.1)$$

$$H (\%) = \frac{m_{af} - m_{as}}{m_{af}} \cdot 100$$

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

Os sólidos totais (TS) que indicam a quantidade total de matéria mineral e orgânica presente foram determinados pela Eq.(4.2):

$$TS (\%) = 100 - H(\%) \quad (4.2)$$

Os sólidos voláteis que representam a matéria orgânica, foram determinados em cadinhos com a amostra seca a 105 °C colocados numa mufla a 550 °C, durante 1 h. das amostras, A temperatura da mufla foi aumentada gradualmente até atingir 550 °C a fim da não combustão. O valor de sólidos voláteis foi obtido pela Eq.(4.3).

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

onde m_{as} (g) é a massa da amostra seca a 105°C e $m_{as,555^{\circ}\text{C}}$ (g) é a massa da amostra seca a 550 °C.

Sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis

O papel de filtro é, primeiramente, lavado com três porções de água destilada (50 mL cada), e é colocado na estufa a 105°C durante 1 h. Em seguida, o filtro é pesado juntamente com o vidro de relógio e usado para filtrar 10-20 mL de amostra. O filtro obtido foi seco na estufa a 105°C durante 1 h, sendo o seu peso registado. O valor dos TSS é dado pela equação Eq.(4.4):

$$TSS (g/L) = \frac{m_{pf+as,105^{\circ}\text{C}} - m_{pf}}{V} \quad (4.4)$$

onde $m_{pf+as,105^{\circ}\text{C}}$ (g) é a massa do papel de filtro com a amostra seca a 105°C; m_{pf} (g) é a massa do v papel de filtro e V (L) é o volume da amostra filtrada.

Na determinação dos sólidos suspensos voláteis (VSS), Eq.(4.5), o filtro com a amostra seca foi colocado num cadinho, que é calcinado numa mufla a 550°C durante 1 h (a temperatura da mufla é gradualmente aumentada).

$$VSS (g/L) = \frac{m_{pf+as105^{\circ}\text{C}} - m_{pf+as550^{\circ}\text{C}}}{V} \quad (4.5)$$

onde $m_{pf+as105^{\circ}\text{C}}$ (g) é a massa do filtro e a amostra seca a 105°C ; $m_{pf+as550^{\circ}\text{C}}$ (g) é a massa do filtro seco a 550°C ; e V (L) é o volume da amostra filtrada. Para o cálculo dos VSS removidos recorreu-se à Eq.(4.6):

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

onde $VSS_{iniciais}$ (g/L) é a concentração de VSS no início do ensaio; VSS_{finais} (g/L) é a concentração de VSS finais; e $V_{efetivo}$ (L) é o volume efetivo do reator.

4.4.2. Determinação de carbono

O carbono orgânico total (TOC) foi determinado de acordo com a equação referida por Keles 2008, indicada na Eq. (4.7):

$$TOC (\%) = \frac{VS (\%)}{1,7} \quad (4.7)$$

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

4.4.3. pH

Para a determinação do pH recorreu-se ao equipamento *Crison micro pH 20002*. O pH das amostras líquidas mediu-se diretamente após a sedimentação das partículas da amostra. As amostras sólidas prepararam-se extratos aquosos uma razão L/S de 10, agitados durante 30 min, e após permanecerem 30 min em repouso. O pH foi medido no sobrenadante.

4.4.4. Alcalinidade e ácidos gordos voláteis

A determinação da alcalinidade parcial (PA), alcalinidade total (TA) e ácidos gordos voláteis (VFA) é realizada seguindo o método de titulação de 3 pontos de pH (Jobling Purser et al. 2014). Assim, num *gobelé* colocam-se 10-20 mL de amostra filtrada e regista-se o valor de pH inicial. Em seguida a amostra é titulada com uma solução de ácido sulfúrico 0,1 N. A Eq.(4.8) permite o cálculo de PA e TA:

$$PA (mg \text{ CaCO}_3/L) \text{ ou } TA (mg \text{ CaCO}_3/L) = \frac{V_{\text{ácido}} \cdot N_{\text{ácido}} \cdot 50 \cdot 1000}{V_{\text{extrato}}} \quad (4.8)$$

onde $V_{\text{ácido}}$ é o volume de ácido usado (mL) até obter pH 5,75 para determinar PA, ou até obter pH 5 para determinar TA; $N_{\text{ácido}}$ (N) é a normalidade do titulante; e V_{extrato} (mL) é o volume de amostra titulada.

A concentração de ácidos gordos voláteis é determinada pela Eq.(4.9):

$$VFA (mg /L) = \frac{(V_{\text{ácido } 4,3} - V_{\text{ácido } 5,75}) \cdot N_{\text{ácido}} \cdot 50 \cdot 1000}{V_{\text{extrato}}} \quad (4.9)$$

onde $V_{\text{ácido } 4,3}$ (mL) é o volume de titulante dispensado até obter pH 4,3; $V_{\text{ácido } 5,75}$ (mL) é o volume de titulante dispensado até obter pH 5,75; $N_{\text{ácido}}$ (N) é a normalidade do titulante; e V_{extrato} (mL) é o volume de amostra titulada.

4.4.5. Carência química de oxigênio

A carência química de oxigênio, COD, foi determinada para as amostras líquidas (sCOD) e amostras sólidas (COD).

Amostra líquida

A medição do sCOD foi realizada de acordo com o método de digestão com dicromato. Em cada *vial* introduz-se 1,2 mL de a solução de digestão, 2,8 mL de solução ácida e por último 1 mL amostra.

A solução de digestão é composta por 1,1% K_2CrO_7 , 16,7% H_2SO_4 , 7,4% $HgSO_4$ e 74,6% H_2O (percentagens mássicas). A solução ácida contém 90,4% w/v H_2SO_4 e 9,6% w/v $AgSO_4$. Os *vials* são colocados no termoreator CR3000, durante 2 h a 150°C. Após este período, retiram-se os *vials* e deixa-se arrefecer e sedimentar todas as partículas, preferencialmente ao escuro. No fotómetro Photolab S8, a 605, nm é lida a absorvância de cada *vial*, que é convertida para COD a partir da reta de calibração adequada.

A curva de calibração teve por base hidrogenoftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$) com as seguintes concentrações 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750 e 2000 mg/L.

Amostra sólida

A determinação do COD das amostras sólidas teve por base o método referido por Nogueira-Arias et al. 2012. Em cada *vial*, introduz-se 1 mg de amostra seca e finamente moída, água destilada até perfazer o peso do *vial* de 400 mg, 3,6 mL de solução de digestão e 3,6 mL de solução ácida

A solução ácida contém 90,4% w/v de H_2SO_4 , 9,6% w/v $AgSO_4$, já a solução de digestão é 0,25 M K_2CrO_7 . Os *vials* são colocados no termoreator CR3000, durante 2 h a 150°C. Após este período, retiram-se os *vials*, que arrefecem e sedimentam, preferencialmente ao escuro. No fotómetro Photolab S8, a 605 nm, é lida a absorvância de cada *vial*. A curva de calibração teve

por base hidrogenofteralato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), tendo-se utilizado as seguintes quantidades: 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 5 mg para preparar os padrões.

4.4.6. Lenhina

A quantidade de lenhina presente nas amostras sólidas iniciais foi determinada de acordo com o método Klason. Resumidamente, o método consiste em:

1. Prepara uma solução de H_2SO_4 a 72% e deixar arrefecer a solução;
2. Pesar 1 g de amostra seca (m_{as});
3. Adicionar lentamente 15 mL da solução de ácido sulfúrico agitando continuamente;
4. Reservar a solução por 2 h, agitando-a, aproximadamente, de 15 em 15 min;
5. Adicionar 300 a 400 mL de água à solução anterior num *erlenmeyer*;
6. Diluir a solução para 3% de H_2SO_4 , obtendo-se um volume final de 575 mL;
7. Levar a solução até à ebulição durante 4 h, mantendo o volume contante através da adição de água;
8. Reservar a solução durante a noite inclinada (45°), a fim de ser favorável a separação do precipitado e do sobrenadante;
9. Decantar o sobrenadante através do cadinho de placa filtrante, previamente calcinado a $105^\circ C$, ao qual se aplicou um filtro e registou-se a massa do precipitado (m_{prec});
10. Lavar a lenhina com água quente;
11. Levar o cadinho à estufa durante 4 h a $105^\circ C$, deixar arrefecer no exsiccador, pesar e registar a massa calcinada (m_{cal});
12. Colocar as amostras na mufla a $550^\circ C$ durante 4 horas, deixar arrefecer no exsiccador e pesar;

O teor de lenhina é determinado pela Eq. (4.11):

$$\% \text{ Lenhina} = \frac{m_{prec} - m_{cal}}{m_{as}} \times 100 \quad (4.11)$$

4.4.7. Determinação da composição de biogás

O conteúdo de metano no biogás foi medido de acordo com o procedimento referido em Abdel-Hadi (2008) e esquematizado na Figura A1.1 do Anexo A. Este método pressupõe que a

composição do biogás é uma mistura binária de CH₄ e CO₂, sendo portanto, um método aproximado.

Nesta medição introduz-se a seringa no orifício de toma de amostras gasosas do reator e retira-se 10 mL de biogás. A seringa é introduzida numa solução de NaOH (4 M), sendo rejeitado biogás, até que apenas 3 mL fiquem na mesma. Seguidamente, são introduzidos cerca de 6 mL de NaOH, agitando vigorosamente a mistura, líquido-gás, durante 30 segundos. Após este período, empurra-se o êmbolo da seringa até que permaneça nesta o volume de 3 mL (volume inicial).

A percentagem de CH₄ no biogás é obtida pela Eq.(4.10):

$$\% CH_4 = \left[1 - \frac{V_{líquido}}{V_{final}} \right] \cdot 100 \quad (4.10)$$

onde $V_{líquido}$ (mL) é o volume de líquido final na seringa, e V_{final} (mL) é o volume de NaOH introduzido na seringa.

4.4.8. Potencial bioquímico de metano

O potencial bioquímico de metano foi determinado usando o equipamento NIRFlex N500, na Universidade de Tecnologia de Lódz na Polónia.

4.4.9. Análise elementar

A composição elementar de cada resíduo, C e N, foi determinada no equipamento na Universidade de Tecnologia de Lódz na Polónia.

5. Análise e discussão de resultados

5.1. Caracterização dos resíduos e inóculo

Para o bom desempenho da AD é fundamental a seleção adequada do substrato. Aspectos como a sua natureza, disponibilidade, a proporção carbono/azoto e o potencial de produção de biogás condicionam, fortemente, a viabilidade do processo.

Os parâmetros físicos e químicos determinados para a caracterização do FgW, OMSW e PW são apresentados na Tabela 5.1, 5.2 e 5.3, respetivamente, sendo os resultados apresentados pelo valor médio \pm desvio padrão, sempre que possível.

Tabela 5.1. Caracterização do resíduo de figo (FgW).

	Este estudo	(Abad 2015)	Ganesh et al. 2014	(Huang et al. 2016)
Resíduo	FgW	FgW	FVW	APW
Humidade (%)	87 \pm 0,13	85,3 \pm 3,12	87,3 \pm 0,9	87,51
VS (% TS)	90,3 \pm 0,43	90,5 \pm 0,28	86,8 \pm 3,7	66,67
tCOD (mg O ₂ g ⁻¹)	1130 \pm 30	1950 \pm 70	136	382
pH	4,01 \pm 0,02	5,47 \pm 0,02	ND	5,72
C/N	22,4	27,32 \pm 0,7	136	34,52
Lenhina (% TS)	24,6	ND	1,0	14,10
BMP (mLCH ₄ gVS ⁻¹)	220	ND	ND	ND

Tabela 5.2. Caracterização do resíduo sólido de lagares de azeite (OMSW).

