



Luís Carlos Marques Carapinha

Licenciado em Engenharia do Ambiente

**Efeito de Alguns Pré-tratamentos na
Digestão Anaeróbia Mesofílica de
Resíduos de Casca de Batata**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energias Renováveis – Conversão Elétrica e Utilização
Sustentáveis

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa, Professor
Auxiliar da UNL/FCT

Co-orientador: Professor Doutor Mário Ventim Neves,
Professor Auxiliar da UNL/FCT

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto

Arguente: Prof. Doutor João Cândido Barbosa Morais

Vogais: Prof. Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes

Prof. Doutor Mário Fernando da Silva Ventim Neves



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2012

Efeito de Alguns Pré-tratamentos na Digestão Anaeróbia Mesofílica de Resíduos de Casca de Batata

© Luís Carlos Marques Carapinha

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Para a minha Família, pelo apoio e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da UNL/FCT, pela orientação da presente dissertação, por toda a orientação, apoio, disponibilidade e incentivo mostrados ao longo de toda a dissertação.

Ao Professor Doutor Mário Ventim Neves, Professor Auxiliar da UNL/FCT e Coordenador do MERCEUS da UNL/FCT, pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho e pelo apoio e disponibilidade, sempre demonstrados, ao longo de todo o mestrado.

À Débora Azeitona e à Susana Santos, pelo apoio e companheirismo demonstrados ao longo de todo o trabalho laboratorial e de escrita da presente dissertação.

A todos os Professores, funcionários, bolseiros, estudantes de mestrado e doutoramento do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa do UNL/FCT, que, de alguma forma, tenham contribuído para a realização deste trabalho.

À Sr^a. Rita Braga, técnica do UNL/FCT/DCTB, e à Sr^a. Rosa Pinto, auxiliar de laboratório do UNL/FCT/DCTB, pelo apoio que deram na realização de análises laboratoriais.

Aos meus colegas de mestrado, pela amizade e pelo apoio demonstrado neste dois anos.

À minha família, pelo apoio incondicional e por acreditarem sempre nas minhas capacidades.

Aos meus amigos, sem o apoio dos quais a realização da presente dissertação teria sido muito mais difícil.

RESUMO

A digestão anaeróbia tem sido utilizada amplamente no tratamento de águas residuais e no tratamento da parte orgânica de resíduos sólidos urbanos, contudo mostra-se também uma alternativa viável a nível energético, sendo um dos seus produtos o biogás.

A presente dissertação teve como objetivo aferir a viabilidade de se submeter resíduos de casca de batata a digestão anaeróbia, a 37°C, utilizando diferentes pré-tratamentos de modo a verificar como estes afetam a produção de biogás.

Efetuar-se-ão quatro ensaios, utilizando resíduo de casca de batata. Após a trituração e crivagem, as amostras foram submetidas ao pré-tratamento térmico. Foi feito um ensaio de controlo onde as amostras não foram submetidas a autoclavagem (A.trit), um ensaio em que as amostras foram submetidas a autoclavagem a 122°C durante 20 minutos (A.122.20), um ensaio com autoclavagem a 122°C durante 35 minutos (A.122.35) e um ensaio com autoclavagem a 122°C durante 55 minutos (A.122.55).

Em cada um dos ensaios foram analisados os parâmetros físico-químicos dos afluente e efluente do digestor (ST, SF, SV, CQO, azoto Kjeldahl, fósforo total e CBO₅), bem como a produção e composição do biogás ao longo dos ensaios.

Concluiu-se que à medida que o tempo de autoclavagem dos resíduos aumenta, também aumenta o volume de biogás acumulado, tendo-se atingido um aumento de 22% no Ensaio A.122.55. Apesar de não se ter verificado um aumento do volume de metano acumulado, verificou-se um grande aumento da produção média diária de metano. Concluiu-se assim que à medida que o tempo de autoclavagem aumenta, o tempo de duração do ensaio, em que continua a ser produzido biogás diminui, tendo este aumento sido de 94% no Ensaio A.122.55. No Ensaio A.122.35 verificaram-se aumentos dos rendimentos de produção de metano e de biogás relativamente aos SV removidos de 55,8% e 50,9%, respetivamente, em relação ao Ensaio A.trit.

Palavras-chave: digestão anaeróbia, casca de batata, pré-tratamento térmico, biogás.

ABSTRACT

Anaerobic digestion has been widely utilized in wastewater treatment and the treatment of the organic part of solid urban waste, yet it is also shown a viable alternative energy level, and one of its products and biogas.

This work aimed to assess the feasibility of submitting potato peel waste anaerobic digestion at 37 ° C, using different pre-treatments in order to see how these affect the production of biogas.

We carried out four tests using potato peel residue. After grinding and sieving, the samples were subjected to thermal pre-treatment. Was made a control assay where the samples were not subjected to autoclaving (A.trit), a test in which samples were subjected to autoclaving at 122 ° C for 20 minutes (A.122.20), an assay with autoclaving at 122 ° C for 35 minutes (A.122.35) and a test with the autoclaving 122 ° C for 55 minutes (A.122.55).

In each of the tests were analyzed physic-chemical parameters of the influent and effluent from the digester (TS, FS, VS, COD, Kjeldhal nitrogen, total phosphorus and BOD₅), as well as production and biogas composition along tests.

It was concluded that as the time of autoclaving waste increases, so the volume of accumulated biogas, and has achieved a 22% increase in Test A.122.55. Though there had been an increase in the volume of methane accumulated there was a large increase in average daily production of methane. It was concluded therefore that as the time of autoclaving increases the duration of the test, there continues to be produced biogas decreases, and this increase was 94% in Test A.122.55. In Test A.122.35 there have been increases in the yields of production of methane and biogas removed respect to SV of 55.8% and 50.9%, respectively, compared to the assay A.trit.

Keywords: anaerobic digestion, potato peel, thermal pretreatment, biogas.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Digestão Anaeróbia	2
1.1.1. Etapas do Processo da Digestão Anaeróbia	2
1.1.1.1. Hidrólise	3
1.1.1.2. Acidogénese	3
1.1.1.3. Acetogénese	4
1.1.1.4. Metanogénese	4
1.1.2. Fatores que Afetam o Processo de Digestão Anaeróbia	4
1.1.2.1. Temperatura	4
1.1.2.2. pH	5
1.1.2.3. Toxicidade	6
1.1.2.4. Tempo de Retenção Hidráulico e Tempo de Retenção de Sólidos	6
1.1.3. Produtos da Digestão Anaeróbia	7
1.2. Pré-tratamentos dos Substratos Orgânicos	8
1.3. Objetivo e contribuições originais da presente dissertação	11
2. MATERIAL E MÉTODOS	13
2.1. Digestor Anaeróbio	14
2.1.1. Tipo de Digestor Anaeróbio	14
2.1.2. Funcionamento do Digestor	15
2.2. Caracterização do Resíduo de Casca de Batata	16
2.2.1. Caracterização físico-química	16
2.2.1.1. Sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis e teor de humidade	17
2.2.1.2. CQO	19
2.2.1.3. Azoto Kjeldahl	21
2.2.1.4. Fósforo Total	22
2.2.1.5. CBO ₅	23

2.2.1.6.	Teores de C, N, S, O, H	24
2.3.	Ensaio de alimentação do digestor, com diferentes pré-tratamentos do resíduo de casca de batata.....	25
2.3.1.	Pré-tratamentos.....	25
2.3.2.	Alimentação e recolha de amostras do afluente e do efluente do digestor	25
2.3.3.	Caracterização físico-química do afluente e do efluente do digestor anaeróbio	26
2.3.3.1.	Sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis	26
2.3.3.2.	CQO.....	27
2.3.3.3.	Azoto Kjeldahl.....	27
2.3.3.4.	Fósforo total.....	27
2.3.3.5.	CBO ₅	28
2.3.4.	Análise quantitativa e qualitativa do biogás	28
2.3.5.	Cargas aplicadas, eficiências de remoção e rendimentos de produção.....	29
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.1.	Caracterização do Resíduo de Casca de Batata	33
3.2.	Análise do Funcionamento do Digestor Anaeróbio.....	40
3.2.1.	Parâmetros Físico-químicos no Afluente e no Efluente do Digestor	40
3.2.1.1.	Temperatura no interior do digestor	40
3.2.1.2.	Sólidos Totais, Sólidos Fixos, Sólidos Voláteis.....	42
3.2.1.3.	CQO.....	44
3.2.1.4.	Azoto Kjeldahl	47
3.2.1.5.	Fósforo Total	48
3.2.1.6.	CBO ₅	50
3.2.1.7.	Análise Quantitativa e Qualitativa do Biogás Produzido	51
3.2.1.8.	Cargas, Eficiências de Remoção e Rendimentos de Produção	59
4.	CONCLUSÕES	63
5.	TRABALHO FUTURO.....	65
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 – Digestor anaeróbio de uma ETAR gerida pela SIMARSUL (fotografia gentilmente cedida por Nuno Lapa, 2010).....	1
Figura 1. 2 – Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de Alves and Mota, 2007 por Lapa, 2010)	3
Figura 2. 1 - Digestor anaeróbio do tipo UASB utilizado no presente trabalho, com sistema de aquecimento por água quente circulando numa serpentina de silicone (1), sistema de recirculação de lamas e escumas (2), sistema de medição de temperatura no interior do digestor (3) e sistema de agitação do conteúdo do digestor (4).....	14
Figura 2. 2 - Esquema do reator de digestão anaeróbia do tipo UASB (1. Linha de entrada do afluente; 2. Linha de recirculação de escumas da superfície do líquido para o fundo do digestor; 3. Bomba peristáltica de recirculação de escumas; 4. Reator anaeróbio do tipo UASB; 5. Linha de saída de efluente; 6. Agitador magnético; 7. Linha de recolha do biogás; 8. Reservatório de água desionizada; 9. Coluna de armazenamento de biogás; 10. Linha de amostragem do biogás a partir da coluna de armazenamento; 11. Banho de água quente com bomba de recirculação de água; 12. Serpentina de água quente em silicone)	16
Figura 2. 3 – Reta de calibração Absorvância vs Massa de Fósforo.....	22
Figura 3. 1 – Teores médios e desvios-padrão dos sólidos totais, sólidos voláteis, sólidos fixos e humidade no resíduo de casca de batata (bh: base húmida) (n = 10)	33
Figura 3. 2 – Teores médios e desvios- padrão de CQO no resíduo de casca de batata, na base húmida (bh) e na base seca (bs) (n = 10)	35
Figura 3. 3 – Teores médios e desvios-padrão de carbono no resíduo de casca de batata, na base húmida (bh) e na base seca (bs) (n = 10)	35
Figura 3. 4 – Teores médios e desvios-padrão de azoto Kjeldahl no resíduo de casca de batata, na base húmida (bh) e na base seca (bs) (n = 10)	36
Figura 3. 5 – Teores médios e desvios-padrão de fósforo total no resíduo de casca de batata, na base húmida (bh) e na base seca (bs) (n = 7)	37
Figura 3. 6 – Teores e desvios-padrão de CBO ₅ no resíduo de casca de batata, na base húmida (bh) e na base seca (bs) (n = 15)	38
Figura 3. 7 - Evolução da temperatura média e desvios-padrão no interior do digestor anaeróbio para o Ensaio A.trit.....	40

Figura 3. 8 - Evolução da temperatura média e desvios-padrão no interior do digester anaeróbio para o Ensaio A.122.20.....	41
Figura 3. 9 - Evolução da temperatura média e desvios-padrão no interior do digester anaeróbio para o Ensaio A.122.35.....	41
Figura 3. 10 - Evolução da temperatura média e desvios-padrão no interior do digester anaeróbio para o Ensaio A.122.55.....	41
Figura 3. 11 – Teores médios e desvios-padrão dos sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis nos afluente e efluente do digester anaeróbio, no Ensaio A.trit (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata, mas sem pré-tratamento térmico)	42
Figura 3. 12 - Teores médios e desvios-padrão dos sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis nos afluente e efluente do digester anaeróbio, no Ensaio A.122.20 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 20 min).....	42
Figura 3. 13 - Teores médios e desvios-padrão dos sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis nos afluente e efluente do digester anaeróbio, no Ensaio A.122.35 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 35 min).....	43
Figura 3. 14 - Teores médios e desvios-padrão dos sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis nos afluente e efluente do digester anaeróbio, no Ensaio A.122.55 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 55 min).....	43
Figura 3. 15 - Teores médios e desvios-padrão de CQO total e CQO solúvel nos afluente e efluente do digester anaeróbio, no Ensaio A.trit (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata, mas sem pré-tratamento térmico).....	44
Figura 3. 16 - Teores médios e desvios-padrão de CQO total e CQO solúvel nos afluente e efluente do digester anaeróbio, no Ensaio A.122.20 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 20 min).....	45
Figura 3. 17 - Teores médios e desvios-padrão de CQO total nos afluente e efluente do digester anaeróbio, no Ensaio A.122.35 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 35 min).....	45
Figura 3. 18 - Teores médios e desvios-padrão de CQO total e CQO solúvel nos afluente e efluente do digester anaeróbio, no Ensaio A.122.55 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 55 min).....	45
Figura 3. 19 - Teores médios e desvios-padrão de N-Kjeldahl nos afluente e efluente do digester anaeróbio, no Ensaio A.trit (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata, mas sem pré-tratamento térmico).....	47