	Este Estudo	(Fezzani and Cheikh 2010)	(Siciliano, Stillitano, and De Rosa 2016)	(Rincon et al. 2013)
Resíduo	3P-OMSW¹	2P-OMSW	2P-OMSW	2P-OMSW
Humidade (%)	17,6 \pm 0,6	98 \pm 1,5	88,5	74,5 \pm 2,6
VS (% TS)	94,2 \pm 1,8	97 \pm 0,05	87,9	86,1 \pm 2,3
tCOD (mg O ₂ g ⁻¹)	1718 \pm 185	1180 \pm 2	1129,9	331,1 \pm 0,7
pH	4,96 \pm 0,02	ND	6,5	4,9 \pm 0,2
C/N	37,7	28	ND	ND
Lenhina (% TS)	45,82	ND	ND	19,7 \pm 0,4
BMP (mLCH ₄ gVS ⁻¹)	136,41	ND	ND	ND

(1): Pinho 2016

Tabela 5.3. Caracterização do resíduo de batata.

	Este estudo	(Jacob and Banerjee 2016)	(Liang and McDonald 2015)	(Kaparaju and Rintala 2005)
Resíduo	PW	PW	PPW	PPW
Humidade (%)	86,2 \pm 0,8	84 \pm 5,3	91,8	78,4
VS (% TS)	93,6 \pm 6	92 \pm 3,7	82,0	94,8
tCOD (mg O ₂ g ⁻¹)	1676 \pm 71,2	1190	ND	1360
pH	6,7	ND	6,5	3,5
C/N	28,9	35,8	10,7	ND
Lenhina (% TS)	17,74	8,0 \pm 1,7	21,3	ND
BMP (mLCH ₄ gVS ⁻¹)	251,61	ND	ND	ND

A humidade do resíduo de figo (FgW) e de batata (PW) registada, neste estudo, é elevada mas idêntica à reportada na literatura, respetivamente, 87% e 86,2%. Já a humidade do OMSW é mais reduzida, 17,6%, mas típica do processo de extração de três fases de onde provem, que permite a remoção de grande parte da humidade do resíduo. Os valores deste parâmetro referidos na literatura são superiores, por se tratar de resíduos provenientes de uma extração de duas fases.

Quanto ao teor de sólidos voláteis, os três resíduos apresentam valores superiores a 90% TS o que, numa fase inicial, valida a utilização destes como substrato da AD, pois indica a presença de elevada quantidade de matéria orgânica.

O teor de lenhina dos substratos é bastante diferente. O OMSW é o que apresenta o teor mais elevado, 45,82%, seguindo-se o FgW 24,6% e o PW 17,74%, estando os valores determinados para os dois últimos, concordantes com os mencionados na literatura. Contudo, o obtido para OMSW, é superior ao reportado na literatura. Esta diferença pode dever-se ao tipo de resíduo considerado (2P ou 3P). De qualquer modo, o teor de lenhina, alerta para o facto de que, a matéria orgânica considerada apresenta forte resistência à biodegradação, dada a complexidade da estrutura. De facto, o BMP dos resíduos mostra que, o PW apresenta o valor mais elevado (251,61 mLCH₄ gVS⁻¹), seguindo-se de perto pelo FgW (220 mLCH₄ gVS⁻¹), mas ambos com um valor mais elevado do que OMSW (136,41 mLCH₄ gVS⁻¹). Segundo Gunaseelan 2004, o BMP de resíduos de casca de fruta toma, frequentemente, valores de 312 mLCH₄ gVS⁻¹, enquanto o BMP de resíduos de vegetais pode encontrar-se numa gama mais alargada, 190 e 400 mLCH₄ gVS⁻¹. Pode assim concluir-se que, dos três resíduos, o OMSW é o que apresenta um BMP inferior aos registados na literatura, alertando para a possível limitação da sua utilização enquanto substrato individual na AD.

A razão C/N para o FgW e PW obtida encontra-se dentro dos valores ótimos para a AD, como referido no Capítulo 2. O OMSW, por sua vez, apresenta uma razão superior (37,7) à ideal, que se admite se entre 20 e 30.

O valor do pH é, para todos os resíduos, ácido, situando-se entre 4-6,7, valores concordantes com a literatura e espectáveis em resíduos desta natureza, tal como referiu Bouallagui et al. 2009. Relativamente a COD os três resíduos apresentam valores próximos: 1130 mg O₂ g⁻¹ FgW, 1718 mg O₂ g⁻¹ OMSW, e 1676 mg O₂ g⁻¹ PW

Em suma, com a caracterização dos três resíduos é possível concluir que o OMSW é o resíduo que, individualmente, apresenta menos potencial como substrato da AD, devido à elevada percentagem de lenhina, o baixo BMP e elevada razão C/N, parâmetros que apontam para a

reduzida quantidade e qualidade do biogás potencialmente gerado. Além disso, o OMSW tem na sua composição muitos compostos fenólicos, que são muito tóxicos para com as bactérias metanogénicas, o que dificulta ainda mais a sua degradação por via biológica. Relativamente, ao FgW e ao PW ambos têm propriedades mais atrativas para a AD, uma vez que as suas características se encontram dentro dos limites da idealidade para este processo. A existência de diferenças entre os substratos pode ser encarada como uma vantagem para a co-digestão (AcoD) dos mesmos, a fim de equilibrar os parâmetros, o que valoriza o OMSW como substrato.

A caracterização química das lamas utilizadas como inóculo apresentou valores como: TSS de 2,0 % w/v e VSS de 1,13 % w/v, próximos dos encontrados na literatura citados por Arhoun et al. 2013 (1,97 % w/v e 1,16 % w/v, respetivamente). O pH, 7,8 é concordante com os valores citados por Di Maria et al. 2015, (pH de 7,39).

5.2. Análise da digestão anaeróbia de FgW

Nesta secção, apresentam-se os resultados referentes aos parâmetros monitorizados, ao longo das experiências de otimização da AD do FgW.

5.2.1. Monitorização do pH, alcalinidade, VFA e sCOD

O pH e a alcalinidade são parâmetros muito relevantes no controlo da AD, a fim de detetar períodos de instabilidade. A par destes dois parâmetros a concentração de VFAs e a razão VFA/TA permitem, também, avaliar o desempenho do processo. Os VFAs são substâncias ácidas que alteram facilmente o pH do digestor, condicionando também a concentração do bicarbonato que é uma das espécies químicas que fornecem alcalinidade à AD (Buyukkamaci and Filibeli 2004).

Na Figura 5.1 observa-se a variação com o tempo do pH, alcalinidade, composição de VFA e razão VFA/TA para os vários ensaios com o FgW, onde se variou a OLR, como referido na Tabela 4.1.

Pela análise da Figura 5.1 (a) pode verificar-se que o pH se manteve estável durante os ensaios F1-F4 se, e dentro da gama recomendável para a AD (próximo de 7). Este facto revela por parte do sistema, uma boa capacidade tampão, sem que para tal fosse necessário intervenção externa. Segundo Mao et al. 2015, quando são alimentadas altas cargas orgânicas ao reator, a acidificação deste é mais provável, dada a crescente acumulação de VFA, o que se verificou nos estudos realizados. Os ensaios F1 a F3 registaram valores de pH mais próximos da

neutralidade, já os ensaios F4 e F5 registraram tendências claras de acidificação. No ensaio F5, em que a carga orgânica alimentada foi a mais elevada (1,2:1), verificou-se um decréscimo acentuado do pH para valores inferiores ao limite de estabilidade (6,8-7,2), o que obrigou à intervenção no sistema, às 42 h de operação, com a adição de 10 mL de NaOH (9 M). Após a correção, o pH, ainda revelou alguma instabilidade começando, a reagir positivamente, a partir das 48 h. A correção do pH, da suspensão da AD, é uma operação delicada, uma vez que a adição de base em quantidade excessiva pode levar a valores excessivos (pH superior a 7,5).

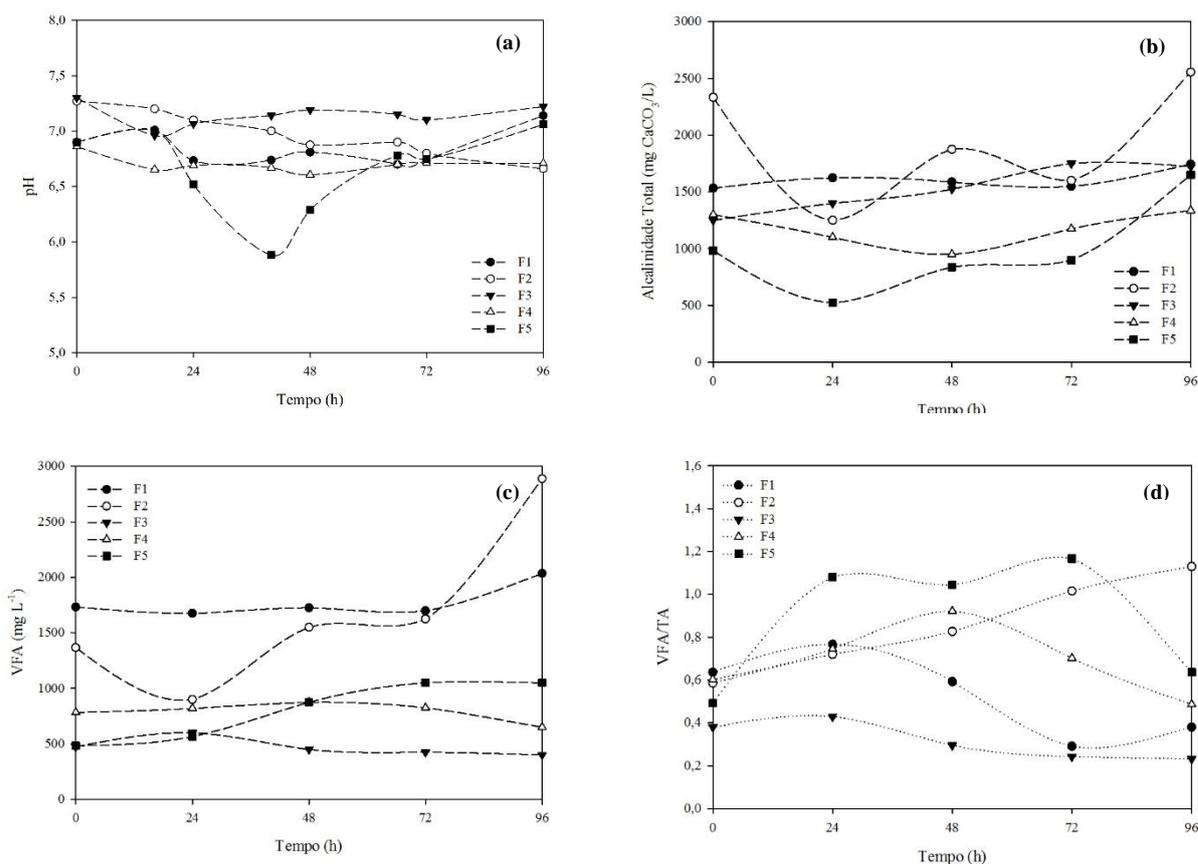


Figura 5.1. Variação dos parâmetros monitorizados na AD de FgW: (a) pH; (b) TA; (c) VFA e (d) VFA/TA.