Figura 3. 20 - Teores médios e desvios-padrão de N-Kjeldahl nos afluentes e efluentes do digestor anaeróbico, no Ensaio A.122.20 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 20 min).....	47
Figura 3. 21 - Teores médios e desvios-padrão de N-Kjeldahl nos afluentes e efluentes do digestor anaeróbico, no Ensaio A.122.35 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 35 min).....	48
Figura 3. 22 - Teores médios e desvios-padrão de N-Kjeldahl nos afluentes e efluentes do digestor anaeróbico, no Ensaio A.122.55 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 55 min).....	48
Figura 3. 23 - Teores médios e desvios-padrão de Fósforo total nos afluentes e efluentes do digestor anaeróbico, no Ensaio A.trit (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata, mas sem pré-tratamento térmico).....	49
Figura 3. 24 - Teores médios e desvios-padrão de Fósforo total nos afluentes e efluentes do digestor anaeróbico, no Ensaio A.122.20 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 20 min).....	49
Figura 3. 25 - Teores médios e desvios-padrão de Fósforo total nos afluentes e efluentes do digestor anaeróbico, no Ensaio A.122.35 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 35 min).....	49
Figura 3. 26 - Teores médios e desvios-padrão de Fósforo total nos afluentes e efluentes do digestor anaeróbico, no Ensaio A.122.55 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 55 min).....	50
Figura 3. 27 - Evolução do volume acumulado médio de biogás e desvios-padrão no Ensaio A.trit.....	52
Figura 3. 28 - Evolução do volume acumulado médio de biogás e desvios-padrão no Ensaio A.122.20.....	52
Figura 3. 29 - Evolução do volume acumulado médio de biogás e desvios-padrão no Ensaio A.122.35.....	53
Figura 3. 30 - Evolução do volume acumulado médio de biogás e desvios-padrão no Ensaio A.122.55.....	53
Figura 3. 31 - Evolução das percentagens médias e desvios-padrão de metano, dióxido de carbono e oxigénio no biogás produzido no Ensaio A.trit.....	54
Figura 3. 32 - Evolução das percentagens médias e desvios-padrão de metano, dióxido de carbono e oxigénio no biogás produzido no Ensaio A.122.20.....	54
Figura 3. 33 - Evolução das percentagens médias e desvios-padrão de metano, dióxido de carbono e oxigénio no biogás produzido no Ensaio A.122.35.....	55

Figura 3. 34 - Evolução das percentagens médias e desvios-padrão de metano, dióxido de carbono e oxigénio no biogás produzido no Ensaio A.122.55	55
Figura 3. 35 - Evolução das concentrações médias e desvios-padrão de sulfureto de hidrogénio, monóxido de carbono e hidrogénio no biogás produzido no Ensaio A.trit.....	56
Figura 3. 36 - Evolução das concentrações médias e desvios-padrão de sulfureto de hidrogénio, monóxido de carbono e hidrogénio no biogás produzido no Ensaio A.122.20.....	56
Figura 3. 37 - Evolução das concentrações médias e desvios-padrão de sulfureto de hidrogénio, monóxido de carbono e hidrogénio no biogás produzido no Ensaio A.122.35.....	56
Figura 3. 38 - Evolução das concentrações médias e desvios-padrão de sulfureto de hidrogénio, monóxido de carbono e hidrogénio no biogás produzido no Ensaio A.122.55.....	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3. 1 – Comparação dos teores de ST e SV determinados no resíduo de casca de batata com alguns dados existentes na bibliografia	34
Tabela 3. 2 - Comparação dos teores de CQO e Carbono determinados no resíduo de casca de batata com alguns dados existentes na bibliografia	36
Tabela 3. 3 - Comparação dos teores de Azoto Kjeldahl, expressos em N, determinados no resíduo de casca de batata com alguns dados existentes na bibliografia.....	37
Tabela 3. 4 - Comparação dos teores de Fósforo total, expressos em P, determinados no resíduo de casca de batata com alguns dados existentes na bibliografia.....	38
Tabela 3. 5 - Caracterização elementar média do resíduo de casca de batata (comunicação pessoal do LNEG-UEZ, 2012) (n = 3).....	39
Tabela 3. 6 - Eficiência média e desvios-padrão de remoção de SV, nos quatro ensaios e sua variação relativamente ao Ensaios A.trit.....	44
Tabela 3. 7 – Eficiência média e desvios-padrão de remoção de CQO total, CQO solúvel, nos quatro ensaios e sua variação relativamente ao Ensaios A.trit	46
Tabela 3. 8 - Eficiência média e desvios-padrão de remoção de Fósforo total, nos quatro ensaios e sua variação relativamente ao Ensaios A.trit	50
Tabela 3. 9 – Teores médios e desvios-padrão de CBO ₅ no afluente do digestor anaeróbio, na base seca e na base húmida, e razão CBO ₅ /CQO nos ensaios A.trit, A.122.20, A.122.35 e A.122.55	51
Tabela 3. 10 – Volume acumulado médio e desvios-padrão de biogás, volume acumulado médio e desvios-padrão de metano e suas variações em relação ao ensaio A.trit.....	58
Tabela 3. 11 - Duração média e desvios-padrão dos ensaios, produção média diária e desvios-padrão de metano e sua variação relativamente ao Ensaio A.trit	58
Tabela 3. 12 - Cargas médias e desvios-padrão de CQO total, CQO solúvel e sólidos voláteis, introduzidas no digestor, nos quatro ensaios e sua variação relativamente ao Ensaio A.trit.....	59
Tabela 3. 13 - Rendimento da produção médio de biogás e metano, relativamente ao CQO total, CQO solúvel e sólidos voláteis removidos, nos quatro ensaios e suas variações em relação ao Ensaio A.trit	60
Tabela 3. 14 – Comparação dos melhores resultados para os rendimentos de produção de biogás e metano relativamente aos SV removidos com alguns dados existentes na bibliografia	61

LISTA DE ABREVIATURAS

AOV – ácidos orgânicos voláteis

bh – base húmida

bs – base seca

CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigênio

CQO – Carência Química de Oxigênio

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

GEE – Gases de Efeito de Estufa

INETI - Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação

LNEG-UEZ – Laboratório Nacional de Energia e Geologia – Unidade de Emissões Zero

PCI – Poder Calorífico Inferior

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

SF – Sólido Fixos

ST – Sólidos Totais

SV – Sólidos Voláteis

TRH – Tempo de Retenção Hidráulico

TRS – Tempo de Retenção de Sólidos

UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos, as necessidades de energia em todo o mundo têm vindo a aumentar, tanto ao nível do uso doméstico como ao nível do uso industrial. Esta energia é, na sua maioria, proveniente de fontes fósseis, que para além de não serem renováveis à escala humana, provocam a emissão de Gases de Efeito de Estufa (GEE), os quais têm efeitos à escala mundial (Baños *et al.*, 2011).

A preocupação crescente com o ambiente, aliada à necessidade de diminuir a dependência energética nacional e os custos com energia, têm feito com que a procura de fontes de energia renováveis tenha aumentado, como é o caso dos combustíveis gasosos renováveis, onde se enquadra o biogás (Jäger-Waldau *et al.*, 2011).

O biogás é uma fonte de energia renovável, dado que é produzido habitualmente a partir de resíduos orgânicos biodegradáveis, de origem não fóssil, de proveniência urbana, agrícola ou agro-industrial, através do processo de digestão anaeróbia (DA) (Holm-Nielsen *et al.*, 2009). Este processo é o principal objeto de estudo da presente dissertação.

Atualmente, a DA é uma tecnologia consolidada e reconhecida no tratamento de lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), e no tratamento da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (RSU). Esta tecnologia permite estabilizar a matéria orgânica presente nestes resíduos e obter biogás (Jingura *et al.*, 2009). Como exemplo a Figura 1.1 mostra um digestor anaeróbio de uma ETAR.



Figura 1. 1 – Digestor anaeróbio de uma ETAR gerida pela SIMARSUL (fotografia gentilmente cedida por Nuno Lapa, 2010)

Os principais componentes do biogás são o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2), os quais são dois GEE. Contudo, o CH_4 tem características combustíveis e por isso pode ser utilizado na produção de energia, sendo convertido a CO_2 num processo de combustão.

A utilização mais interessante do biogás, do ponto de vista financeiro, é a produção combinada de calor e eletricidade, através de um processo de cogeração em grupos motor-gerador. Esta utilização permite gerar o calor necessário à manutenção de uma temperatura estável no digestor anaeróbio, como também permite reduzir a dependência energética, da instalação, relativamente ao sistema elétrico público, tanto através da utilização da própria energia produzida, como através da venda de energia produzida à rede pública (Kang *et al.*, 2012).

A DA e o aproveitamento do biogás apresentam um grande potencial para o aumento da independência energética das instalações onde é produzido, face ao exterior, e pode melhorar o rendimento económico dessas empresas, dado que se tornam produtores de energia elétrica, a partir de biogás, a qual pode ser vendida à rede de distribuição elétrica.

1.1. Digestão Anaeróbia

A DA é um processo que consiste em diversas reações bioquímicas que ocorrem por ação coordenada de um consórcio complexo de microrganismos, na total ausência de oxigénio. Através deste processo, uma parte dos sólidos orgânicos é convertida em metano e dióxido de carbono. Ao mesmo tempo, estes microrganismos asseguram a produção de energia e obtêm os nutrientes necessários ao seu desenvolvimento (Appels *et al.*, 2008).

Este processo é constituído por uma cadeia sequencial de percursos metabólicos que consistem, de uma forma geral, na hidrólise das moléculas orgânicas, na formação de ácidos orgânicos voláteis (AOV), na produção de ácido acético e na formação de metano. Este processo só ocorre de forma estável se os microrganismos envolvidos em cada etapa interagirem de forma equilibrada e coordenada (Appels *et al.*, 2008).

1.1.1. Etapas do Processo da Digestão Anaeróbia

A DA pode ser descrita como um conjunto de quatro reações sequenciais: Hidrólise, Acidogénese, Acetogénese e Metanogénese. A Figura 1.2 mostra esquematicamente a sequência de reações do processo de DA.

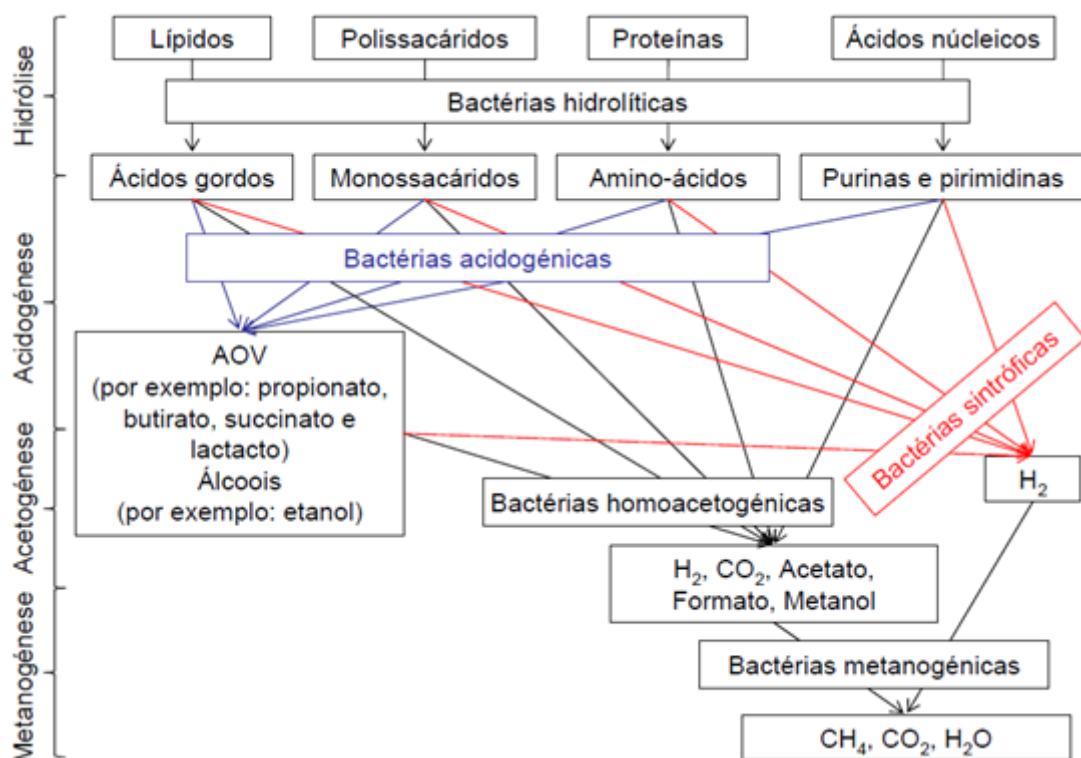


Figura 1. 2 – Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de Alves and Mota, 2007 por Lapa, 2010)

1.1.1.1. Hidrólise

A hidrólise é a primeira etapa da DA. Trata-se de um processo lento, realizado por bactérias hidrolíticas. Estas bactérias libertam enzimas para o meio exterior, fazendo com que degradem os polímeros de grande peso molecular (proteínas, polissacáridos, lípidos e ácidos nucleicos) nos seus monómeros (aminoácidos, monossacáridos, ácidos gordos e purinas, respetivamente) (Molino *et al.*, 2012).

1.1.1.2. Acidogénese

A acidogénese consiste no processo em que as bactérias acidogénicas assimilam os monómeros resultantes da hidrólise, e os convertem em ácidos orgânicos voláteis (AOV), como propionato, butirato, succinato e lactato, e em álcoois, como o etanol. Esta etapa é uma fase rápida da digestão anaeróbia pelo que não limita o processo (Appels *et al.*, 2008).