A Figura 5.1 (b), (c) e (d) mostram, respetivamente, a variação com o tempo, da alcalinidade total, concentração de VFA e a razão VFA/TA na AD para cada um dos ensaios. A variação da alcalinidade é semelhante à que se observou no estudo de Bouallagui et al. 2009, onde este parâmetro revela tendência de aumento ao longo da AD. Uma possível justificação é a degradação das proteínas, o que origina a acumulação de NH_4^+ e por conseguinte aumenta a capacidade tampão. Globalmente, verifica-se que o ensaio F4 e F5 apresentam TA inferiores aos limites de estabilidade referidos no Capítulo 2, o que se traduz numa menor capacidade tampão e, conseqüente redução do pH, como se verifica na Figura 5.1 (a). No ensaio F5 a partir

das 48 h de operação, registou-se um aumento gradual da alcalinidade, fruto da correção de pH realizada ao meio, e para o mesmo período a concentração de VFA aumenta. Pode assim concluir-se que, a correção de pH pela adição de NaOH foi ligeiramente superior à necessária, tornando o meio muito alcalino, levando o sistema a aumentar a concentração de VFA e assim contrariar o aumento de alcalinidade. Os ensaios F1 e F2, pelo contrário, apresentam valores de TA e VFA bastante superior aos restantes ensaios, estes resultados advêm das diferenças de TA e VFA iniciais do reator 1 e 2, o que levou a sistema a reagir de forma diferente aquando da alimentação.

A razão VFA/TA é um dos parâmetros mais adequados para inferir acerca da estabilidade da AD, Owamah and Izinyon 2015 referiram que um sistema de AD em que a VFA/TA é inferior a 0,4 a estabilidade está assegurada. Para valores inferiores a 0,8, dependendo do sistema, podendo estar ou não instável; mas para valores superiores a 0,8 a AD torna-se instável podendo mesmo cessar a produção de biogás. Assim, pela Figura 5.1. (d), verifica-se que apenas o ensaio F1 e F3 não manifestam qualquer sinal de instabilidade, apresentando teores de VFA/TA entre 0,29-0,77 e 0,23-0,43, respetivamente.

Globalmente, conclui-se pela Figura 5.1 que, o ensaio F3 (em que o reator foi alimentado com uma razão substrato-inóculo de 0,6:1) foi o ensaio mais estável não carecendo de intervenção, ou seja, espera-se que só nestes ensaios a produção de biogás decorre sem interrupções.

Na Figura 5.2 apresentam-se os valores da sCOD determinados para os ensaios que decorreram no reator 1 (F3, F4 e F5). As amostras antes de serem analisadas foram centrifugadas 15 minutos, a 4000 rpm, e filtradas. Pela análise da Figura 5.2 verifica-se que o sCOD sofre um aumento, face ao ponto inicial, atingindo um máximo em todos os ensaios, entre as 24 e as 48 h de operação. O sCOD representa a matéria orgânica solubilizada nas etapas da hidrólise e fermentação, assim o máximo registado é devido à hidrólise progressiva dos compostos orgânicos, que se vão dissolvendo da fase sólida para a líquida a uma taxa superior à qual estão a ser consumidos. Após este máximo o sCOD vai diminuindo dado que os compostos orgânicos vão sendo, gradualmente, convertidos a CH₄ e CO₂. O ensaio F5 registou o máximo mais elevado, 6179,38 mg O₂ L⁻¹, estando assim de acordo com o esperado, já que foi o ensaio com mais matéria orgânica alimentada, logo mais matéria orgânica disponível para dissolver.

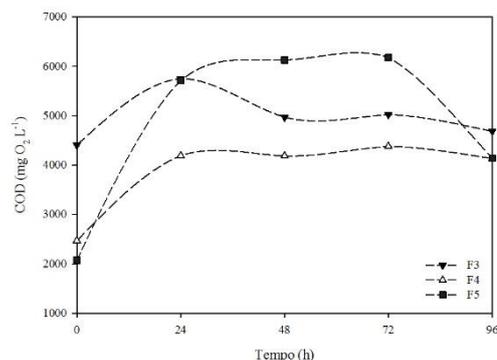


Figura 5.2. Valores de sCOD para os ensaios F3, F4 e F5.

5.2.2. Produção de biogás

Na Figura 5.3 (a) - (e) representam-se a SBP diferencial ($\text{mL gVS}^{-1} \text{h}^{-1}$) e acumulado (mL gVS^{-1}) para cada um dos ensaios ao longo do tempo, enquanto na Figura 5.3 (f) representa-se o SBP acumulado final para os 5 ensaios.

Da análise da Figura 5.3 (a) – (e) é observável que o máximo de produção de biogás ocorre entre as 24 as 48 h de operação, facto que segundo Huang et al. 2016 se justifica pela degradação de hidrocarbonetos e proteína bruta. Chen et al. 2015, Zhou et al. 2011 e Ganesh et al. 2014 outros estudos também atingiram máximos de produção de biogás entre os dias 1 e 6. No presente estudo observa-se que a produção inicia no primeiro dia, em todos os casos, desde que o sistema esteja bem aclimatado. O SBP diferencial, após o máximo de produção apresenta uma tendência decrescente, provavelmente, devido à acumulação de compostos de difícil biodegradabilidade.

A Figura 5.3 (a) e (b) mostra que o ensaio F1 e F2 foram os ensaios com menor produção de biogás acumulada ($74,39 \text{ mL gVS}^{-1}$ e $101,61 \text{ mL gVS}^{-1}$, respetivamente) e a produção de biogás diferencial também nunca ultrapassou $1,9$ e $5,8 \text{ mL gVS}^{-1} \text{h}^{-1}$. Nestes ensaios o digester foi alimentado com baixas quantidades de matéria orgânica, a razão de S/I foi, respetivamente, de $0,2:1$ e $0,4:1$, o que justifica as baixas produções de biogás.

O SBP máximo foi de $458,81 \text{ mL gVS}^{-1}$ para a razão S/I de $0,6$, no ensaio F3 com o SBP diferencial máximo de $7,7 \text{ mL gVS}^{-1} \text{h}^{-1}$. Este valor é próximo do alcançado por Chen et al. 2015 para resíduo de tomate onde se mediu um SBP de 416 mL gVS^{-1} . Raposo et al. 2006 determinaram a razão S/I ótima, para resíduo de milho, e indicaram como SBP ótimo 400 L kgVS^{-1} .

Na Figura 5.3 (e) é possível observar que às 44 h de operação, ocorreu a quase total inibição da produção de biogás. Tal aconteceu devido à instabilidade do reator, que se encontrava a pH

muito reduzido, devido à acumulação de VFA, e não dispondo de capacidade tampão suficiente não conseguiu responder e retomar à neutralidade (Figura 5.1). A instabilidade do reator fruto da carga orgânica excessiva inibiu a produção de biogás tal como já havia sido reportado por Arhoun et al. 2013.

A Figura 5.3 (f) agrega os resultados das Figuras 5.3 (a) a (e) e permite relacionar as diferentes razões S/I com o SBP total obtida nos diferentes ensaios. Os resultados permitem concluir que a razão S/I de 0,6 é a mais vantajosa, pois atinge o maior SBP acumulado. Zhou et al. 2011 avaliou a influência da razão S/I na AD, e determinou que o SBP é máximo para razões S/I entre 0,6 e 0,9, decrescendo, para razões superiores a 1, devido à acumulação de VFA.

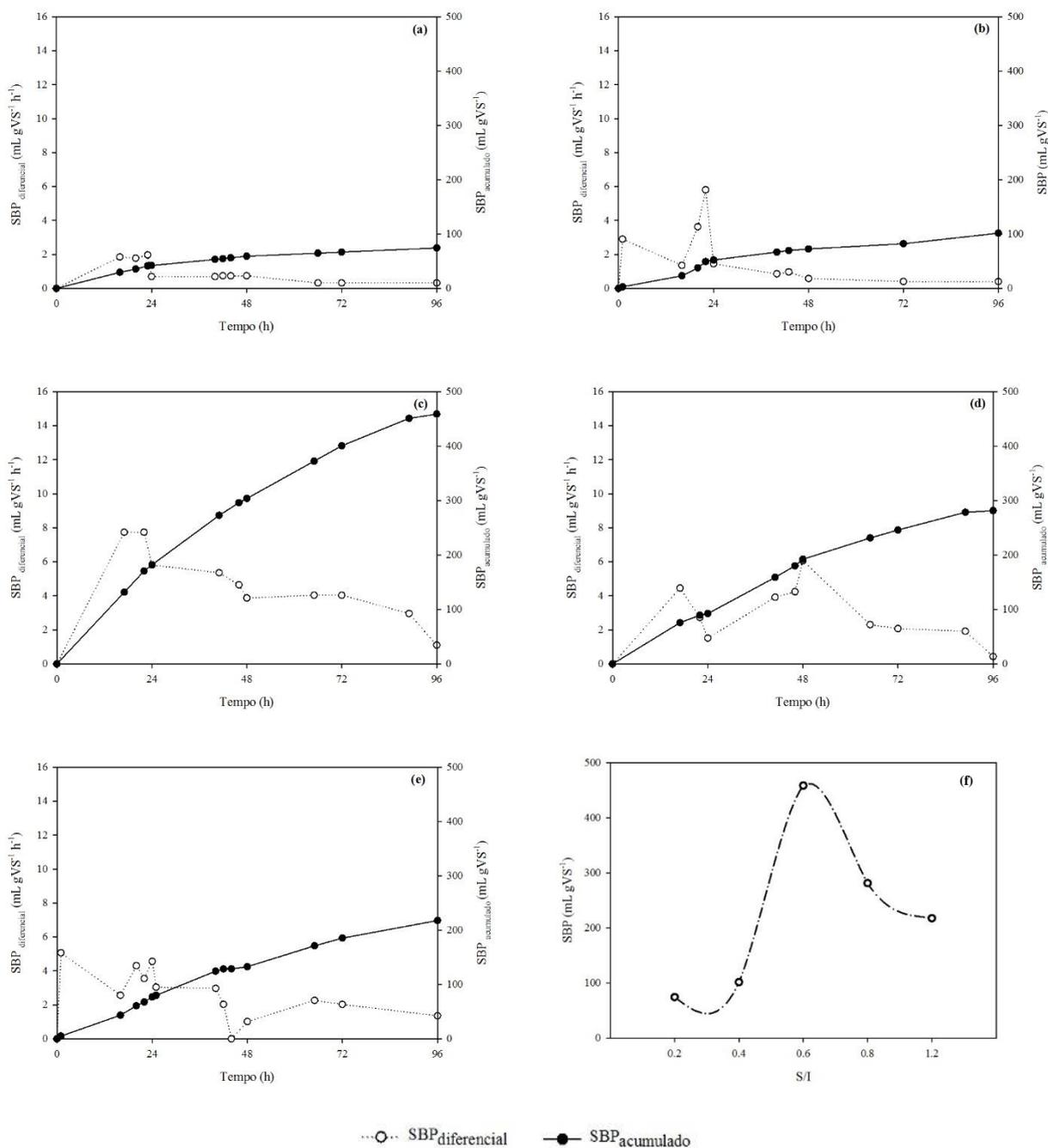


Figura 5.3. Produção específica de biogás diferencial e acumulada para a AD de FgW: (a) F1; (b) F1; (c) F3; (d) F4, (e) F5 e (f) SBP para cada razão S/I.

5.2.3 Teor em metano

O teor de metano no biogás produzido foi determinado, diariamente, ao longo da experiência, mas optou-se por representá-lo como uma média dos cinco dias de operação para cada ensaio. O SMP representa o volume de metano produzido face aos VS adicionados ($\text{mL CH}_4 \text{ gVS}^{-1}$).

O volume de CH_4 estimado determinou-se através do BMP de cada resíduos e da massa de sólidos voláteis adicionados ao digestor para cada ensaio, no Anexo 2 exemplifica-se, de forma detalhada, o cálculo do volume estimado de CH_4 produzido. Este procedimento foi tomado para todas os ensaios de AD e AcoD deste estudo.

Na Figura 5.4 (a) apresenta o SMP e a % de metano em cada ensaio e a Figura 5.4 (b) o volume de metano produzido experimentalmente e o volume estimado.