1.1.1.3. Acetogénese

A acetogénese é uma etapa em que os AOV, ácidos gordos, monossacáridos, aminoácidos e purinas, são convertidos em hidrogénio (H₂), dióxido de carbono, acetato e formato, podendo também formar-se metanol e metilaminas.

Este processo é realizado por bactérias homoacetogénicas e por bactérias sintróficas. As bactérias homoacetogénicas produzem hidrogénio, dióxido de carbono, acetato, formato e metanol a partir ácidos gordos, monossacáridos, aminoácidos e purinas. As bactérias sintróficas são produtoras obrigatórias de hidrogénio, sendo sensíveis a concentrações elevadas deste gás no meio (Appels *et al.*, 2008).

1.1.1.4. Metanogénese

A metanogénese é a última etapa do processo de DA e consiste na degradação dos produtos das etapas anteriores, sendo o acetato, o formato, o metanol, o dióxido de carbono e o hidrogénio convertidos em metano, dióxido de carbono e água.

Este processo é realizado por bactérias metanogénicas, que ao removerem o hidrogénio do meio, permitem que as bactérias sintróficas permaneçam em atividade, uma vez que as reações acetogénicas realizadas por estas bactérias só são termodinamicamente favoráveis quando se encontram presentes baixas concentrações de H₂ no meio (Lapa, 2010).

1.1.2. Fatores que Afetam o Processo de Digestão Anaeróbia

Dado que a DA é um processo realizado por microrganismos com sensibilidades diferenciais, as condições do meio em que estes se encontram afetam tanto a realização do processo como também a qualidade dos produtos desse processo.

1.1.2.1. Temperatura

Habitualmente considera-se que a DA pode decorrer em três gamas de temperatura, de acordo com a produção de biogás e a atividade dos microrganismos: gama Psicrófila (<25°C), gama Mesófila (25–40°C) e gama Termófila (>45°C). Contudo, é nas gamas mesófila e termófila que as bactérias metanogénicas apresentam um maior crescimento e, conseqüentemente, maior rendimento em biogás e metano (El-Mashad *et al.*, 2004).

Na gama termófila é possível alcançar-se taxas de metabolismo e de crescimento mais elevadas, tal como uma maior solubilização dos compostos orgânicos, maior velocidade das reações bioquímicas e maior taxa de morte de microrganismos patogénicos. Contudo, comparativamente à gama mesófila, a gama termófila necessita de um maior consumo de energia para o aquecimento do digestor. Para além disso, os microrganismos presentes na gama termófila são mais sensíveis à presença de tóxicos e à variação das condições de operação do digestor, como por exemplo variações de carga orgânica aplicada no digestor. Os processos de digestão anaeróbia a operarem na gama mesófila são assim mais estáveis e fáceis de controlar do que os processos termófilos (El-Mashad *et al.*, 2004; Appels *et al.*, 2008).

1.1.2.2. pH

O valor do pH do meio é um fator que influencia o metabolismo dos microrganismos, podendo causar grandes alterações no consórcio dos microrganismos presentes no processo de digestão anaeróbia (Espinoza-Escalante *et al.*, 2009). Podem ocorrer alterações da atividade enzimática, alterações da estrutura das proteínas e aumento da toxicidade de NH_4^+ , devido à formação de NH_3 a pH básicos, o qual penetra na membrana celular dos microrganismos (Appels *et al.*, 2008).

O valor do pH afeta também a toxicidade dos AOV e do H_2S . Para valores de pH ácidos, as formas de AOV e H_2S predominantes são as não ionizadas, que penetram na membrana celular dos microrganismos, provocando um aumento da concentração de H^+ no seu interior. A extrusão deste excesso de H^+ para o exterior da célula consome energia, que assim não está disponível para o crescimento e metabolismo dos microrganismos (Appels *et al.*, 2008; Jun *et al.*, 2009). Por isso, o equilíbrio entre a produção destes ácidos, com o seu consumo e a alcalinidade apropriada do meio (entre 1000 a 5000 mg CaCO_3/L) é essencial para que o valor de pH do digestor anaeróbio se mantenha estável (Agdag and Sponza, 2005).

A gama ótima de pH para os microrganismos envolvidos no processo de DA situa-se entre os 6,5 e 7,5 (Liu *et al.*, 2008), sendo este valor controlado através do poder tampão do digestor. Este poder tampão é conferido pela presença de ácidos fracos, dos seus sais e de bicarbonatos no meio. Caso ocorra acidificação do meio na fase da acidogénese, deve ser adicionada uma base ao meio, de modo a que o pH se mantenha dentro da gama ótima para o processo de DA (Espinoza-Escalante *et al.*, 2009).

1.1.2.3. Toxicidade

Alguns dos agentes tóxicos ou inibidores mais comuns num digestor anaeróbio são o azoto amoniacal, o sulfureto de hidrogénio, o sódio, o potássio, os metais pesados, os ácidos orgânicos voláteis e o oxigénio.

O azoto amoniacal e o sulfureto de hidrogénio, quando presentes na DA, são tóxicos para os microrganismos, uma vez que conseguem atravessar a membrana celular, alterando a atividade enzimática e a estrutura das proteínas. Esta toxicidade aumenta quanto maior for a temperatura e o pH do meio (Appels *et al.*, 2008).

Nutrientes como o sódio e o potássio são essenciais ao crescimento dos microrganismos. No entanto, quando estão presentes em concentrações elevadas, inibem a atividade microbiana devido à alteração da pressão osmótica do meio (Appels *et al.*, 2008).

A presença de metais pesados no meio pode provocar uma inibição da atividade ou mesmo a morte dos microrganismos presentes, uma vez que, quando em concentrações elevadas, os metais pesados ligam-se às enzimas, provocando a sua inativação e consequentemente a interrupção da atividade dos microrganismos (Appels *et al.*, 2008).

Os ácidos orgânicos voláteis são um dos produtos intermediários do processo de digestão anaeróbia. No entanto, quando estão presentes em concentrações elevadas tornam-se tóxicos para as bactérias metanogénicas. Quando o processo de digestão anaeróbia é condicionado por um desequilíbrio no meio, devido por exemplo à temperatura, pH ou toxicidade, as bactérias metanogénicas não conseguem degradar todo o hidrogénio e os AOV produzidos. A acumulação de AOV irá provocar uma acidificação do meio, pelo que se numa forma em que conseguem penetrar através da membrana celular e assim inibir a atividade celular (Appels *et al.*, 2008).

1.1.2.4. Tempo de Retenção Hidráulico e Tempo de Retenção de Sólidos

O Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) é definido pelo tempo em que um dado volume de líquido permanece no digestor. O Tempo de Retenção de Sólidos (TRS) é o tempo em que os sólidos permanecem dentro do digestor (Appels *et al.*, 2008).

O TRH e o TRS podem ser calculados através das equações 1.1 e 1.2, respetivamente, para digestores a operar em contínuo, em estado estacionário (Deublin and Steinhäuser, 2008; Epifâneo, 2009). Como, no decorrer da presente dissertação, foram realizados ensaios em fluxo descontínuo, o TRH e o TRS são iguais à duração dos ensaios.

$$TRH = \frac{V_d}{Q} \quad (\text{eq. 1.1})$$

$$TRS = \frac{V_d \times SV}{LE} \quad (\text{eq. 1.2})$$

Em que:

TRH – Tempo de retenção hidráulico (d)

V_d – Volume do digestor (m^3)

Q – Caudal do efluente de saída do digestor ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

TRS – Tempo de retenção de sólidos (d)

SV – Concentração de sólidos voláteis no digestor ($\text{kg SV} \cdot \text{m}^{-3}$)

LE – Carga de sólidos voláteis aplicada no digestor ($\text{kg SV} \cdot \text{d}^{-1}$)

No processo de DA, a hidrólise é a etapa que normalmente limita o processo, uma vez que o metano só pode ser produzido após as moléculas maiores do substrato terem sido convertidas em acetato e hidrogénio. Uma vez que as bactérias metanogénicas têm um crescimento lento, é necessário um elevado TRS (>10 dias) para que não ocorra *washout* destas bactérias e se consiga assim produzir metano (Appels *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2011).

1.1.3. Produtos da Digestão Anaeróbia

Do processo de DA resultam essencialmente dois produtos: o biogás e o resíduo digerido.

O resíduo digerido constituído pelas fração sólida e fração líquida é rico em nutrientes, como o fósforo e o azoto, pelo que pode ser utilizado como fertilizante na agricultura. Contudo, este pode apresentar agentes patogénicos. Essa probabilidade é reduzida quando a DA é realizada na gama termófila. Em digestões anaeróbias mesofílicas, o digerido resultante deverá ser submetido a um tratamento térmico, de modo a eliminar possíveis agentes patogénicos (Ahring, 2003).

Graças às suas características combustíveis, o biogás é o produto do processo com maior potencial para ser reaproveitado por via energética, contribuindo assim para o crescente interesse da tecnologia de DA.

O biogás é um gás de baixa densidade, incolor e geralmente inodoro, não tóxico (contém geralmente baixos teores de CO e H_2S), cujo conteúdo energético varia entre 21,6 e 23,4 MJ/m^3 (Deublein and Steinhauser, 2008).

O biogás é uma mistura de gases, dos quais os principais são o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2), estando presentes na gama de concentrações de partes por cem. Contudo,

gases como o sulfureto e hidrogénio (H_2S), o azoto (N_2) e o hidrogénio (H_2) também estão presentes na mistura, ainda que em quantidades bastante reduzidas (na ordem de ppm). Esta mistura de gases varia consoante a qualidade e biodegradabilidade da matéria orgânica a degradar, bem como com as condições de funcionamento do processo. Sendo o metano o principal constituinte do biogás, o seu teor pode variar entre 55 e 70% (v/v) na composição do biogás. O teor de dióxido de carbono varia habitualmente entre os 30 e 45% (v/v), encontrando-se também presentes o sulfureto de hidrogénio, o azoto e o hidrogénio mas em quantidades residuais. O biogás com mais de 45% (v/v) de metano é inflamável (Deublein and Steinhauser, 2008).

O metano puro, em condições normais de pressão e temperatura (1 atm, $0^\circ C$), tem um poder calorífico inferior (PCI) de $35,6 \text{ MJ/m}^3$. Sendo o metano o principal componente do biogás, este permite que o biogás seja utilizado como combustível gasoso para produção de energia elétrica, térmica ou mecânica, proporcionando uma menor dependência energética da unidade de digestão anaeróbia e fazendo-se assim a valorização energética do biogás produzido (Deublein and Steinhauser, 2008).

O biogás pode ser reaproveitado, utilizando-se um motor de cogeração que, através da queima do biogás, permite fornecer calor ao processo de digestão anaeróbia, mantendo a temperatura do digester constante e fornecendo energia elétrica à instalação ou vendendo-a à rede de distribuição elétrica, diminuindo assim os seus custos energéticos (Appels *et al.*, 2008).

1.2. Pré-tratamentos dos Substratos Orgânicos

No processo de DA, o substrato é degradado por um consórcio complexo de microrganismos. Este substrato, apesar de ser rico em matéria orgânica, não tem por vezes uma estrutura química adequada à biodegradação, isto é, não se encontra biodisponível. Nestes casos, a aplicação de pré-tratamentos ao resíduo a degradar pode ser muito útil, quer seja na melhoria do rendimento de degradação dos Sólidos Voláteis (SV), quer seja no rendimento de produção de biogás, pois permitem aumentar a biodisponibilidade e biodegradabilidade do substrato orgânico (Appels *et al.*, 2008).

Existem diversos tipos de pré-tratamentos: mecânicos, térmicos, químicos e combinações destes tipos de tratamentos.

Os pré-tratamentos térmicos consistem em submeter o resíduo a baixas temperaturas ($<100^\circ C$), ou a altas temperaturas ($>100^\circ C$) e pressões elevadas, de modo a evitar que ocorra evaporação. Ao serem submetidos a tratamentos térmicos, os componentes de grande peso molecular do resíduo são solubilizados ou degradados em componentes mais simples e, por isso, são mais facilmente degradados pelos microrganismos. Estes pré-tratamentos térmicos são aplicados a diferentes tipos de resíduos (fração orgânica de RSU, resíduos da indústria

alimentar, resíduos agrícolas, estrumes da actividade agro-pecuária e lamas de ETAR) (Appels *et al.*, 2008; Carlsson *et al.*, 2012).

Vários estudos (Tanaka *et al.*, 1997; Zheng *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2003; Bougrier *et al.*, 2007; Climent *et al.*, 2007) apresentaram uma melhoria significativa do rendimento de produção de metano e uma maior percentagem de degradação de SV, pela aplicação de tratamentos térmicos. No entanto, o efeito da temperatura e da duração do pré-tratamento nestes parâmetros do rendimento da DA dependem da natureza do resíduo, sendo que para resíduos mais dificilmente biodegradáveis, nomeadamente os celulósicos e os lenho-celulósicos, é necessária uma temperatura mais alta e uma maior duração do pré-tratamento.

Nalguns estudos (Wang *et al.*, 1999b; Montusiewicz *et al.*, 2010; Carlsson *et al.*, 2012) utilizaram-se também ciclos de congelamento (de -10 até -80°C) e descongelamento, como técnica de pré-tratamento. Estes foram aplicados sobretudo a lamas de ETAR, tendo resultado uma maior solubilização e redução do tamanho das partículas dos resíduos, o que tornou mais fácil a sua degradação por parte dos microrganismos.

Os pré-tratamentos mecânicos podem ser muito variados, sendo os mais comuns os ultrassons, altas pressões, moagem e extrusão. Estes tipos de pré-tratamentos são aplicados sobretudo a resíduos com partículas de grande dimensão, como lamas de ETAR, resíduos da indústria alimentar, estrumes, resíduos agrícolas e resíduos orgânicos domésticos. Estes pré-tratamentos diminuem o tamanho das partículas, aumentando assim a superfície disponível para os microrganismos efetuarem o processo de biodegradação e a sua solubilização (Appels *et al.*, 2008; Carlsson *et al.*, 2012). Vários estudos (Baier and Schmidheiny, 1997; Choi *et al.*, 1997; Kopp *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 1999b; Nah *et al.*, 2000) demonstram que apesar de não melhorarem significativamente a produção de biogás, estes pré-tratamentos aumentam a degradação de SV e ajudam a que a degradação do substrato ocorra mais rapidamente.

Os pré-tratamentos químicos têm como objetivo destruir a parede e a membrana celulares das células presentes nos resíduos, o que aumenta a solubilização da matéria orgânica tornando-a mais facilmente biodegradável. Estes pré-tratamentos têm sido utilizados em todo o tipo de resíduo (fração orgânica de RSU, resíduos da indústria alimentar, resíduos agrícolas, estrume e lamas de ETAR), consistindo sobretudo na adição de ácidos ou bases, podendo ser utilizados juntamente com pré-tratamentos térmicos, e oxidação (Appels *et al.*, 2008; Carlsson *et al.*, 2012).

A adição de ácidos ou bases ao resíduo ajuda a solubilizar o substrato, permitindo que não sejam necessárias temperaturas tão elevadas no caso de se utilizar juntamente um pré-tratamento térmico. Contudo, é necessário neutralizar o pH do substrato, antes deste ser introduzido no digestor (Appels *et al.*, 2008; Carlsson *et al.*, 2012). Alguns autores (Tanaka *et al.*, 1997; Appels *et al.*, 2008; Carlsson *et al.*, 2012) mostram que este tipo de pré-tratamento melhora a produção de biogás e a remoção de sólidos voláteis, sobretudo através do pré-tratamento com NaOH.

A oxidação dos substratos orgânicos tem sido utilizada como pré-tratamento sob diferentes formas, quer utilizando oxigênio ou ar a altas temperaturas e pressões, quer utilizando ozono. A utilização de oxigênio a altas temperaturas e pressões permite obter uma grande solubilização do substrato. Contudo, não se tem mostrado viável, dados os seus elevados custos energéticos. A oxidação utilizando ozono tem sido utilizada de forma a tornar uma maior fração do material biodegradável acessível aos microrganismos, tendo-se obtido uma maior produção de metano, uma maior degradação de matéria orgânica e um aumento da remoção de sólidos voláteis (Appels *et al.*, 2008; Carlsson *et al.*, 2012).

A utilização de pré-tratamentos térmicos conjuntamente com pré-tratamentos químicos mostrou também um aumento da solubilização do substrato orgânico (Carlsson *et al.*, 2012).

A utilização de micro-ondas e campos elétricos pulsados têm sido estudados em resíduos de ETAR e estrumes. Embora sejam tecnologias ainda no início do seu desenvolvimento, estas têm-se mostrado eficientes na solubilização do substrato e no aumento de matéria orgânica disponível para ser degradada (Carlsson *et al.*, 2012).

Dependendo do pré-tratamento e do substrato orgânico utilizados, verifica-se geralmente um aumento na produção de metano, um aumento na degradação de SV e uma diminuição do TRH necessário. Assim a utilização de pré-tratamentos resulta normalmente num aumento do rendimento de biogás (Appels *et al.*, 2008; Carlsson *et al.*, 2012).

Na presente dissertação, foi estudado o efeito de pré-tratamentos térmicos na DA mesofílica de resíduos de casca de batata.

Na bibliografia consultada verificou-se que existe uma vasta gama de estudos sobre a utilização de substratos provenientes da indústria alimentar e de atividades agrícolas, sendo estes os mais similares ao substrato utilizado na presente dissertação.

A maioria dos estudos identificados sobre resíduos da indústria alimentar incide sobre os efluentes de matadouros, de leitarias, de suiniculturas, entre outros. Sendo que estes resíduos são diferentes na forma e na composição química do resíduo de casca de batata utilizado.

No caso dos resíduos provenientes de atividades agrícolas, foram encontrados estudos sobre a utilização de resíduos similares ao resíduo casca de batata. Esses estudos incidem sobre resíduos constituídos por restos de legumes e plantações, pelo que contêm alguma celulose, hemicelulose e lenhina na sua composição, o que dificulta a degradação dos mesmos por parte dos microrganismos (Carlsson *et al.*, 2012).

Foram também identificados alguns estudos em que é utilizado resíduo de batata como substrato (Parawira *et al.*, 2004; Kaparaju and Rintala, 2005; Zhu *et al.*, 2008; Kryvoruchko *et al.*, 2009; Fang *et al.*, 2011). O resíduo de batata utilizado nestes estudos é variado, sendo utilizado resíduo de polpa de batata, resíduo de polpa de batata juntamente com folhas de beterraba e casca, polpa e destilado de batata juntamente com estrume proveniente de uma suinicultura.

Apesar de se ter verificado nestes estudos que os resíduos de batata, sobretudo os mais ricos em amido, são uma solução viável para utilização como substrato num processo de DA, não foi estudada a possível melhoria dos rendimentos de produção de biogás e metano com a utilização de pré-tratamentos.

1.3. Objetivo e contribuições originais da presente dissertação

A presente dissertação tem como objetivo principal o estudo do efeito de pré-tratamentos térmicos, por autoclavagem a 122°C, durante 20, 35 e 55 minutos, na digestão anaeróbia mesófila de um resíduo de casca de batata. Este resíduo foi previamente submetido a um tratamento mecânico por trituração, até uma dimensão de partícula inferior a 2 mm.

A presente dissertação contribuiu ainda para a indústria do processamento de batata, estudando o potencial de produção de biogás através de um processo de DA mesófila dos resíduos sólidos orgânicos produzidos nesta indústria. Foram também estudados os efeitos dos pré-tratamentos nos rendimentos de produção de biogás e metano, utilizando os mesmos resíduos de casca de batata.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O programa de trabalho da presente dissertação foi constituído por três partes: 1) fase de arranque do funcionamento do digestor anaeróbio; 2) caracterização do resíduo de casca de batata; 3) ensaios de digestão anaeróbia, em que o resíduo foi previamente sujeito a diferentes pré-tratamentos, com colheita e caracterização dos afluente e efluente do digestor. Em cada uma destas etapas corresponderam as seguintes tarefas:

1. Fase de arranque de funcionamento do digestor anaeróbio;
 - a. Instalação do digestor anaeróbio;
 - b. Início do funcionamento do digestor anaeróbio;

2. Caracterização do resíduo de casca de batata:
 - a. Análise dos seguintes parâmetros físico-químicos:
 - i. Sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis e teor de humidade;
 - ii. CQO;
 - iii. Azoto Kjeldahl;
 - iv. Fósforo total;
 - v. CBO₅;
 - vi. Caracterização elementar do resíduo relativamente aos elementos químicos C, N, S, O, H;

3. Ensaios de digestão anaeróbia, em que o resíduo foi previamente submetido a diferentes pré-tratamentos, e posterior caracterização dos afluente e efluente do digestor:
 - a. Aplicação dos pré-tratamentos do resíduo de casca de batata;
 - b. Alimentação do digestor e recolha de amostras do afluente e do efluente do digestor;
 - c. Análise dos seguintes parâmetros físico-químicos no afluente e no efluente do digestor:
 - i. Sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis;
 - ii. CQO;
 - iii. Azoto Kjeldahl;
 - iv. Fósforo total;
 - v. CBO₅;
 - d. Análise quantitativa e qualitativa do biogás produzido;
 - e. Cálculo de cargas, eficiências de remoção e rendimentos de produção de biogás e de metano.

2.1. Digestor Anaeróbio

2.1.1. Tipo de Digestor Anaeróbio

O digestor anaeróbio que foi utilizado no decorrer da presente dissertação (Figura 2.1) foi construído numa coluna cilíndrica de acrílico, com cerca de 60 cm de altura e 9 cm de diâmetro interno.

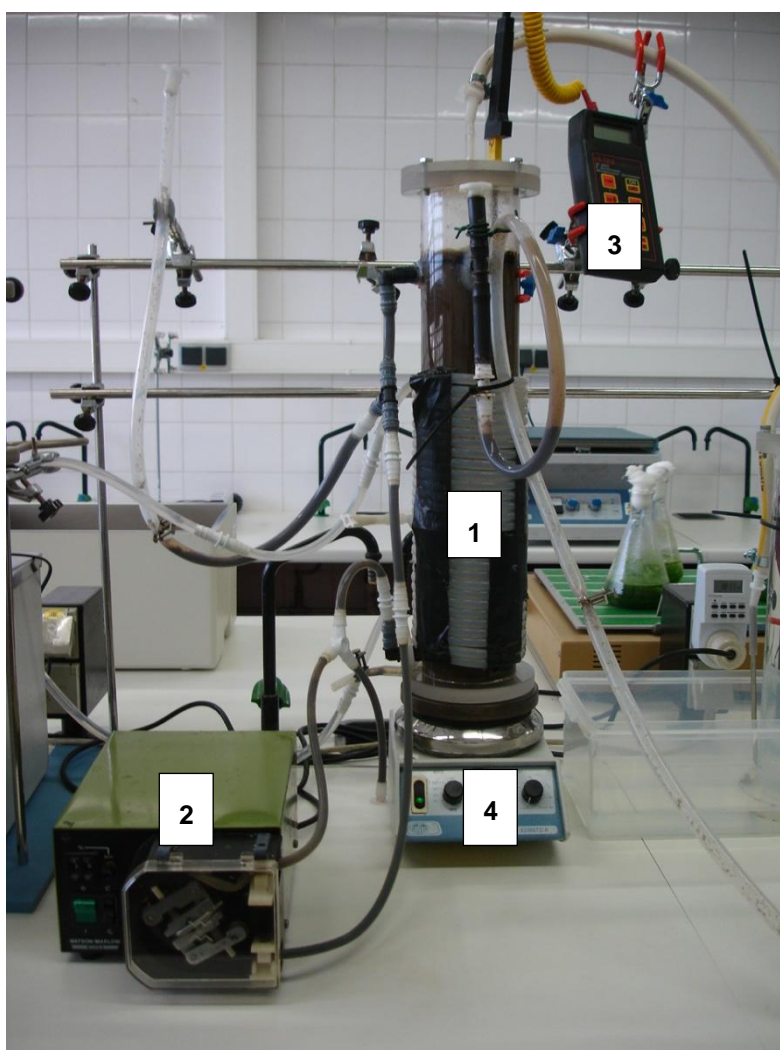


Figura 2. 1 - Digestor anaeróbio do tipo UASB utilizado no presente trabalho, com sistema de aquecimento por água quente circulando numa serpentina de silicone (1), sistema de recirculação de lamas e escumas (2), sistema de medição de temperatura no interior do digestor (3) e sistema de agitação do conteúdo do digestor (4)

Tratava-se de um digestor do tipo “Upflow Anaerobic Sludge Blanket” (UASB), funcionando a uma temperatura média de $36\pm 2^{\circ}\text{C}$, com um sistema de aquecimento utilizando água quente

em circuito fechado, em serpentina de silicone, e um sistema de agitação do conteúdo do digestor, com agitador magnético de baixa rotação. O volume útil do digestor era de cerca de 2,75 L. O digestor tinha também uma linha de recirculação de lamas e escumas da superfície do líquido para o fundo.

2.1.2. Funcionamento do Digestor

Na Figura 2.2 encontram-se esquematizados todos os órgãos que constituíam o sistema de digestão anaeróbia utilizado na presente dissertação.

Todos os ensaios da presente dissertação foram efetuados através da alimentação do digestor pela sua linha de entrada (1), onde foi colocado um funil de polietileno de modo a facilitar a entrada do resíduo. À medida que o afluente entrava no digestor, retirava-se um volume igual de efluente pela linha de saída (5), por escoamento gravítico, mantendo-se a linha de recirculação (2) fechada durante a alimentação do digestor. A entrada do resíduo no digestor foi assegurada pela bomba de recirculação (3). A subida do nível do líquido no interior do digestor fazia com que fosse atingido o nível de descarga existente no seu interior e o efluente saísse, por escoamento gravítico, pela linha de saída (5).

Antes de se realizar cada ciclo de alimentação do digestor, recolhia-se o biogás da coluna de armazenamento (9). Durante a recolha de biogás, mantinham-se fechadas as linhas de entrada (1) e de saída (5), e era aberta a linha de recirculação (2), permitindo que a bomba de recirculação (3) retirasse fluido da parte superior do digestor e o injetasse na parte inferior.

Excluindo os períodos de alimentação do digestor, a recirculação era realizada automaticamente, oito vezes por dia, durante 15 minutos, tendo-se utilizado um programador digital para ligar e desligar automaticamente a bomba de recirculação (3).

A agitação do digestor foi assegurada, durante todo o ensaio, por um agitador magnético de baixa rotação (6).

De modo a manter-se o digestor a uma temperatura de aproximadamente $36\pm 2^{\circ}\text{C}$, utilizou-se um sistema de serpentina de silicone enrolada, em torno do digestor (12), sendo a serpentina percorrida internamente por água quente proveniente de um banho a 40°C (11).

Durante todo o ensaio, o biogás produzido no digestor foi recolhido através da linha de gás (7) e armazenado no reservatório de biogás (9), até ser quantificada a sua altura na coluna e ser retirado para análise, através da saída de biogás (10).