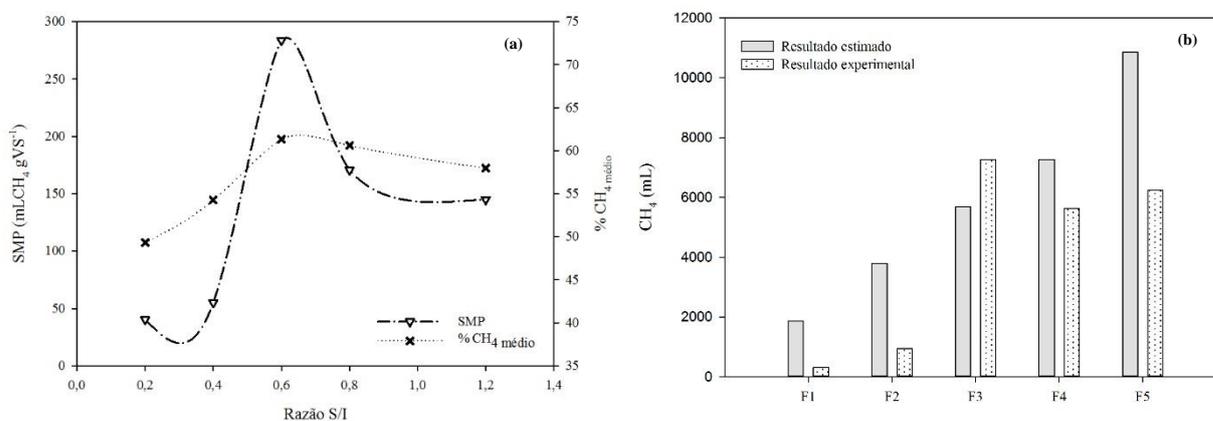


Figura 5.4. (a): SMP e % de CH_4 para cada razão S/I; (b) Volume de CH_4 experimental e estimado para os ensaios.

O método de determinação da percentagem de metano utilizado pressupõe, que o biogás é composto por CH_4 e CO_2 . Da análise da Figura 5.4 (a) verifica-se que a composição média de cada encontra-se num intervalo entre 49% (razão S/I de 0,2) e 61% (razão S/I de 0,6). O conteúdo de CH_4 aumenta gradualmente para razões S/I inferiores a 0,6 onde é atingido o máximo de CH_4 , e a partir desse momento estabiliza. O aumento na percentagem de metano no biogás acontece de forma análoga ao verificado anteriormente por Owamah and Izinyon 2015, Arhoun et al. 2013 que registaram um aumento no teor de metano para baixos OLRs, sendo que o efeito da variação da carga orgânica na % CH_4 depende da natureza do substrato. Referem ainda que, para cargas orgânicas mais elevadas a composição de CH_4 diminui, significativamente devido há acidificação do meio. Para valores de pH baixos as bactérias metanogénicas tem dificuldade de prosperar, dada a sua sensibilidade a variações de pH, inibindo assim a formação de metano. Neste estudo, a diminuição do teor de metano não foi notória, provavelmente, porque o método utilizado não tem sensibilidade para detetar estas variações.

No que diz respeito à SMP esta regista um máximo de 283,78 mL CH₄ gVS⁻¹, para a razão S/I de 0,6 valor ligeiramente inferior ao obtido por Gunaseelan 2004 para FVW e Zhou et al. 2011 para razão S/I de 0.5 que foram, respetivamente, 312 mL CH₄ gVS⁻¹, 428 mL CH₄ gVS⁻¹. Mas superiores a Raposo et al. 2006 para um razão S/I de 0.6 obteve um SMP de 211 mL CH₄ gVS⁻¹ e Huang et al. 2016 195.1 211 mL CH₄ gVS⁻¹. Valores de SMP elevados devem-se, na maioria dos casos, a otimizações dos substratos da AD a fim de corrigir défices nutritivos dos mesmos.

A Figura 5.4 (b) observa-se o volume de metano estimado e experimental para cada um dos ensaios, é notório que o volume estimado, calculado com base na massa de VS adicionados e do BMP do FgW, é muito superior ao determinado experimentalmente. O volume de CH₄ estimado aumenta com o aumento dos VS adicionados, por sua vez o volume experimental aumenta com o aumento dos VS adicionados, até atingir um máximo de 283 mL para a razão S/I de 0,6, em seguida diminui à medida que a matéria orgânica alimentada aumenta. Os resultados experimentais obtidos estão consistentes com os reportados por Zhou et al. 2011, a diferença entre os volumes estimado e experimental acontece porque, o cálculo do volume estimado admite que todos os VS adicionados são convertidos a CH₄, e na realidade ao longo da AD há a formação de inibidores que alteram as cinéticas de degradação dos VS. Apenas para no ensaio F3 (razão S/I de 0,6) o volume determinado experimentalmente é superior ao estimado, no entanto a diferença encontra-se dentro do erro da determinação realizada.

5.3. Análise da AcoD OMSW-FgW

Nesta secção apresentam-se os resultados referentes aos parâmetros monitorizados, ao longo dos ensaios de avaliação da proporção OMSW-FgW ótima para a AcoD. Os parâmetros controlados são o pH, a alcalinidade, a concentração de VFA, a variação de COD e a produção de biogás e metano.

5.3.1. Monitorização do pH, alcalinidade e VFA

Na Figura 5.5 (a) observa-se para os três ensaios (C1, C2 e C3) de AcoD a variação do pH, alcalinidade total, concentração de VFA e razão VFA/TA ao longo do tempo.

Como se pode observar na Figura 5.5 (a) as flutuações do pH, para os três ensaios, encontram-se na zona de estabilidade deste parâmetro, não sendo necessário intervir. O que revela que a razão S/I de 0.6 na AcoD de OMSW e FgW não causa sobrecarga orgânica ao digester. Relativamente à alcalinidade do sistema, Figura 5.5 (b), e à concentração de VFA, Figura 5.5 (c) estes parâmetros exibem um perfil constante e estão compreendidos nos limites de estabilidade aconselháveis, reportados no Capítulo 2. É notória na Figura 5.5 (b) e (c) uma ligeira diferença entre os ensaios C1 e C2 e o ensaio C3, mas tal acontece porque os ensaios tiveram lugar no reator 1 e 2, respetivamente. A razão VFA/TA, representada na Figura 5.5 (d), confirma a estabilidade da AcoD, uma vez que os três ensaios tem razões inferiores a 0,8, apenas o ensaio C3 no ponto inicial se encontrava com alguns sinais de instabilidade, resultado do processo anterior que ocorreu no reator. Siciliano et al. 2016 e Borja et al. 2004, nos seus estudos, também verificaram que os parâmetros pH, alcalinidade e a concentração de VFA, ao longo da AD de OMSW, apresentam pequenas variações com o aumento da carga orgânica alimentada, mas sempre na zona de estabilidade de AD.

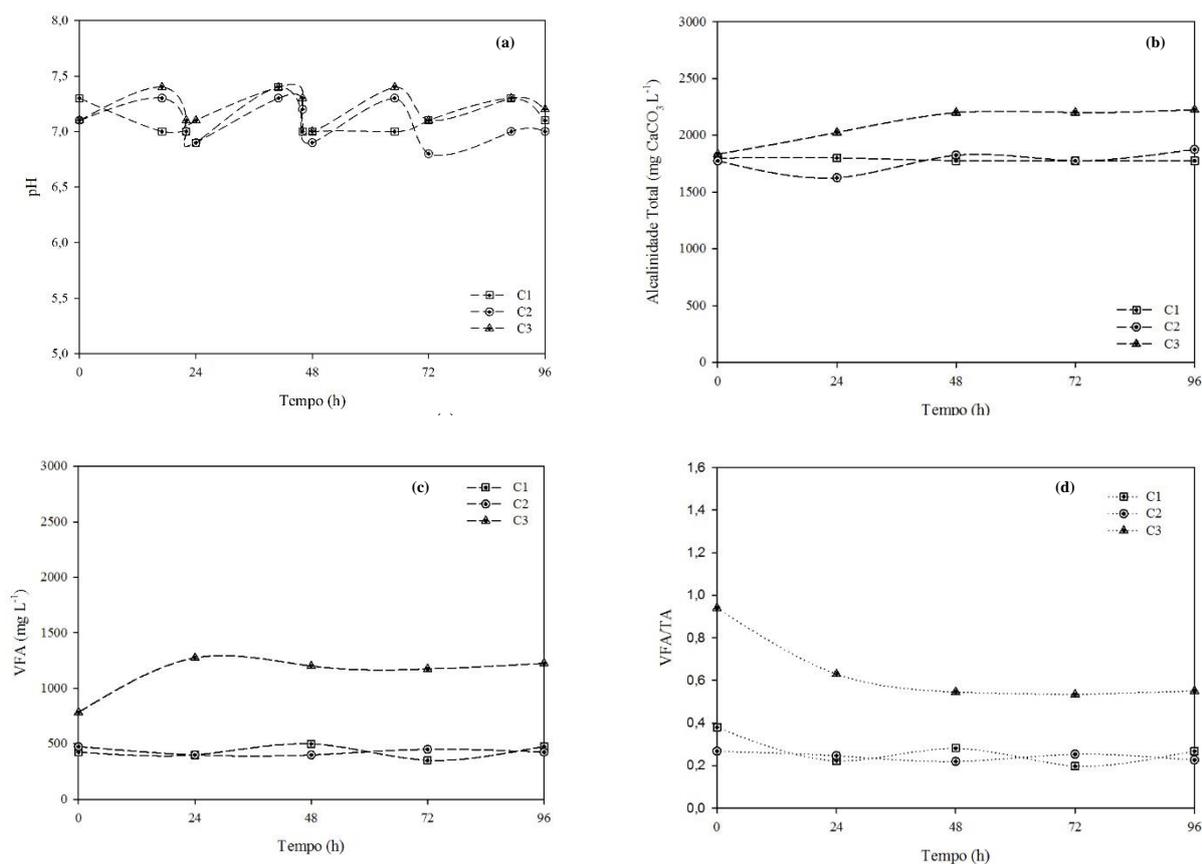


Figura 5.5. Variação dos parâmetros monitorizados na AcoD: (a) pH; (b) TA; (c) VFA e (d) VFA/TA.

Na Figura 5.6 pode observar-se a variação do sCOD da AcoD em cada ensaio ao longo do tempo.

Pela análise da Figura 5.6 verifica-se que o sCOD sofre um decréscimo, associado à fase de hidrólise de compostos de fácil degradação, numa fase inicial, após este período há uma estabilização em resultado da existência maioritária de compostos pouco biodegradáveis. Como comprovado na Tabela 5.2 o OMSW possui um teor de lenhina elevado, o que faz deste resíduo pouco biodegradável na ausência de um pré-processamento. Os resultados alcançados estão de acordo com os reportados por Boubaker and Cheikh Ridha 2007.

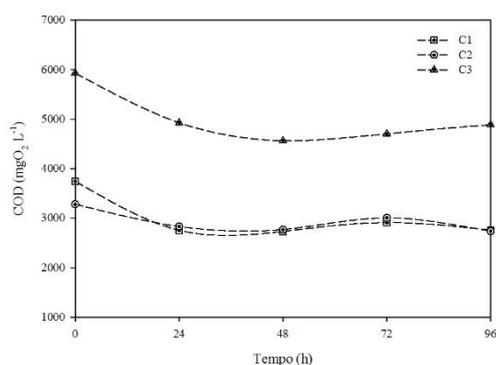


Figura 5.6. Valores de sCOD para os ensaios de AcoD.