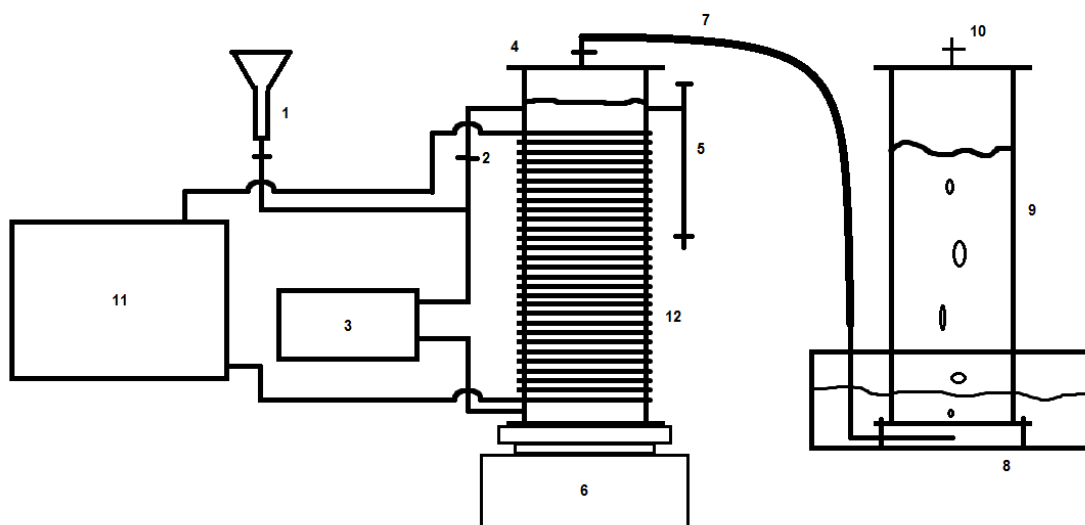


Figura 2. 2 - Esquema do reator de digestão anaeróbia do tipo UASB (1. Linha de entrada do afluente; 2. Linha de recirculação de escumas da superfície do líquido para o fundo do digestor; 3. Bomba peristáltica de recirculação de escumas; 4. Reator anaeróbio do tipo UASB; 5. Linha de saída de efluente; 6. Agitador magnético; 7. Linha de recolha do biogás; 8. Reservatório de água desionizada; 9. Coluna de armazenamento de biogás; 10. Linha de amostragem do biogás a partir da coluna de armazenamento; 11. Banho de água quente com bomba de recirculação de água; 12. Serpentina de água quente em silicone)

2.2. Caracterização do Resíduo de Casca de Batata

O resíduo de casca de batata, utilizado ao longo dos ensaios da presente dissertação, foi proveniente de uma fábrica de batata frita e aperitivos, localizada na região centro de Portugal. O resíduo foi recolhido sob a forma de pequenas aparas e transportado a 4°C. Foi depois colocado em pequenos sacos, com cerca de 200 g cada um, os quais foram posteriormente congelados. O resíduo foi mantido nestas condições até à data da sua utilização nos ensaios laboratoriais de digestão anaeróbia.

2.2.1. Caracterização físico-química

O resíduo de casca de batata foi inicialmente submetido a uma caracterização físico-química que envolveu os seguintes parâmetros: sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis, teor de humidade, Carência Química de Oxigénio (CQO), fósforo total, azoto Kjeldahl e CBO_5 , tendo-se utilizado os métodos descritos seguidamente.

2.2.1.1. Sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis e teor de humidade

A determinação dos sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF), sólidos voláteis (SV) e teor de humidade envolveu a realização de ensaios em quadruplicado, tendo-se utilizado massas de amostra de resíduo entre 2,302 g e 2,408 g.

Foram colocados quatro cadinhos na mufla micro-ondas, da marca CEM Mass 7000, a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $550\pm 50^{\circ}\text{C}$, durante 2 horas, a cada uma destas temperaturas, para obtenção, após arrefecimento e pesagem, da tara dos cadinhos às duas temperaturas.

Após a secagem e a calcinação na mufla micro-ondas, os cadinhos foram colocados num exsicador, contendo sílica-gel desidratada, para arrefecerem. Depois do arrefecimento, os cadinhos foram pesados numa balança da marca Denver Instrument Company TR603 (precisão: $\pm 0,001$ g), tendo-se obtido assim a sua tara a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ e a $550\pm 50^{\circ}\text{C}$.

Depois de obtida a tara dos cadinhos, foi colocada uma amostra do resíduo de batata em cada cadinho. Esta amostra foi submetida a um ciclo de secagem, na mufla micro-ondas referida anteriormente, durante 2 horas, a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$. Seguidamente colocaram-se os cadinhos com as amostras no exsicador, para arrefecerem. Foram depois pesados na balança anteriormente referida.

Os sólidos presentes nesta pesagem, após a secagem a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, durante 2 horas, são denominados de ST (na base húmida – bh) e o seu valor é calculado através da equação 2.1.

$$ST = \frac{P_2 - P_{1-103}}{M_{amostra}} \times 1000 \quad (\text{eq. 2.1})$$

Em que:

ST – Concentração de sólidos totais (g.kg^{-1} bh)

P_{1-103} – Tara dos cadinhos a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ (g)

P_2 – Tara dos cadinhos + amostra seca a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ (g)

$M_{amostra}$ – Massa húmida da amostra do resíduo de batata (g)

Após a determinação dos ST, os cadinhos e as amostras foram submetidos a calcinação a $550\pm 50^{\circ}\text{C}$ na mufla micro-ondas, durante 2 horas. Foi novamente efetuado o arrefecimento num exsicador e posteriormente foram pesados. A fração de amostra obtida após este processo de incineração a $550\pm 50^{\circ}\text{C}$, durante 2 horas, representa os SF (bh), cujo valor foi calculado através da equação 2.2.

$$SF = \frac{P_3 - P_{1-550}}{M_{amostra}} \times 1000 \quad (\text{eq. 2.2})$$

Em que:

SF – Concentração de sólidos fixos (g.kg^{-1} bh)

P_{1-550} – Tara dos cadinhos $550 \pm 50^\circ\text{C}$ (g)

P_3 – Tara dos cadinhos + cinzas a $550 \pm 50^\circ\text{C}$ (g)

$M_{amostra}$ – Massa húmida da amostra de resíduo de batata (g)

No que diz respeito aos SV, estes representam a fração que é volatilizada na calcinação a $550 \pm 50^\circ\text{C}$, tendo o seu valor sido obtido através da equação 2.3.

$$SV = ST - SF \quad (\text{eq. 2.3})$$

Em que:

SV – Concentração de sólidos voláteis (g.kg^{-1} bh)

ST – Concentração de sólidos totais (g.kg^{-1} bh)

SF – Concentração de sólidos fixos (g.kg^{-1} bh)

Em relação ao teor de humidade presente na amostra, este refere-se à fração que se evapora durante a secagem a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, sendo obtido através da equação 2.4.

$$\text{Humidade} = \frac{(M_{amostra} - (P_2 - P_{1-103}))}{M_{amostra}} \times 1000 \quad (\text{eq. 2.4})$$

Em que:

Humidade – Teor de humidade da amostra (g.kg^{-1})

P_{1-103} – Tara dos cadinhos (g)

P_2 – Tara dos cadinhos + amostra seca a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ (g)

$M_{amostra}$ – Massa húmida da amostra do resíduo de batata (g)

2.2.1.2. CQO

A carência química de oxigênio (CQO) é o parâmetro que permite determinar o teor de matéria orgânica presente na amostra, por oxidação química, a quente e em meio ácido. Na metodologia utilizada mede-se a quantidade do agente oxidante (Dicromato de Potássio) que não sofre redução pela matéria orgânica.

Foram feitas determinações em triplicado, com diferentes massas de amostra do resíduo de casca de batata (0,306 g, 0,231 g e 0,102 g) e ainda uma outra determinação para o branco, utilizando-se água desionizada. Estas amostras foram submetidas a uma digestão com Dicromato de Potássio (1 N), em meio acidificado com Ácido Sulfúrico (95% v/v), na presença de Sulfato de Mercúrio em pó, para precipitação de cloretos. A digestão foi realizada em tubos de digestão, contendo reguladores de ebulição, durante 60 minutos, a 160°C. Posteriormente, as amostras digeridas foram arrefecidas e tituladas com Sulfato Ferroso Amoniacal (0,5 M) na presença do indicador Ferroína, de modo a determinar-se o excesso de Dicromato de Potássio que não reagiu com a matéria orgânica presente nas amostras.

As concentrações do Dicromato de Potássio e do Sulfato Ferroso Amoniacal utilizadas neste procedimento foram superiores às que habitualmente são utilizadas no CQO (Dicromato de Potássio = 0,25 N; Sulfato Ferroso Amoniacal = 0,25 N). Optou-se por utilizar concentrações mais elevadas, seguindo o que se encontra definido no procedimento clássico de Walkley-Black (Combs and Nathan, 1998), porque os teores de matéria orgânica no resíduo estudado eram muito elevados, o que exigiria a utilização de massas muito reduzidas de amostra, caso se tivesse optado por concentrações mais baixas daqueles reagentes, aumentando consideravelmente o limite de deteção do método e diminuindo a qualidade da determinação.

Os valores de CQO, na base húmida e na base seca, $CQO (g O_2.kg^{-1} bh)$ e $CQO (g O_2.kg^{-1} bs)$, respetivamente, e o valor da concentração aferida do Sulfato Ferroso Amoniacal, *Título (N)*, foram determinados pelas equações 2.5 a 2,7:

$$CQO (bh) = \frac{\left(\left(\frac{V_B - V_A}{M_{amostra,bh}} \right) \times Titulo \times 8000 \right)}{1000} \quad (\text{eq. 2.5})$$

$$CQO (bs) = \frac{\left(\left(\frac{V_B - V_A}{M_{amostra,bs}} \right) \times Titulo \times 8000 \right)}{1000} \quad (\text{eq. 2.6})$$

$$Titulo = \frac{(N_T \times V_T)}{V_{tit}} \quad (\text{eq. 2.7})$$

Em que:

$CQO (bh)$ – Carência química de oxigênio na base húmida ($g O_2 \cdot kg^{-1} bh$)

$CQO (bs)$ – Carência química de oxigênio na base seca ($g O_2 \cdot kg^{-1} bs$)

$Título$ – Concentração aferida de Sulfato Ferroso Amoniacal (N)

V_A – Volume de titulante gasto na amostra (mL)

V_B – Volume de titulante gasto no branco (mL)

$M_{amostra,bh}$ – Massa húmida da amostra de resíduo de batata (g)

$M_{amostra,bs}$ – Massa seca da amostra de resíduo de batata (g)

N_T – Normalidade do Dicromato de Potássio utilizado na determinação do título (N)

V_T – Volume de Dicromato de Potássio utilizado na determinação do título (mL)

V_{tit} – Volume de titulante gasto no título (mL)

Os teores de carbono, na base húmida e na base seca, $C (\% m/m bh)$ e $C (\% m/m bs)$, respectivamente, foram determinados pelas expressões 2.8 e 2.9.

$$C (bh) = \frac{(V_B - V_A) \times M_{tit} \times 12 \times 100}{M_{amostra,bh} \times 4000} \quad (\text{eq. 2.8})$$

$$C (bs) = \frac{(V_B - V_A) \times M_{tit} \times 12 \times 100}{M_{amostra,bs} \times 4000} \quad (\text{eq. 2.9})$$

Em que:

$C (bh)$ – Teor de carbono presente na amostra húmida ($\% m/m bh$)

$C (bs)$ – Teor de carbono presente na amostra seca ($\% m/m bs$)

V_A – Volume de titulante gasto na amostra (mL)

V_B – Volume de titulante gasto no branco (mL)

M_{tit} – Molaridade do titulante (M)

$M_{amostra,bh}$ – Massa húmida da amostra do resíduo de batata (g)

$M_{amostra,bs}$ – Massa seca da amostra do resíduo de batata (g)

2.2.1.3. Azoto Kjeldahl

Através da quantificação deste parâmetro foi quantificada a fração de azoto presente nas amostras do resíduo de casca de batata. Foram feitas determinações em triplicado para este parâmetro, com diferentes massas de amostra (0,616 g, 1,123 g e 2,097 g). Foi também determinado o teor de azoto num branco, no qual se utilizou apenas água desionizada. Todas estas amostras foram submetidas a uma digestão com Ácido Sulfúrico (95%), na presença de um sal de Selênio e Zinco. Esta digestão foi realizada com os seguintes ciclos de aquecimento: 30 minutos a 100°C; 30 minutos a 180°C; 30 minutos a 260°C; 30 minutos a 340°C; 2 horas a 340°C.

Os digeridos resultantes foram filtrados, por filtros de fibra de vidro, de 110 mm de diâmetro, da marca Whatman 934-AH. Foram depois utilizados volumes de 40 mL, 20 mL e 10 mL dos digeridos de cada uma das amostras. Estes volumes foram alcalinizados com NaOH (6 N), na presença do indicador de fenolftaleína, até a solução ficar rosa (pH entre 8,0 e 12,0). Os volumes foram depois completados a 100 mL com água desionizada. Estas soluções foram depois destiladas num destilador da marca Tecator Kjeltex System 1002 Distilling Unit. Os destilados foram recolhidos numa solução indicadora de Ácido Bórico. A solução indicadora apresentava uma mudança de coloração para verde, sempre que as amostras apresentavam azoto na sua composição. Posteriormente, a solução indicadora de Ácido Bórico era titulada com Ácido Sulfúrico (0,02N), até a sua coloração voltar para a cor roxa.