5.3.2. Produção de biogás

Na Figura 5.7 (a), (b) e (c) representa-se a SBP diferencial ($\text{mL gVS}^{-1} \text{h}^{-1}$) e acumulada (mL gVS^{-1}) para cada um dos ensaios ao longo do tempo, enquanto na Figura 5.7 (d) representa o SBP acumulado total para os 3 ensaios.

Da análise da Figura 5.7 (a-c) conclui-se que a produção específica de biogás, quando o digestor é alimentado com 100% de OMSW é reduzida, a menor de todos os ensaios realizados, apenas 79 mL gVS^{-1} , produção muito baixa para tornar a AD deste resíduo, individualmente, atrativa. Goberna et al. 2010 analisaram a AD para resíduos de oliveira e verificou que estes integram na sua composição altos teores de compostos fenólicos que inibem o crescimento da flora microbiana necessária à AD, este é um dos aspetos que justifica os baixos SBP obtidos. Analogamente ao observado nos ensaios F, todos os ensaios C (Figura 5.7 (a-c)) tem um máximo de produção de biogás nas primeiras horas de operação, o máximo atingido no ensaio C1 foi $7,0 \text{ mL gVS}^{-1}$.

A Figura 5.7 (f) mostra claramente a relação inversa entre a produção de biogás e o aumento da carga orgânica de OMSW, à medida que a percentagem de OMSW é superior no substrato, a produção específica de biogás é menor.

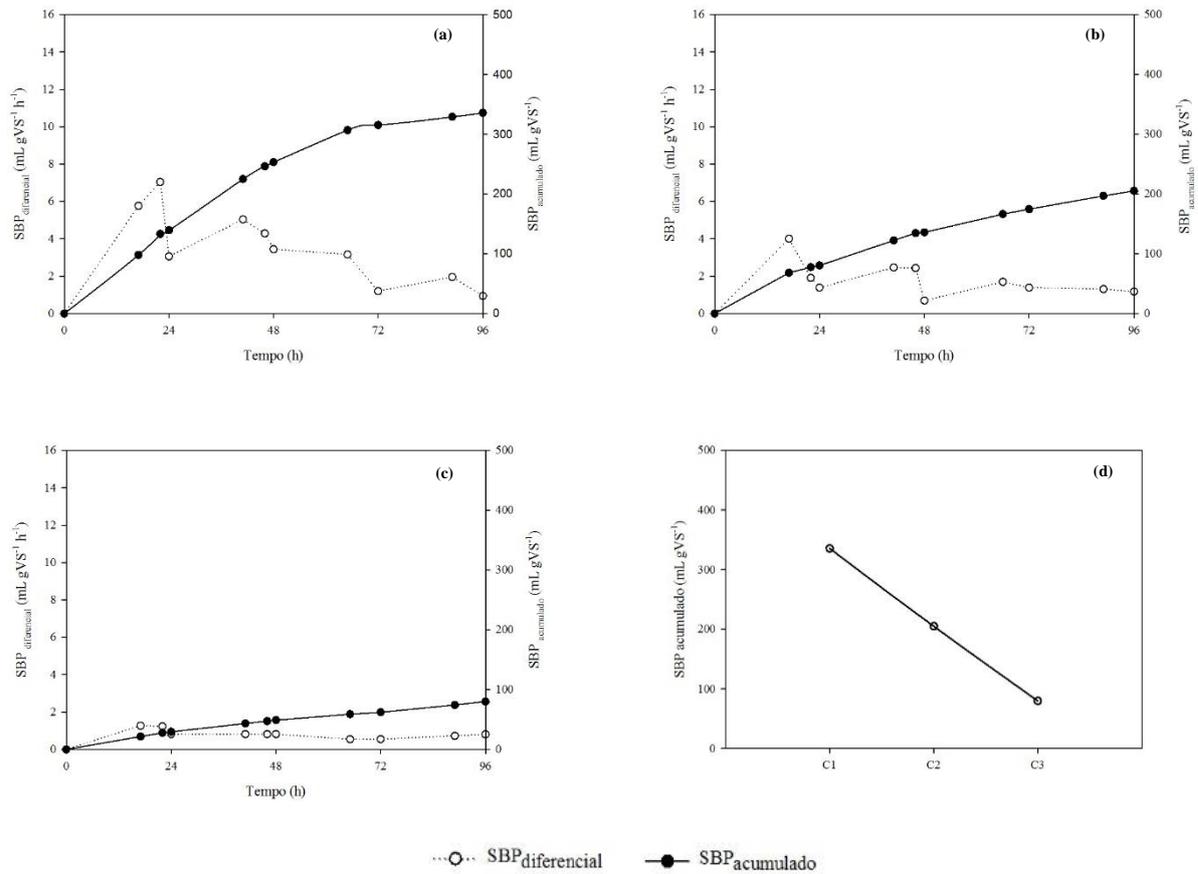


Figura 5.7. Produção específica e diferencial de biogás para a AcoD OMSW-FgW: (a) C1; (b) C2; (c) C3 e (d) SBP acumulado para cada ensaio.

5.3.3. Teor em metano

Na Figura 5.8 (a) apresenta o SMP e a percentagem de metano em cada ensaio e a Figura 5.8 (b) o volume de metano produzido experimentalmente e o volume estimado.

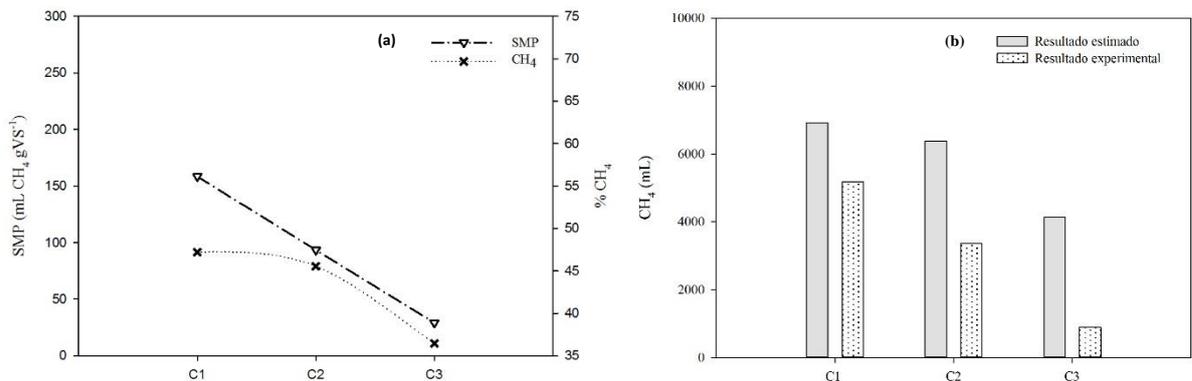


Figura 5.8. Teor de metano para cada ensaio: (a) SMP e %CH₄ e (b) Volume de CH₄ experimental e estimado.

Da análise da Figura 5.8 (a), é possível concluir, que quanto maior a percentagem de OMSW no substrato de alimentação ao reator, menor a percentagem de metano no biogás, e por conseguinte, menores os valores de SMP registados. O SMP obtido com OMSW

individualmente é muito reduzido, apenas 29 mL gVS⁻¹, Goberna et al. 2010, utilizou o resíduo de lagares de azeite de duas fases (2P-OMW – *two phase olive mil waste*), co digerido com lamas de pecuária, e obteve um SMP de 179 mL gVS⁻¹ sendo que apenas 42% desta produção foi devida a 2P-OMW (75,18 mL gVS⁻¹). Rincon et al. 2013, dada a baixa produção de metano do OMSW, realizou um pré-tratamento térmico a este resíduo, reportando efeitos muito positivos, conseguiu ainda uma diminuição do teor de lenhina de 13,6%, o que fez aumentar a produção de metano.

Na Figura 5.8 (b), é possível observar, o volume de metano gerado experimentalmente e o estimado a partir do BMP relativo à quantidade de VS adicionado. Verifica-se que, à medida que a quantidade OMSW é superior, o volume de metano experimental e estimado é inferior, o que é concordante com as várias conclusões supracitadas.

Após a análise de todos os resultados obtidos, conclui-se que a AD individual de OMSW é inviável. Para a valorização energética, por via anaeróbia, deste resíduo é pertinente a realização de um pré-tratamento ou de uma AcoD, como aqui também testada. A AcoD com FgW revelou algum potencial, no entanto, é benéfico, mesmo assim, aumentar a biodegradabilidade e ou remover os compostos tóxicos do OMSW através de um pré-tratamento adequado.

5.4. Análise da digestão anaeróbia de PW

Nesta secção, apresentam-se os resultados referentes aos parâmetros monitorizados, ao longo das experiências de otimização da AD do PW. Os parâmetros controlados são o pH, a alcalinidade, a concentração de VFA, a variação de COD e a produção de biogás e metano.

5.4.1. Monitorização do pH, alcalinidade, VFA e sCOD

Na Figura 5.9, observa-se a variação com o tempo do pH, alcalinidade e composição de VFA para os ensaios P2 e P3, para o ensaio P1, por logística de tempo, só se monitorizou o pH.

Pela análise da Figura 5.9 (a), pode verificar-se, que o pH dos ensaios P1 e P2 manteve-se estável com o decorrer da AD, já para o ensaio P3 tal não se verificou. A acidificação do reator foi clara. No ensaio P3, o reator foi alimentado com uma carga orgânica mais elevada (razão S/I de 0,8), e às 24 horas de operação, a instabilidade foi evidente. A partir desse momento o pH foi, constantemente, corrigido, com NaOH 9M, sendo dispensado no total 17 mL, mas o sistema apresentou dificuldades em reagir. Às 72 horas o sistema registou o pH mais reduzido, 6.1, melhorando a partir daí. A acidificação verificada deveu-se, à carga orgânica exagerada, que dada a natureza do resíduo levou à acumulação de açúcar, amido e proteína que,

consequentemente inibiu os processos anaeróbios, tal como verificado por Kryvoruchko et al. 2009. Ao observar a Figura 5.9 (b) e (c) verifica-se que a alcalinidade e a concentração de VFA inicial do sistema, no ensaio P2, se encontram dentro dos limites de estabilidade durante todo o processo. Enquanto, no ensaio P3 a alcalinidade no ponto de partida é inferior ao limite mínimo aconselhado e vai aumentando, gradualmente, com o decorrer da operação, nunca atingindo o patamar mínimo, o que evidencia a baixa capacidade tampão do sistema durante todo o ensaio. No que diz respeito à concentração de VFA, esta exibe o mesmo perfil da alcalinidade. A razão VFA/TA, Figura 5.9 (d), para o ensaio P2 toma o valor de 0,3, aproximadamente, ou seja dentro dos limites de estabilidade, já para o ensaio P3 manifestou algumas variações, ultrapassando mesmo o valor da razão de 0.4. Jacob and Banerjee 2016 e Parawira et al. 2004 nos seus estudos reportam resultados muito semelhantes aos obtidos, o pH apresentou clara instabilidade ($\text{pH} < 5$), devida às alta concentração de hidratos de carbono (43-45 % w/w), face ao teor de azoto, o que acelerou a etapa da hidrólise e, consequentemente, a maior produção de VFA o que levou ao decréscimo do pH. Refere ainda, que sistemas com capacidade tampão reduzida tem mais dificuldades de sucesso, pois este tipo de resíduos acidificam o meio, muito rápido. De notar que a degradação de proteínas, que representam 17-25% da composição de PPW, leva à formação da amónia livre, composto com alta toxicidade que pode conduzir à falha do digestor.

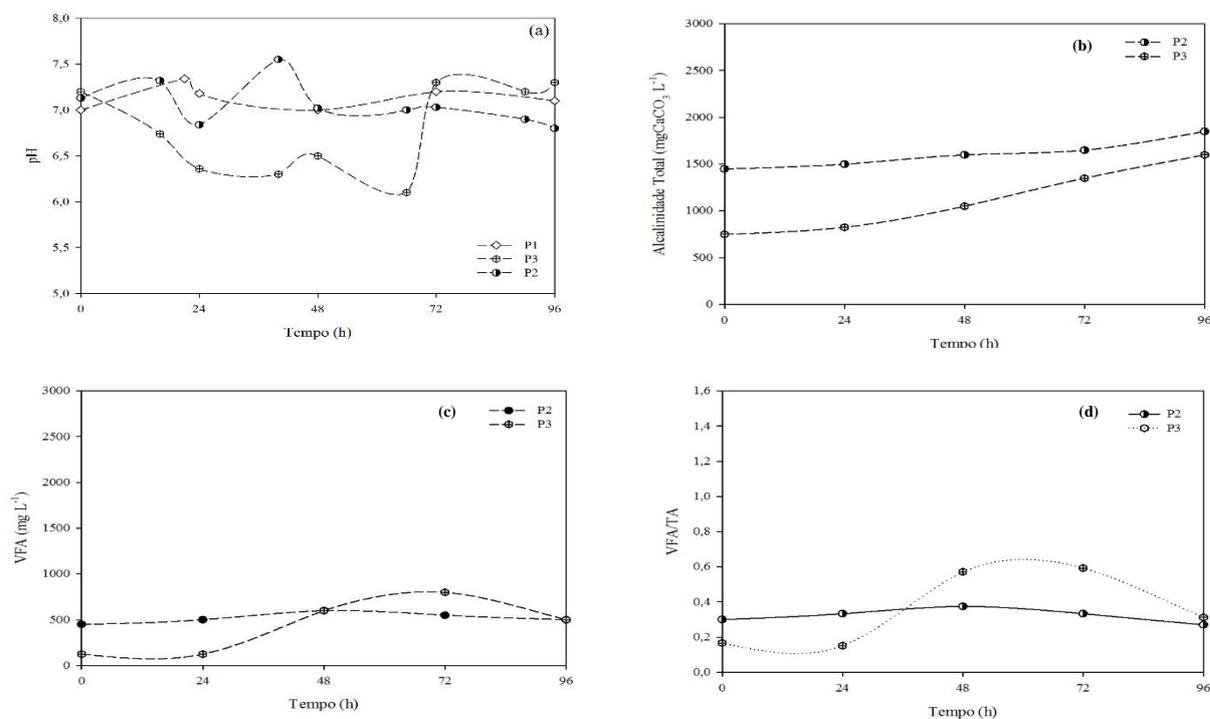


Figura 5.9. Variação dos parâmetros monitorizados na AD: (a) pH; (b) TA; (c) VFA e (d) VFA/TA.

Pela análise da Figura 5.10 verifica-se que o sCOD no ensaio P2 aumentou, gradualmente, ao longo das primeiras 72 horas e a partir desse momento decresce, este comportamento é justificado pela solubilização e hidrólise dos compostos. No ensaio P3 o COD manteve-se constante durante as primeiras 24 horas, a partir desse momento começou a aumentar, tendo registado um pico de COD solúvel de 2645,7 mg O₂ L⁻¹ às 72 horas. No ensaio P3 a solubilização da matéria foi tardia, dada a instabilidade registada no digestor, que afetou a atividade da flora microbiana, tal como verificado por Parawira et al. 2007.

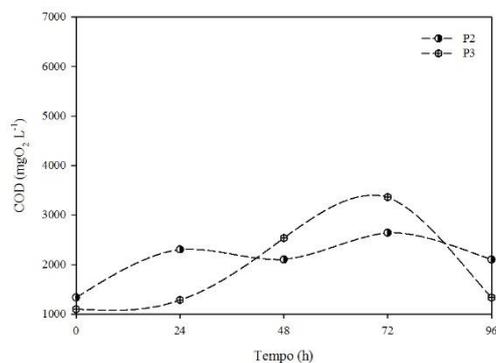


Figura 5.10. Valores de sCOD para os ensaios de AD de PW.

5.4.2. Produção de biogás

Na Figura 5.11 (a), (b) e (c) representa-se a SBP diferencial (mL gVS⁻¹ h⁻¹) e acumulada (mL gVS⁻¹) para cada um dos ensaios ao longo do tempo, enquanto na Figura 5.11 (d) representa o SBP acumulado final para cada ensaio.

Da análise da Figura 5.11 (a - c) verifica-se, tal como nas Figuras 5.3 e 5.7, um SBP_{diferencial} máximo para cada um dos ensaios, devido ao motivo, anteriormente, referido. É ainda evidente que, na Figura 5.11 (b), o máximo detetado é muito definido, 14,1 mL gVS⁻¹ h⁻¹, o mais acentuado de todos os ensaios realizados neste estudo, e é devido ao alto conteúdo de hidratos de carbono deste resíduo, como reportado por Liang and McDonald 2015 e Parawira et al. 2004. O SBP acumulado é máximo para a razão S/I de 0,6 (Figura 5.11 (d)), 358,4 mL gVS⁻¹, valor um pouco aquém do alcançado por Kryvoruchko et al. 2009, 654-702 mL g VS⁻¹. Esta diferença de valores justifica-se pelo teor de hidratos de carbono, acima do normal, que o resíduo utilizado por Kryvoruchko et al. 2009 dispunha, bem como o pré-tratamento efetuado Di Maria et al. 2015 concluíram que o SBP pode variar entre 300-800 mL gVS⁻¹.

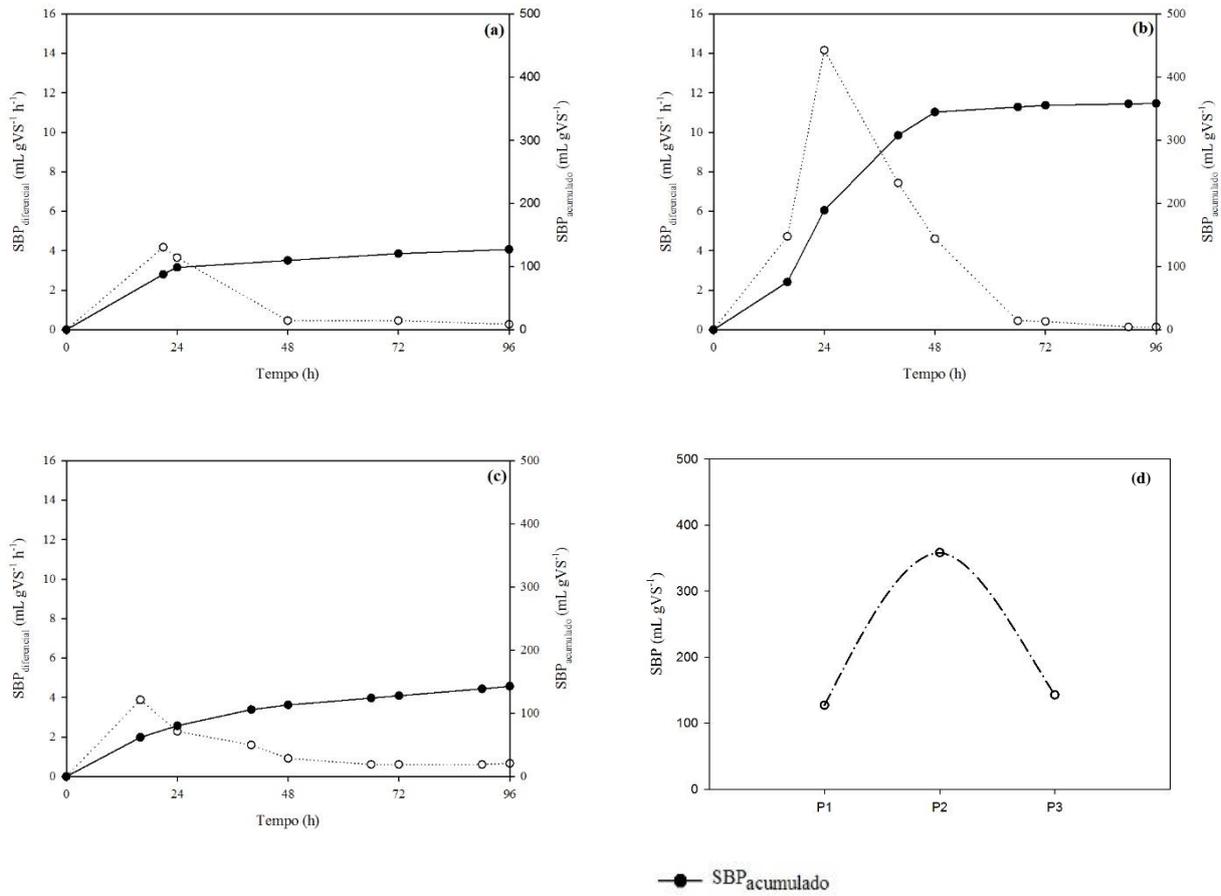


Figura 5.11. Produção específica de biogás diferencial e acumulada para a AD de PW: (a) P1; (b) P2; (c) P3.

5.4.3 Teor em metano

Na Figura 5.12 (a) apresenta o SMP e a percentagem de metano em cada ensaio e a Figura 5.12 (b) o volume de metano produzido experimentalmente e o volume estimado.

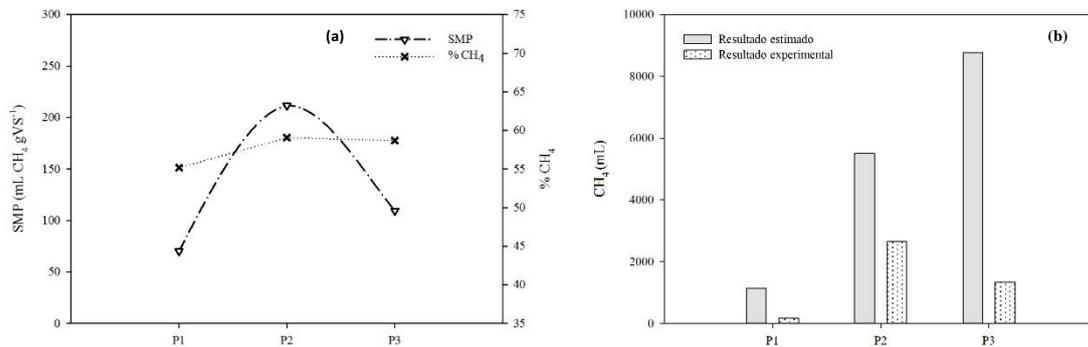


Figura 5.12. (a): SMP e % de CH₄ para cada razão S/I; (b) Volume de CH₄ experimental e estimado para os ensaios.

Da análise da Figura 5.12 (a) é visível que a razão S/I de 0,6 é a que garante a formação da maior percentagem de CH₄, e por conseguinte maior SMP. A percentagem de metano dos ensaios com PW ronda em média os 57%, percentagem bastante satisfatória para a AD, e muito

próxima da reportada por Kryvoruchko et al. 2009 (50-8-54,1%) e Kaparaju and Rintala 2005 que na AD em modo semi contínuo atingiu % de CH₄ ente 61-63%. Liang and McDonald 2015 atestam que a percentagem de CH₄ elevada obtida na AD da PW é, possivelmente, devida ao alto teor de lípidos deste substrato, 2-8%. A produção específica máxima de metano registada foi de 211,7 mL_{CH₄} gVS⁻¹, Liang and McDonald 2015 e Kaparaju and Rintala 2005 reportaram, respetivamente, SMP de 239 mL_{CH₄} gVS⁻¹ e 280-300 mL_{CH₄} gVS⁻¹, valores muito semelhantes aos obtidos. Kryvoruchko et al. 2009 alcançou rendimento de metano superior, 332-377 mL_{CH₄} gVS⁻¹ devido ao pré tratamento efetuado.