Os teores de Azoto Kjeldahl, na base húmida e na base seca, *Azoto Kjeldahl (g N.kg⁻¹ bh)* e *Azoto Kjeldahl (g N.kg⁻¹ bs)*, respetivamente, foram determinados de acordo com as equações 2.10 e 2.11.

$$Azoto\ total(bh) = \frac{\left(\left(\frac{(V_A - V_B) \times 280}{V_{digerido}} \right) \times V_{bal\tilde{a}o} \right)}{1000} / M_{amostra,bh} \quad (\text{eq. 2.10})$$

$$Azoto\ total(bs) = \frac{\left(\left(\frac{(V_A - V_B) \times 280}{V_{digerido}} \right) \times V_{bal\tilde{a}o} \right)}{1000} / M_{amostra,bs} \quad (\text{eq. 2.11})$$

Em que:

Azoto Kjeldahl (bh) – Teor de azoto Kjeldahl na amostra húmida (g N.kg⁻¹ bh)

Azoto Kjeldahl (bs) – Teor de azoto Kjeldahl na amostra seca (g N.kg⁻¹ bs)

V_A – Volume de titulante gasto na amostra (mL)

V_B – Volume de titulante gasto no branco (mL)

$V_{digerido}$ – Volume digerido utilizado na destilação (mL)

$V_{balão}$ – Volume do balão contendo os digeridos (mL)

$M_{amostra,bh}$ – Massa húmida da amostra do resíduo de batata (g)

$M_{amostra,bs}$ – Massa seca da amostra do resíduo de batata (g)

2.2.1.4. Fósforo Total

Na determinação do Fósforo total utilizaram-se os mesmos digeridos que foram produzidos para a determinação do Azoto Kjeldahl. Diferentes volumes dos digeridos foram transferidos para balões de 100 mL: 5,0 mL para a massa de amostra de 0,616 g; 2,5 mL para a massa de amostra de 1,123 g; 1,0 mL para a massa de amostra de 2,097 g.

Foram preparados 100 mL de agente redutor, utilizando 50 mL de Ácido Sulfúrico (5 N), 15 mL de Molibdato de Amónio (0,032 M), 0,528 g de Ácido Ascórbico e 5 mL de Tartarato de Potássio (0,008 M), perfazendo-se por fim, o volume dos balões a 100 mL com água desionizada. Preparou-se também 100 mL de solução padrão de fosfatos, utilizando-se 2 mL de solução *stock* de fosfatos (50 μg de P/mL) e perfazendo-se a 100 mL com água desionizada. Esta solução padrão de fosfatos foi utilizada para preparar os diferentes padrões com 0, 5, 10, 15, 20 e 25 mL dessa solução padrão. Foram medidas as absorvâncias dos padrões a 880 nm, num espectrofotómetro da marca Shimadzu UV-120-11, de modo a traçar-se a reta de calibração Absorvância vs Massa de Fósforo (yy;xx). A Figura 2.3 mostra um exemplo de reta de calibração Absorvância vs Massa de Fósforo (yy;xx), obtida após medição das absorvâncias dos padrões.

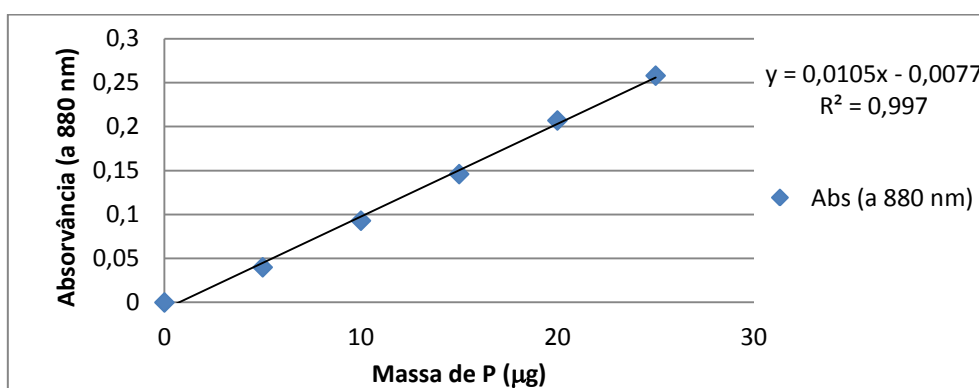


Figura 2. 3 – Reta de calibração Absorvância vs Massa de Fósforo

Os volumes dos digeridos das amostras foram colocados em balões de 100 mL, tendo-se adicionado 1 gota de fenolftaleína e NaOH (6 N) até a solução ficar rosa. A esta solução juntou-se ainda 8 mL de agente redutor, perfazendo-se os 100 mL, posteriormente com água

desionizada. Mediram-se as absorvâncias das amostras a 880 nm, tendo-se calculado a concentração de Fósforo total nas amostras, através das equações 2.12 e 2.23, na base húmida e na base seca, respetivamente.

$$Fósforo\ total\ (bh) = \frac{\left(\frac{M_P \times V_{bal\tilde{a}o}}{V_{amostra}}\right)}{M_{amostra,bh}} \quad (\text{eq. 2.12})$$

$$Fósforo\ total\ (bs) = \frac{\left(\frac{M_P \times V_{bal\tilde{a}o}}{V_{amostra}}\right)}{M_{amostra,bs}} \quad (\text{eq. 2.13})$$

Em que:

Fósforo total (bh) – Teor de fósforo total na amostra húmida ($\mu\text{g P.g}^{-1}$ bh)

Fósforo total (bs) – Teor de fósforo total na amostra seca ($\mu\text{g P.g}^{-1}$ bs)

M_P – Massa de fósforo presente na amostra e que foi determinada através da reta de calibração (μg)

$V_{amostra}$ – Volume de amostra digerida colocada no balão (mL)

$V_{bal\tilde{a}o}$ – Volume do balão utilizado na determinação de P (mL)

$M_{amostra,bh}$ – Massa húmida da amostra do resíduo de batata utilizada na digestão (g)

$M_{amostra,bs}$ – Massa seca da amostra do resíduo de batata utilizada na digestão (g)

2.2.1.5. CBO₅

De modo a determinar-se a fração biodegradável do resíduo de casca de batata, procedeu-se à determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio, durante 5 dias de incubação (CBO₅).

Foram efetuadas duas repetições com diferentes massas de amostra: a) diluindo-se 2 g de amostra em 1000 mL de água desionizada; b) diluindo-se 4 g de amostra em 1000 mL de água desionizada. Para cada uma destas soluções foram retirados 164 mL para dois respirómetros, onde foi adicionado, num deles, 5 gotas de um inóculo de lama biológica aeróbia e, no outro, apenas 1 gota do mesmo inóculo. Foi também preparado um ensaio em branco, sem amostra, mas contendo inóculo. Os respirómetros foram fechados e isolados do exterior com sensores de pressão da marca OxiTop IS 6, e deixados a incubar ao longo de 5 dias, continuamente agitados através de um agitador magnético, a uma temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Ao fim dos 5 dias de incubação, obtiveram-se os valores de pressão nos sensores de pressão, a partir dos quais foi possível efetuar-se a determinação da CBO₅, na base húmida e na base seca, através das equações 2.14 e 2.15, respetivamente.

$$CBO_5(bh) = \frac{\left(\frac{(CBO_{5,A} - CBO_{5,B}) \times f}{V_R} \right)}{M_{amostra,bh}} \quad (\text{eq. 2.14})$$

$$CBO_5(bs) = \frac{\left(\frac{(CBO_{5,A} - CBO_{5,B}) \times f}{V_R} \right)}{M_{amostra,bs}} \quad (\text{eq. 2.15})$$

Em que:

$CBO_5(bh)$ – Carência bioquímica de oxigénio, durante 5 dias de incubação na amostra húmida ($\text{mg O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ bh)

$CBO_5(bs)$ – Carência bioquímica de oxigénio, durante 5 dias de incubação na amostra seca ($\text{mg O}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ bs)

$CBO_{5,A}$ – Valor da pressão no respirómetro contendo a amostra (mbar)

$CBO_{5,B}$ – Valor da pressão no respirómetro contendo o branco (mbar)

f – fator de conversão da pressão em oxigénio consumido ($\text{mg O}_2 \cdot (\text{mbar} \cdot \text{L})^{-1}$)

V_R – Volume da mistura de amostra e água desionizada colocado no respirómetro (L)

$M_{amostra,bh}$ – Massa húmida da amostra do resíduo de batata (g)

$M_{amostra,bs}$ – Massa seca da amostra do resíduo de batata (g)

2.2.1.6. Teores de C, N, S, O, H

O LNEG-UEZ procedeu à determinação da composição elementar do resíduo de batata. Foram determinados os teores em carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio, na base seca, tal como o teor de humidade e de cinzas do resíduo de batata.

O teor de humidade foi obtido através de secagem a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, numa atmosfera de ar, até a amostra ter peso constante. Tendo a humidade sido calculada através da perda de massa da amostra neste processo.

O teor de cinzas foi obtido através de calcinação a 550°C , em atmosfera de ar, sob condições bem controladas.

Os teores de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, foram determinados através de analisadores automáticos, através de calcinação da amostra em corrente de oxigénio e posterior quantificação do CO_2 , H_2O , NO_x e SO_2 . O teor de oxigénio foi calculado pela diferença entre 100% e a soma das percentagens de C,H,N,S e cinzas.

2.3. Ensaio de alimentação do digestor, com diferentes pré-tratamentos do resíduo de casca de batata

Durante os trabalhos laboratoriais da presente dissertação, o digestor anaeróbio foi alimentado oito vezes. Estas alimentações consistiram em quatro pré-tratamentos diferentes a que o resíduo de casca de batata foi submetido, tendo sido realizados dois ensaios replicados por cada um dos quatro pré-tratamentos.

2.3.1. Pré-tratamentos

Em todos os ensaios foram utilizados 200 g de amostra do resíduo de casca de batata, juntamente com 500 mL de água desionizada. Esta amostra foi triturada num moinho da marca Philips Blender HR 2020, durante 2 minutos. A massa obtida foi depois feita passar através de um crivo, da marca Retsch, com uma malha de 2 mm. A fração do resíduo que ficava retida no crivo era novamente triturada e crivada. Este procedimento era realizado até que todo o resíduo triturado passasse pelo crivo de 2 mm.

Nos ensaios em que o resíduo foi previamente submetido a um pré-tratamento térmico, a fração triturada e crivada do resíduo de casca de batata foi sujeita a diferentes procedimentos de autoclavagem.

Os ensaios diferenciam-se entre si pelo tempo de autoclavagem a que o resíduo triturado de casca de batata foi sujeito. O resíduo foi autoclavado a 122°C, durante 20 minutos (ensaio designado por A.122.20), durante 35 minutos (ensaio designado por A.122.35) e durante 55 minutos (ensaio designado por A.122.55).

Foram também realizadas duas alimentações em que o resíduo de casca de batata foi apenas triturado, não tendo sido submetido a qualquer tratamento térmico (ensaio designado por A.trit), servindo estes como ensaios de controlo.

2.3.2. Alimentação e recolha de amostras do afluente e do efluente do digestor

O pH dos afluentes foi medido num elétrodo da marca Orion Research, Expandable ionAnalyser EA940, e corrigido para um valor de cerca de $8,55 \pm 0,31$, com NaOH (6 N), antes da sua introdução no digestor.

Em todos os ensaios realizados, após cada pré-tratamento, as amostras foram previamente aquecidas num banho de água a 40°C, de modo a atingirem uma temperatura próxima de 38°C. O objetivo deste pré-aquecimento era o de se evitar submeter a população de

microrganismos, existente no interior do digestor anaeróbio, a choques térmicos que poderiam reduzir a sua atividade biológica e consequentemente o seu rendimento.

Seguidamente era fechada a linha de recirculação do digestor e introduzia-se a amostra do resíduo de casca de batata na linha de entrada do afluente, com a ajuda de um funil de polietileno. Fechava-se então a linha de saída de gás, abria-se a linha de saída do efluente e retirava-se a tampa na linha de saída do efluente. Após estes procedimentos, ligava-se a bomba de recirculação que fazia entrar, no digestor, o afluente através da linha de entrada e, com o mesmo caudal, sair o efluente através da linha de saída.

Em cada uma das alimentações foi recolhida uma amostra do afluente, antes deste entrar no digestor, e uma amostra do efluente na saída do mesmo. Estas amostras foram submetidas a uma caracterização físico-química, tal como se indica na secção 2.3.3.

2.3.3. Caracterização físico-química do afluente e do efluente do digestor anaeróbio

As amostras do afluente e do efluente do digestor anaeróbio, de cada um dos ensaios de digestão anaeróbia, foram analisadas relativamente aos parâmetros ST, SF, SV, CQO, azoto Kjeldahl, fósforo total e CBO_5 .

2.3.3.1. Sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis

Relativamente aos sólidos, foram efetuadas, em cada ensaio, duas repetições das determinações para as amostras do afluente e do efluente.