A Figura 5.11 (b) mostra o volume de CH₄ experimental e o estimado a partir do BMP do substrato, evidenciando o alto potencial do resíduo de batata com altos volumes de CH₄ expectáveis (1148-8771 mL). Experimentalmente, esses resultados não se atingiram, por conta da instabilidade do reator, fruto da fácil acidificação do resíduo e ainda devido à inativação parcial da biomassa do inóculo utilizado.

5.5. Comparação de desempenho

Pelos resultados obtidos nos ensaios F e P, concluiu-se que, a razão S/I de 0,6 (gVS/gVS₀) é ótima para o correto desempenho da AD, sem que seja necessária a intervenção no sentido de ajuste de pH, operação deverás delicada, dada a dificuldade de homogeneizar, corretamente, o sistema e, por conseguinte, atingir a estabilidade operacional. A conclusão obtida está de acordo com a obtida por Zhou et al. 2011 que, após avaliar a AD de um subproduto do tofu, reportou a gama de 0,6-0,9 como a razão S/I ótima. Apesar de não se ter avaliado o efeito da variação da razão S/I para a AD de OMSW, a razão de 0,6 utilizada assegurou a estabilidade do processo.

No que diz respeito ao rendimento da AD, na Figura 5.13 é observável a produção específica de biogás e metano, para a razão S/I ótima, de cada ensaio. Pela análise da Figura 5.13 é notório o baixo rendimento da AD para o OMSW, algo que já havia sido reportado por vários autores na literatura. No entanto com a aplicação de um pré-tratamento, ou a AcoD deste substrato pode aumentar o rendimento de CH₄. Gunay and Karadag 2015 referem, ao longo da pesquisa, que OMSW para ser valorizado por AD deve sempre ser alvo de um pré-tratamento. A simples avaliação da AcoD de OMSW e FgW realizada provou esse aumento de rendimento.

A AD de FgW e PW é, nitidamente, atraente dado o alto rendimento observado. Era espectável que o PW apresentasse um rendimento superior, ao verificado. A instabilidade do reator apresenta-se como uma possível causa dos resultados obtidos, a par da possível baixa atividade da biomassa presente no digestor, dado que o inóculo utilizado já se encontrava armazenado há

um longo tempo, o que pode ter levado à desativação parcial ou total de alguns microrganismos. Como o resíduo de batata contém altas quantidades de matéria orgânica que, rapidamente é convertida a VFAs caso o sistema não disponha de alta capacidade tampão as bactérias metanogénicas são inibidas, situação que se verificou nestes ensaios (Monlau et al. 2012).

O BMP, de cada resíduo, permitiu antever os resultados obtidos, o que revela a enorme pertinência deste parâmetro.

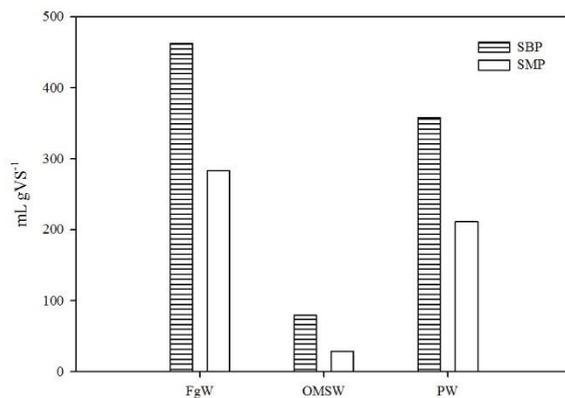


Figura 5.13. SBP e SMP de cada ensaio, FgW, OMSW, PW, para a razão ótima S/I de 0,6.

6. Conclusões e propostas de trabalhos futuros

O presente trabalho teve, como objetivo principal, a otimização da digestão anaeróbia do resíduo de figo e de batata e ainda, avaliar a co digestão do resíduo sólido de lagares de azeite e do resíduo de figo.

Numa primeira fase os três resíduos foram caracterizados, ao nível do pH, humidade, VS, razão C/N, teor de lenhina, sCOD e BMP. Desta caracterização foi possível concluir que dos três resíduos, apenas a natureza do OMSW não encaixa no perfil de substrato adequado para a AD, pois apresenta um teor de lenhina elevada (45,82%) e um BMP baixo (136,41 mL CH₄ gVS⁻¹). As lamas de digestão anaeróbia também foram caracterizadas ao nível do pH, TSS, e VSS concluindo-se que a biomassa ativa que estas dispõem é adequada para a AD.

Nas experiências realizadas utilizaram-se dois reatores *batch*, em condições mesofílicas (36°C), para um HRT de 96 horas e um volume efetivo de 3,5 L. Em todos os ensaios realizados, verificou-se a produção de biogás a partir do primeiro dia de operação, e a produção máxima de biogás (mL/h) deu-se entre as primeiras 24-48 horas de funcionamento, devido à presença de matéria orgânica, facilmente biodegradável.

No ensaio de AD de FgW e PW das várias razões S/I testadas, a razão S/I de 0,6 foi a que se revelou mais vantajosa. Para razões inferiores a 0,6 a produção de biogás é reduzida, enquanto para razões superiores a instabilidade do reator aumenta o que faz diminuir quantidade e qualidade de biogás produzido. Para a razão S/I de 0,6, o sistema não necessitou de intervenção humana a fim de corrigir o pH ou qualquer outro parâmetro, o que é manifestamente positivo, já que a correção do pH é uma operação muito delicada e minuciosa, uma vez que a adição de base deve ser exclusivamente necessária.

Para os vários ensaios realizados, constatou-se que, aquando da utilização do resíduo de batata, a acidificação do meio é elevada. Deve-se isto à hidrólise progressiva dos compostos em grandes quantidades no resíduo, como é o caso dos hidratos de carbono e proteínas.

A produção específica de biogás foi favorável para ambos os resíduos, tendo-se atingido 458,81 mL gVS⁻¹ com o FgW e 358,4 mL gVS⁻¹ com o PW. Pode assim concluir-se, que ambos os resíduos podem ser valorizados por AD.

A produção específica de metano varia, de forma proporcional, à razão S/I entre 0,2-0,6, atingindo um máximo para S/I de 0,6. Para o resíduo de figo chega aos 283,78 mL_{CH₄} gVS⁻¹ e para o resíduo de batata 211,7 mL_{CH₄} gVS⁻¹. Dadas as propriedades de PW, era expectável que

a produção de biogás e metano fossem superiores, no entanto tal não se verificou devido à inativação parcial das lamelas de AD.

A determinação da razão S/I ótima fornece informações importantes para o sucesso da AD, a fim de não causar sobrecarga do reator nem carência de carga orgânica, assegurando a autorregulação do sistema.

A AcoD do OMSW-FgW decorreu para uma razão S/I de 0.6, não se registando qualquer sinal de instabilidade ao longo dos ensaios, nos parâmetros monitorizados (pH, TA, VFA e sCOD). A AcoD revelou-se vantajosa, já que a AD de OMSW não é de todo vantajosa, dadas as reduzidas produções de biogás 79 mL gVS^{-1} e metano $29 \text{ mL}_{\text{CH}_4} \text{ gVS}^{-1}$. A produção de biogás e o conteúdo de metano diminui à medida que a percentagem de OMSW aumenta no substrato. Deve-se isto, por exemplo, à baixa biodegradabilidade dos compostos do OMSW, e às altas concentrações de compostos fenólicos, altamente, tóxicos para as bactérias metanogénicas.

Finalmente, importa salientar que os resultados deste trabalho permitiram otimizar as condições de operação da AD e AcoD, indicando ainda que o resíduo de figo e de batata podem ser valorizados pela AD, enquanto o OMSW para o ser deve ser co digerido ou alvo de um pré-tratamento.

Trabalhos futuros

Para trabalhos futuros no âmbito da AD ou AcoD de resíduos agroindustriais, propõe-se os seguintes:

- Avaliar o desempenho da AD de PW num reator de duas fases, perspetivando resolver os problemas de acidificação.
- Avaliar o efeito no SMP de um pré-tratamento, químico (H_2O_2), térmico (altas temperaturas) ou da combinação de ambos, à PW.
- Avaliar o efeito de um pré-tratamento térmico ao OMSW.
- Controlar a variação do potencial *redox* e da concentração dos VFAs individuais ao longo do processo para melhor controlo da estabilidade do processo.
- Avaliar o efeito da adição de um suplemento nutricional ao FgW.
- Investigar a AD por via seca para qualquer dos resíduos.

7. Bibliografia

- Abad, Paula Melero. 2015. “Valorização de Resíduos Agro- Industriais Por Processos de Digestão Anaeróbia.” Universidade de Coimbra.
- Appels, Lise, Jan Baeyens, Jan Degève, and Raf Dewil. 2008. “Principles and Potential of the Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge.” *Progress in Energy and Combustion Science* 34(6): 755–81.
- Arhoun, B et al. 2013. “Biogas Production from Pear Residues Using Sludge from a Wastewater Treatment Plant Digester. Influence of the Feed Delivery Procedure.” *Bioresource Technology* 127: 242–47.
- Ariunbaatar, Javkhlan et al. 2014. “Pretreatment Methods to Enhance Anaerobic Digestion of Organic Solid Waste.” *Applied Energy* 123: 143–56.
- Bolzonella, David. 2011. *Monitoring Parameters in Anaerobic Digestion Processes*.
- Borja, R. et al. 2004. “Assessment of Kinetic Parameters for the Mesophilic Anaerobic Biodegradation of Two-Phase Olive Pomace.” *International Biodeterioration and Biodegradation* 53(2): 71–78.
- Bouallagui, H. et al. 2009. “Improvement of Fruit and Vegetable Waste Anaerobic Digestion Performance and Stability with Co-Substrates Addition.” *Journal of Environmental Management* 90(5): 1844–49.
- Boubaker, Fezzani, and Ben Cheikh Ridha. 2007. “Anaerobic Co-Digestion of Olive Mill Wastewater with Olive Mill Solid Waste in a Tubular Digester at Mesophilic Temperature.” *Bioresource Technology* 98(4): 769–74.
- Buyukkamaci, Nurdan, and Ayse Filibeli. 2004. “Volatile Fatty Acid Formation in an Anaerobic Hybrid Reactor.” *Process Biochemistry* 39(11): 1491–94.
- Chen, Le et al. 2015. “Anaerobic Digestion in Mesophilic and Room Temperature Conditions: Digestion Performance and Soil-Borne Pathogen Survival.” *Journal of Environmental Sciences (China)* 43: 224–33.
- Christoforou, Elias, and Paris A. Fokaidis. 2015. “A Review of Olive Mill Solid Wastes to Energy Utilization Techniques.” *Waste Management* 49: 346–63.
- Dermeche, S. et al. 2013. “Olive Mill Wastes: Biochemical Characterizations and Valorization Strategies.” *Process Biochemistry* 48(10): 1532–52.