Para as determinações de ST, SF e SV, utilizaram-se os mesmos métodos e as mesmas equações referidas na secção 2.2.1.1. As únicas diferenças aos métodos anteriormente referidos foram as seguintes: a) uma vez que as amostras dos afluente e efluente apresentavam um elevado teor de água, utilizou-se um volume de 5 mL de cada amostra, em vez de se pesar uma massa de amostra; b) colocaram-se os cadinhos na mufla a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 2 horas, em dois ciclos, seguindo-se uma hora a $550 \pm 50^\circ\text{C}$. Os cadinhos foram pesados no fim de cada ciclo de secagem e calcinação. Seguidamente colocaram-se as amostras nos cadinhos e evaporou-se a água, utilizando-se um banho de água fervente; c) após a evaporação da água, as amostras foram submetidas a um ciclo de secagem a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 2 horas (rampa de 2 minutos até aos 50°C ; rampa de 4 minutos até aos 100°C ; rampa de 2 minutos até aos 102°C onde se manteve durante 2 horas) e outro de calcinação a $550 \pm 50^\circ\text{C}$, durante 30 minutos (rampa de 45 minutos até aos 550°C onde se manteve durante 30 minutos), tendo sido arrefecidas e pesadas após cada ciclo; d) nas equações de cálculo 2.1,

2.2 e 2.3, as massas de amostra foram substituídas pelos volumes de amostra, pelo que os ST, SF e SV foram determinados em g.L^{-1} .

2.3.3.2. CQO

No caso da determinação da CQO, foi utilizado o mesmo método laboratorial referido na secção 2.2.1.2. Neste caso, fez-se duas determinações para cada uma das amostras do afluente e do efluente e um ensaio em branco, tendo-se feito diluições de 1:25 de cada amostra e tendo-se utilizado 20 mL de cada uma delas.

Fez-se ainda a determinação da CQO solúvel, utilizando-se o mesmo método, mas submetendo-se as amostras a uma centrifugação prévia, a 10956 g, durante 10 minutos, a 20°C, numa centrifugadora refrigerada da marca Sigma 4K15C. Neste caso, utilizou-se apenas a fração líquida sobrenadante, obtida após a centrifugação. Também para este parâmetro foram feitas duas repetições para cada amostra, tendo-se utilizado amostras diluídas na razão 1:10 e um volume de 20 mL de cada uma delas.

Na equação 2.5, a massa de amostra foi substituída pelo volume da amostra, tendo a CQO total e a CQO solúvel sido expressas em $\text{g O}_2\text{.L}^{-1}$.

2.3.3.3. Azoto Kjeldahl

Para a determinação do azoto Kjeldahl utilizou-se o mesmo método referido na secção 2.2.1.3, tendo-se feito duas determinações para cada amostra do afluente e do efluente e um ensaio em branco. Utilizou-se um volume de 2,5 mL de cada amostra digerida.

Na equação 2.10, a massa de amostra foi substituída pelo volume de amostra digerida, tendo o Azoto Kjeldahl sido expresso em mg N.L^{-1} .

2.3.3.4. Fósforo total

Relativamente ao fósforo total, utilizou-se o mesmo método referido na secção 2.2.1.4, tendo-se feito duas determinações para cada amostra do afluente e do efluente e um ensaio em branco. Foi sempre utilizado um volume de amostra digerida de 2,5 mL.

Na equação 2.12, a massa de amostra foi substituída pelo volume de amostra, tendo o Fósforo total sido expresso em mg P.L^{-1} .

2.3.3.5. CBO₅

No caso da determinação da CBO₅, utilizou-se o mesmo método referido na secção 2.2.1.5, tendo-se feito quatro determinações de cada amostra do afluente, com uma diluição de 1:100, e um ensaio em branco. Utilizaram-se duas gotas do efluente como inóculo em todas estas determinações.

Na equação 2.14, a massa de amostra foi substituída pelo volume de amostra, tendo a CBO₅ sido expressa em mg O₂·L⁻¹.

2.3.4. Análise quantitativa e qualitativa do biogás

Durante cada um dos ensaios de digestão anaeróbia, o biogás produzido foi recolhido na coluna de armazenamento do biogás. Procedeu-se à caracterização do biogás, com uma frequência quase diária, tendo-se medido a altura do biogás na coluna e a sua composição.

A altura do biogás na coluna foi realizada com uma escala graduada de metal (precisão: ±0,1 cm).

A composição do biogás foi analisada através de uma sonda de análise de biogás, da marca Gas Data GFM Series. Foram analisados os seguintes parâmetros: CH₄, CO₂, O₂, H₂S, CO, H₂ e limite de explosão (LEL). Em cada um destes momentos de análise do biogás, procedeu-se também à leitura e registo da temperatura no interior do digestor.

As leituras foram feitas diariamente nos primeiros dias de cada ensaio de digestão anaeróbia. Contudo, com o passar do tempo de ensaio, a produção de biogás apresentava um decréscimo acentuado, pelo que, nalguns dias, não existia biogás acumulado suficiente para ser analisado, o que fazia com que a frequência das análises diminuísse à medida que os ensaios se aproximavam do seu final. Nos dias em que não foi possível efetuar-se a medição da quantidade e composição do biogás devido a um pequeno volume produzido, deixou-se que o biogás que se encontrava na coluna fosse acumulado com o biogás que se produzia nos dias seguintes, até que a altura de biogás fosse superior a 5,0 cm no interior da coluna de armazenamento.

Com os dados obtidos do biogás acumulado e do teor de metano no biogás calculou-se a Produção média diária de metano, através das equações 2.16 e 2.17.

$$Vacum_{metano} = \sum V_{diário_{metano}} \quad (\text{eq. 2.16})$$

$$Prod.md_{metano} = \frac{Vacum_{metano}}{t} \quad (\text{eq. 2.17})$$

Em que:

$Prod.md_{metano}$ – Produção média diária de metano ($cm^3 \cdot dia^{-1}$)

$Vacum_{metano}$ – Volume acumulado de metano ao longo do ensaio (cm^3)

$Vdiário_{metano}$ – Volume acumulado de metano entre leituras da produção de biogás (cm^3)

t – Tempo de duração do ensaio (dias)

2.3.5. Cargas aplicadas, eficiências de remoção e rendimentos de produção

De modo a avaliar-se a eficiência do processo de degradação do resíduo de casca de batata durante um ensaio de digestão anaeróbia, efetuou-se a comparação dos valores obtidos no afluente com os valores obtidos na amostra do efluente, retirada na alimentação seguinte. Tendo-se calculado para a CQO total, CQO solúvel e sólidos voláteis, as cargas introduzidas no digestor, a eficiência de remoção e o rendimento em biogás e metano relativamente a cada um destes parâmetros físico-químicos.

As cargas de CQO total, CQO solúvel e sólidos voláteis introduzidas no digestor, foram calculadas através das equações 2.18, a 2.20 respetivamente.

$$Carga\ CQO_{total} = \frac{CQO_a \times V_a}{t \times V_d} \quad (eq. 2.18)$$

$$Carga\ CQO_{solúvel} = \frac{CQO_{sa} \times V_a}{t \times V_d} \quad (eq. 2.19)$$

$$Carga\ SV = \frac{SV_a \times V_a}{t \times V_d} \quad (eq. 2.20)$$

Em que:

$Carga\ CQO_{total}$ – Carga de CQO total aplicada ao digestor ($g\ O_2 \cdot L^{-1}\ digestor \cdot dia^{-1}$)

$Carga\ CQO_{solúvel}$ – Carga de CQO solúvel aplicada ao digestor ($g\ O_2 \cdot L^{-1}\ digestor \cdot dia^{-1}$)

$Carga\ SV$ – Carga de sólidos voláteis aplicada ao digestor ($g \cdot L^{-1}\ digestor \cdot dia^{-1}$)

CQO_a – Concentração de CQO total no afluente ($g\ O_2 \cdot L^{-1}$)

CQO_{sa} – Concentração de CQO solúvel no afluente ($g\ O_2 \cdot L^{-1}$)

SV_a – Concentração de sólidos voláteis no afluente ($g \cdot L^{-1}$)

V_a – Volume do afluente introduzido no digestor (L)

t – Tempo de retenção hidráulico, que no caso das condições do ensaio é igual à duração do ensaio (dias)

V_d – Volume útil do digestor (L)

A eficiência de remoção da CQO total, CQO solúvel e sólidos voláteis, foram calculadas através das equações 2.21, a 2.23, respetivamente.

$$Ef. remoção CQO_{total} = \frac{CQO_a - CQO_e}{CQO_a} \quad (eq. 2.21)$$

$$Ef. remoção CQO_{solúvel} = \frac{CQO_{sa} - CQO_{se}}{CQO_{sa}} \quad (eq. 2.22)$$

$$Ef. remoção SV = \frac{SV_a - SV_e}{SV_a} \quad (eq. 2.23)$$

Em que:

Ef. Remoção CQO_{total} – Eficiência de remoção da CQO total (adimensional)

Ef. Remoção CQO_{solúvel} – Eficiência de remoção da CQO solúvel (adimensional)

Ef. Remoção SV – Eficiência de remoção dos sólidos voláteis (adimensional)

CQO_a – Concentração de CQO total no afluente ($g O_2.L^{-1}$)

CQO_e – Concentração de CQO total no efluente ($g O_2.L^{-1}$)

CQO_{sa} – Concentração de CQO solúvel no afluente ($g O_2.L^{-1}$)

CQO_{se} – Concentração de CQO solúvel no efluente ($g O_2.L^{-1}$)

SV_a – Concentração de sólidos voláteis no afluente ($g.L^{-1}$)

SV_e – Concentração de sólidos voláteis no efluente ($g.L^{-1}$)

Quanto ao rendimento de produção de biogás e metano, estes foram calculados relativamente à CQO total, CQO solúvel e sólidos voláteis. Foram utilizadas as equações 2.24 e 2.25 para calcular o rendimento de produção de biogás e de metano relativamente à CQO total removida, respetivamente. Utilizaram-se as equações 2.26 e 2.27, respetivamente, para calcular aqueles rendimentos de produção de biogás e de metano relativamente à CQO solúvel removida. E por

fim, utilizaram-se as equações 2.28 e 2.29 para calcular os mesmos rendimentos relativamente aos sólidos voláteis removidos.

$$\eta_{\text{Biogás/CQO total removida}} = \frac{Q_{\text{biogás}}}{\text{Carga CQO}_{\text{total}} \times \text{Ef. remoção CQO}_{\text{total}} \times V_d} \quad (\text{eq. 2.24})$$

$$\eta_{\text{CH}_4/\text{CQO total removida}} = \frac{Q_{\text{metano}}}{\text{Carga CQO}_{\text{total}} \times \text{Ef. remoção CQO}_{\text{total}} \times V_d} \quad (\text{eq. 2.25})$$

$$\eta_{\text{Biogás/CQO solúvel removida}} = \frac{Q_{\text{biogás}}}{\text{Carga CQO}_{\text{solúvel}} \times \text{Ef. remoção CQO}_{\text{solúvel}} \times V_d} \quad (\text{eq. 2.26})$$

$$\eta_{\text{CH}_4/\text{CQO solúvel removida}} = \frac{Q_{\text{metano}}}{\text{Carga CQO}_{\text{solúvel}} \times \text{Ef. remoção CQO}_{\text{solúvel}} \times V_d} \quad (\text{eq. 2.27})$$

$$\eta_{\text{Biogás/SV removidos}} = \frac{Q_{\text{biogás}}}{\text{Carga SV} \times \text{Ef. remoção SV} \times V_d} \quad (\text{eq. 2.28})$$

$$\eta_{\text{CH}_4/\text{SV removidos}} = \frac{Q_{\text{metano}}}{\text{Carga SV} \times \text{Ef. remoção SV} \times V_d} \quad (\text{eq. 2.29})$$

Em que:

$\eta_{\text{Biogás/CQO total removida}}$ - Rendimento em biogás relativamente à CQO total removida ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ CQO total removida)

$\eta_{\text{CH}_4/\text{CQO total removida}}$ - Rendimento em metano relativamente à CQO total removida ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ CQO total removida)

$\eta_{\text{Biogás/CQO solúvel removida}}$ - Rendimento em biogás relativamente à CQO solúvel removida ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ CQO solúvel removida)

$\eta_{\text{CH}_4/\text{CQO solúvel removida}}$ - Rendimento em metano relativamente à CQO solúvel removida ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ CQO solúvel removida)

$\eta_{\text{Biogás/SV removidos}}$ - Rendimento em biogás relativamente aos sólidos voláteis removidos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ SV removidos)

$\eta_{\text{CH}_4/\text{SV removidos}}$ - Rendimento em metano relativamente aos sólidos voláteis removidos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ SV removidos)

$Q_{\text{biogás}}$ – Caudal diário médio de biogás produzido no ensaio ($\text{cm}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$)

Q_{metano} – Caudal diário médio de metano produzido no ensaio ($\text{cm}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$)

Carga CQO_{total} – Carga de CQO total introduzida no digestor ($\text{g O}_2 \cdot \text{L digestor}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$)

Carga CQO_{solúvel} – Carga de CQO solúvel introduzida no digestor ($\text{g O}_2 \cdot \text{L digestor}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$)

Carga SV – Carga de sólidos voláteis introduzidos no digestor ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{digestor} \cdot \text{dia}^{-1}$)

Ef. Remoção CQO_{total} – Eficiência de remoção de CQO total (adimensional)

Ef. Remoção CQO_{solúvel} – Eficiência de remoção de CQO solúvel (adimensional)

Ef. Remoção SV – Eficiência de remoção de sólidos voláteis (adimensional)

V_d – Volume do digestor (L)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do Resíduo de Casca de Batata

A Figura 3.1 apresenta os teores médios e os desvios-padrão dos sólidos totais, sólidos voláteis, sólidos fixos e humidade no resíduo de casca de batata.