- Deublein, Dieter, and Angelika Steinhauser. 2010. *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction, Second Edition* *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction, Second Edition*.
- Divya, D., L. R. Gopinath, and P. Merlin Christy. 2015. "A Review on Current Aspects and Diverse Prospects for Enhancing Biogas Production in Sustainable Means." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42: 690–99.
- Drosg, Bernhard. 2013. *Process Monitoring in Biogas Plants*. http://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/Technical_Brochures/Technical_Brochure_process_monitoring.pdf.
- Escalante H., Humberto, Carolina Guzmán L., and Liliana Castro M. 2014. "Anaerobic Digestion of Fique Bagasse: An Energy Alternative." *Dyna* 81(183): 74.
- EurObserver. 2014. *Euroserv'er Biogas Barometer 2014*. <http://www.euroobserver.org/pdf/biogas-barometer-2014-en/>.
- Ferreira, Miguel, Isabel Paula Marques, and Isabel Malico. 2012. "Biogas in Portugal: Status and Public Policies in a European Context." *Energy Policy* 43: 267–74.
- Fezzani, Boubaker, and Ridha Ben Cheikh. 2010. "Two-Phase Anaerobic Co-Digestion of Olive Mill Wastes in Semi-Continuous Digesters at Mesophilic Temperature." *Bioresource Technology* 101(6): 1628–34.
- Ganesh, Rangaraj et al. 2014. "Single-Phase and Two-Phase Anaerobic Digestion of Fruit and Vegetable Waste: Comparison of Start-Up, Reactor Stability and Process Performance." *Waste Management* 34(5): 875–85.
- Ge, X., F. Xu, and Y. Li. 2016. "Solid-State Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass: Recent Progress and Perspectives." *Bioresource Technology* 205: 239–49.
- Goberna, M. et al. 2010. "Mesophilic and Thermophilic Co-Fermentation of Cattle Excreta and Olive Mill Wastes in Pilot Anaerobic Digesters." *Biomass and Bioenergy* 34(3): 340–46. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.11.005>.
- Gunaseelan, V. Nallathambi. 2004. "Biochemical Methane Potential of Fruits and Vegetable Solid Waste Feedstocks." *Biomass and Bioenergy* 26(4): 389–99.
- Gunay, Ahmet, and Dogan Karadag. 2015. "Recent Developments in the Anaerobic Digestion of Olive Mill Effluents." *Process Biochemistry* 50(11): 1893–1903.

- Gupta, Priyanka et al. 2012. "A Re-Appraisal on Intensification of Biogas Production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(7): 4908–16.
- Hilkiah Igoni, A. et al. 2008. "Designs of Anaerobic Digesters for Producing Biogas from Municipal Solid-Waste." *Applied Energy* 85(6): 430–38.
- Huang, Xinlei et al. 2016. "Bioresource Technology Mesophilic Anaerobic Co-Digestion of Aloe Peel Waste with Dairy Manure in the Batch Digester : Focusing on Mixing Ratios and Digestate Stability." *Bioresource Technology* 218: 62–68.
- IDAE. 2007. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE) *Biomasa: Digestores Anaerobios*.
http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_10737_Biomasa_digestores_07_a996b846.pdf.
- Jacob, Samuel, and Rintu Banerjee. 2016. "Modeling and Optimization of Anaerobic Codigestion of Potato Waste and Aquatic Weed by Response Surface Methodology and Artificial Neural Network Coupled Genetic Algorithm." *Bioresource Technology* 214: 386–95.
- Jain, Siddharth Shivani et al. 2015. "A Comprehensive Review on Operating Parameters and Different Pretreatment Methodologies for Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52: 142–54.
- Jobling Purser, B. J. et al. 2014. "An Improved Titration Model Reducing over Estimation of Total Volatile Fatty Acids in Anaerobic Digestion of Energy Crop, Animal Slurry and Food Waste." *Water Research* 61(0): 162–70.
- Kaparaju, Prasad, and Jukka Rintala. 2005. "Anaerobic Co-Digestion of Potato Tuber and Its Industrial by-Products with Pig Manure." *Resources, Conservation and Recycling* 43(2): 175–88.
- Khalid, Azeem et al. 2011. "The Anaerobic Digestion of Solid Organic Waste." *Waste Management* 31(8): 1737–44.
- Kryvoruchko, Vitaliy et al. 2009. "Anaerobic Digestion of by-Products of Sugar Beet and Starch Potato Processing." *Biomass and Bioenergy* 33(4): 620–27.
- Lesteur, M. et al. 2010. "Alternative Methods for Determining Anaerobic Biodegradability: A Review." *Process Biochemistry* 45(4): 431–40.

- Liang, Shaobo, and Armando G. McDonald. 2015. "Anaerobic Digestion of Pre-Fermented Potato Peel Wastes for Methane Production." *Waste Management* 46(May 2012): 197–200.
- Lindmark, Johan, Eva Thorin, Rebei Bel Fdhila, and Erik Dahlquist. 2014. "Effects of Mixing on the Result of Anaerobic Digestion: Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40: 1030–47.
- Mao, Chunlan, Yongzhong Feng, Xiaojiao Wang, and Guangxin Ren. 2015. "Review on Research Achievements of Biogas from Anaerobic Digestion." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45: 540–55.
- Di Maria, Francesco, Alessio Sordi, Giuseppe Cirulli, and Caterina Micale. 2015. "Amount of Energy Recoverable from an Existing Sludge Digester with the Co-Digestion with Fruit and Vegetable Waste at Reduced Retention Time." *Applied Energy* 150: 9–14.
- Molino, A. et al. 2013. "Biomethane Production by Anaerobic Digestion of Organic Waste." *Fuel* 103: 1003–9.
- Monlau, F., A. Barakat, J. P. Steyer, and H. Carrere. 2012. "Comparison of Seven Types of Thermo-Chemical Pretreatments on the Structural Features and Anaerobic Digestion of Sunflower Stalks." *Bioresource Technology* 120(June 2012): 241–47.
- Noguerol-Arias, Joan, Angela Rodríguez-Abalde, Eva Romero-Merino, and Xavier Flotats. 2012. "Determination of Chemical Oxygen Demand in Heterogeneous Solid or Semisolid Samples Using a Novel Method Combining Solid Dilutions as a Preparation Step Followed by Optimized Closed Reflux and Colorimetric Measurement." *Analytical Chemistry* 84(13): 5548–55.
- Owamah, H. I., and O. C. Izinyon. 2015. "The Effect of Organic Loading Rates (OLRs) on the Performances of Food Wastes and Maize Husks Anaerobic Co-Digestion in Continuous Mode." *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 11: 71–76.
- Parawira, W., M. Murto, J. S. Read, and B. Mattiasson. 2007. "A Study of Two-Stage Anaerobic Digestion of Solid Potato Waste Using Reactors under Mesophilic and Thermophilic Conditions." *Environmental technology* 28(11): 1205–16.
- Parawira, W., M. Murto, R. Zvauya, and B. Mattiasson. 2004. "Anaerobic Batch Digestion of Solid Potato Waste Alone and in Combination with Sugar Beet Leaves." *Renewable Energy* 29(11): 1811–23.

- Parlamento Europeu. 2015. "Diretivas." *Jornal Oficial da União Europeia* 2015(8): 48–53.
- Raposo, F. et al. 2006. "Influence of Inoculum to Substrate Ratio on the Biochemical Methane Potential of Maize in Batch Tests." *Process Biochemistry* 41(6): 1444–50.
- Rincon, B. et al. 2013. "Biochemical Methane Potential of Two-Phase Olive Mill Solid Waste: Influence of Thermal Pretreatment on the Process Kinetics." *Bioresource Technology* 140: 249–55.
- Shah, Fayyaz Ali et al. 2015. "Co-Digestion, Pretreatment and Digester Design for Enhanced Methanogenesis." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42: 627–42.
- Siciliano, A., M. A. Stillitano, and S. De Rosa. 2016. "Biogas Production from Wet Olive Mill Wastes Pretreated with Hydrogen Peroxide in Alkaline Conditions." *Renewable Energy* 85: 903–16.
- Voelklein, M. A., A. Jacob, R. O' Shea, and J. D. Murphy. 2016. "Assessment of Increasing Loading Rate on Two-Stage Digestion of Food Waste." *Bioresource Technology* 202: 172–80.
- Wu, Xiao, Wanying Yao, Jun Zhu, and Curtis Miller. 2010. 101 *Bioresource Technology* *Biogas and CH₄ Productivity by Co-Digesting Swine Manure with Three Crop Residues as an External Carbon Source.*
- Yuan, Haiping, and Nanwen Zhu. 2016. "Progress in Inhibition Mechanisms and Process Control of Intermediates and by-Products in Sewage Sludge Anaerobic Digestion." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58: 429–38.
- Zhang, Cunsheng, Haijia Su, Jan Baeyens, and Tianwei Tan. 2014. "Reviewing the Anaerobic Digestion of Food Waste for Biogas Production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38: 383–92.
- Zhou, Yulin et al. 2011. "Influence of Substrate-to-Inoculum Ratio on the Batch Anaerobic Digestion of Bean Curd Refuse-Okara under Mesophilic Conditions." *Biomass and Bioenergy* 35(7): 3251–56.

Anexo 1 – Determinação da composição de biogás

A Figura A1.1 mostra esquematicamente o procedimento tomado para auferir a quantidade de metano no biogás produzido.

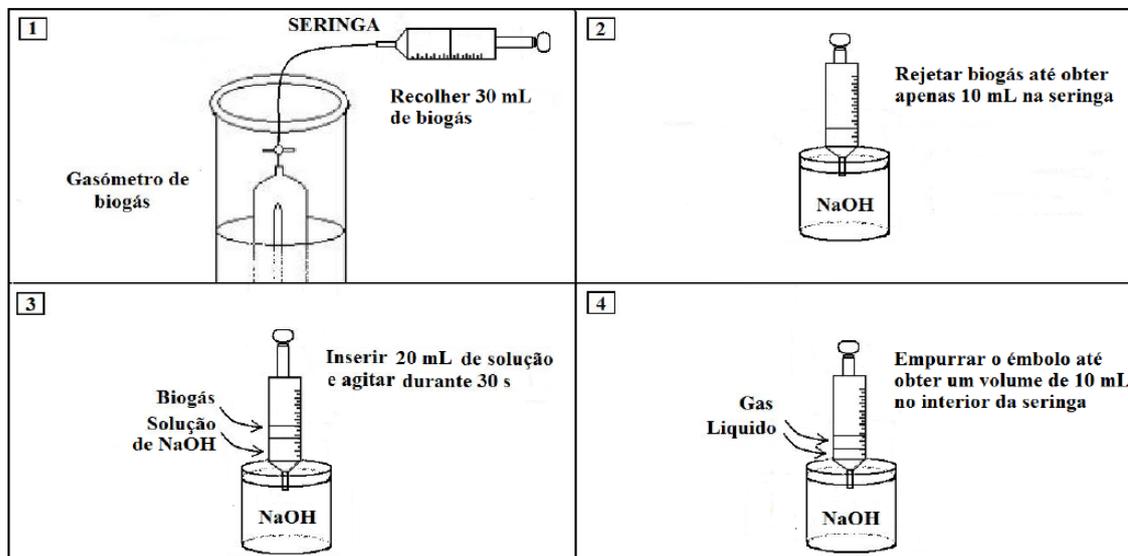


Figura A1. 1. Esquema da sequência de etapas a realizar para determinar a % de metano no biogás (adaptado de Abad, 2015).

Anexo 2 – Determinação do SBP a partir do BMP e VS alimentados

O volume de CH₄ produzido, a partir dos VS adicionados é determinado de acordo como potencial bioquímico de produção de metano de cada resíduo, ou mistura de resíduos, pela Eq. (A2.1).

$$BMP (mL gVS^{-1}) = \frac{V_{CH_4 \text{ estimado}} (mL)}{VS_{adicionado} (g)} \quad (A2.1)$$

A Tabela 2.1 mostra os resultados obtidos a partir dos dados experimentais dos VS adicionados e BMP para cada ensaio:

Tabela 2. 1. Volume de metano estimado.

Ensaio	BMP (mL _{CH₄} gVS ⁻¹)	VS adicionado (g)	V _{CH₄} estimado (mL)
F1	220	8,4	1858,9
F2	220	17,2	3788,7
F3	220	25,8	5682,0
F4	220	33,0	7263,8
F5	220	49,36	10859,5
C1	211,64	32,66	6912,7
C2	178,20	35,85	6379,7
C3	136,41	30,32	4136,3
P1	251,61	4,56	1148,3
P2	251,61	21,94	5521,5
P3	251,61	22,68	5706,5