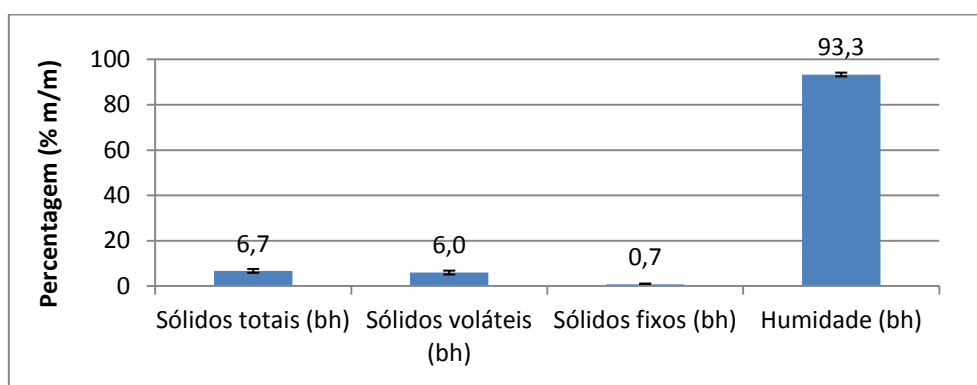


Figura 3. 1 – Teores médios e desvios-padrão dos sólidos totais, sólidos voláteis, sólidos fixos e humidade no resíduo de casca de batata (bh: base húmida) (n = 10)

A maior fração do resíduo em termos de massa era relativa ao teor de humidade, 93,3%, sendo os restantes 6,7% relativos aos sólidos totais. Dos 6,7% de sólidos totais, 6% eram sólidos voláteis e apenas 0,7% correspondiam a sólidos fixos.

Após a preparação dos afluentes do digestor, adicionando 500 mL de água desionizada aos 200 g de amostra de resíduo de batata, obtiveram-se teores médios de ST de $26,8 \pm 3,4 \text{ g.L}^{-1}$, de SV de $23,8 \pm 3,4 \text{ g.L}^{-1}$ e de SF de $2,9 \pm 1,4 \text{ g.L}^{-1}$.

Estes resultados aproximam-se bastante dos resultados obtidos por Kryviruchko *et al.* (2009).

Kryvoruchko *et al.* (2009) utilizaram os resíduos provenientes de uma extração de amido, tendo utilizado resíduo de polpa de batata, resíduo de casca de batata e resíduo líquido da batata. Dos resíduos utilizados, foi no resíduo de polpa de batata e no resíduo de casca de batata que este autores obtiveram teores de sólidos mais próximos dos obtidos na presente dissertação, com 11,9% de ST e 11,05% de SV, para a polpa de batata, e 16,4% de ST e 15% de SV, para a casca de batata.

Nos restantes estudos consultados, onde se utilizaram resíduos de batata como substrato, obtiveram-se diferentes resultados, estando em alguns dos casos bastante afastados dos resultados obtidos na presente dissertação. Fang *et al.* (2011), por exemplo, obtiveram um teor de ST de 3,3% e um teor de SV de 2,2% em resíduos da polpa da batata proveniente de uma extração de amido. Parawira *et al.* (2004) obtiveram um teor de ST de 19,0% e de SV de 18,1% num resíduo da polpa de batata. Kaparaju and Rintala (2005) utilizaram resíduos de casca de

batata, resíduos do destilado de batata e resíduos do tubérculo de batata, tendo obtido, no resíduo de casca de batata, 22,6% de ST e 21,4% de SV, no resíduo do destilado de batata, 48,5% de ST e 46,6% de SV e no resíduo do tubérculo de batata, 19,9% de ST e 18,8% de SV. Zhu *et al.* (2008) estudaram um resíduo de batata simulado, triturando e homogeneizando a batata inteira, tendo obtido um substrato com 10,8 g.L⁻¹ de ST e 10,3 g.L⁻¹ de SV. A Tabela 3.1 resume os resultados consultados na bibliografia para os teores de ST e SV.

Tabela 3. 1 – Comparação dos teores de ST e SV determinados no resíduo de casca de batata com alguns dados existentes na bibliografia

Autores	Resíduo utilizado	Parâmetro	Teor
Carapinha (2012)	Casca de Batata	ST	6,7% m/m, 26,8 g.L ⁻¹
		SV	6% m/m, 23,8 g.L ⁻¹
Fang <i>et al.</i> (2011)	Polpa de batata	ST	3,3% m/m
		SV	2,2% m/m
Parawira <i>et al.</i> (2004)	Polpa de batata	ST	19% m/m
		SV	18,05% m/m
	Casca de batata	ST	22,6% m/m
		SV	21,4% m/m
Kaparaju and Rintala (2005)	Destilado de batata	ST	48,5% m/m
		SV	46,6% m/m
	Tubérculo de batata	ST	19,9% m/m
		SV	18,8% m/m
Kryvoruchko <i>et al.</i> (2009)	Polpa de batata	ST	11,9% m/m
		SV	11,05% m/m
	Casca de batata	ST	16,4% m/m
		SV	15% m/m
	Resíduo líquido de batata	ST	49,8% m/m
		SV	32,62% m/m
Zhu <i>et al.</i> (2008)	Batata inteira triturada e homogeneizada	ST	10,8 g.L ⁻¹
		SV	10,3 g.L ⁻¹

As Figuras 3.2 e 3.3 apresentam os teores médios e os desvios-padrão de CQO e de Carbono no resíduo de casca de batata, na base seca e na base húmida. Foram encontrados valores médios de CQO elevados, de 94,3 g O₂.kg⁻¹, na base húmida, e 1467,1 g O₂.kg⁻¹, na base seca. Foram também obtidas percentagens de carbono de 3,4% (m/m), na base húmida, e 52,9% (m/m), na base seca.

Após a preparação do afluente, este apresentou teores médios de CQO de 37,7±12,3 g O₂.L⁻¹ e teores médios de Carbono de 13,6±4,4 g.L⁻¹.

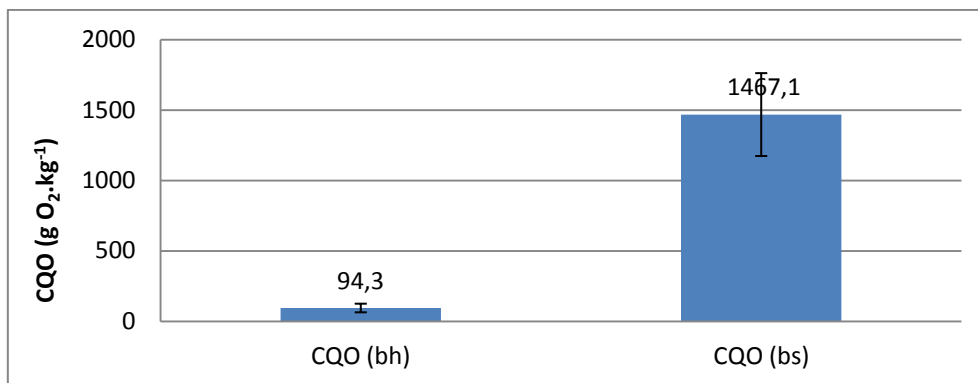


Figura 3. 2 – Teores médios e desvios- padrão de CQO no resíduo de casca de batata, na base húmida (bh) e na base seca (bs) (n = 10)

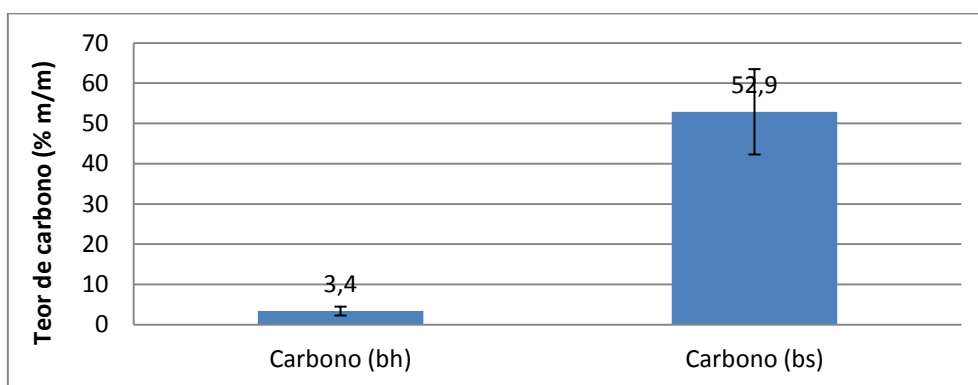


Figura 3. 3 – Teores médios e desvios-padrão de carbono no resíduo de casca de batata, na base húmida (bh) e na base seca (bs) (n = 10)

Fang *et al.* (2011) obtiveram um teor de CQO de 25,2 g.L⁻¹ num resíduo de polpa de batata e Kaparaju and Rintala (2005), um teor de 235 g.L⁻¹ num resíduo de casca de batata, 600 g.L⁻¹ num resíduo de destilado de batata e 210 g.L⁻¹ num resíduo do tubérculo de batata. Zhu *et al.* (2008) indicaram uma concentração de CQO de 12,6 g.L⁻¹ em batata inteira triturada e homogeneizada.

Kryviruchko *et al.* (2009) determinaram teores de carbono, na base seca, de 41,6% (m/m) no resíduo de polpa de batata, 45,8% (m/m) no resíduo de casca de batata e 35,1% (m/m) no resíduo líquido de batata. A Tabela 3.2 apresenta um resumo dos teores de CQO e carbono consultados na bibliografia.

Tabela 3. 2 - Comparação dos teores de CQO e Carbono determinados no resíduo de casca de batata com alguns dados existentes na bibliografia

Autores	Resíduo utilizado	Parâmetro	Teor
Carapinha (2012)	Casca de batata	CQO	37,7 g O ₂ .L ⁻¹
		Carbono	52,9% m/m bs
Fang et al. (2011)	Polpa de batata	CQO	25,2 g O ₂ .L ⁻¹
	Casca de batata	CQO	235 g O ₂ .L ⁻¹
Kaparaju and Rintala (2005)	Destilado de batata	CQO	600 g O ₂ .L ⁻¹
	Tubérculo de batata	CQO	210 g O ₂ .L ⁻¹
Kryvoruchko et al. (2009)	Polpa de batata	Carbono	41,6% m/m bs
	Casca de batata	Carbono	45,8% m/m bs
	Resíduo líquido de batata	Carbono	35,1% m/m bs
Zhu et al. (2008)	Batata inteira triturada e homogeneizada	CQO	12,6 g O ₂ .L ⁻¹

O resíduo de casca de batata utilizado na presente dissertação apresentou um teor de azoto Kjeldahl de 0,3 g N.kg⁻¹, na base húmida, e 5,1 g N.kg⁻¹, na base seca (Figura 3.4). Este teor de azoto gerou, nos afluentes de alimentação do digestor, um teor médio de 133±26,5 mg N.L⁻¹ de azoto Kjeldahl.

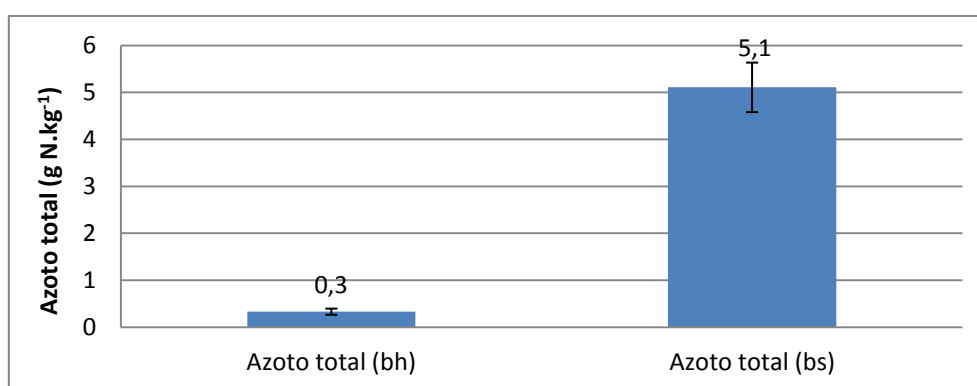


Figura 3. 4 – Teores médios e desvios-padrão de azoto Kjeldahl no resíduo de casca de batata, na base húmida (bh) e na base seca (bs) (n = 10)

O resíduo de casca de batata utilizado no presente trabalho apresentou um teor de azoto Kjeldahl inferior aos apresentados pela bibliografia consultada (Tabela 3.3).

Tabela 3. 3 - Comparação dos teores de Azoto Kjeldahl, expressos em N, determinados no resíduo de casca de batata com alguns dados existentes na bibliografia

Autores	Resíduo utilizado	Parâmetro	Teor
Carapinha (2012)	Casca de batata	Azoto Kjeldahl	0,13 g.L ⁻¹
Fang et al. (2011)	Polpa de batata	Azoto Kjeldahl	1,45 g.L ⁻¹
Kaparaju and Rintala (2005)	Casca de batata	Azoto Kjeldahl	1,7 g.L ⁻¹
	Destilado de batata	Azoto Kjeldahl	0,34 g.L ⁻¹
	Tubérculo de batata	Azoto Kjeldahl	2,4 g.L ⁻¹
Zhu et al. (2008)	Batata inteira triturada e homogeneizada	Azoto Kjeldahl	1,84 g.L ⁻¹

Relativamente ao fósforo total presente no resíduo de casca de batata utilizado no presente trabalho, obtiveram-se, em média, 291,6 $\mu\text{g P.g}^{-1}$, na base húmida, e 4615,1 $\mu\text{g P.g}^{-1}$, na base seca (Figura 3.5). Estes resultados conduziram a uma concentração média de 116,6 \pm 47,3 $\mu\text{g P.L}^{-1}$ no afluente do digestor anaeróbio.

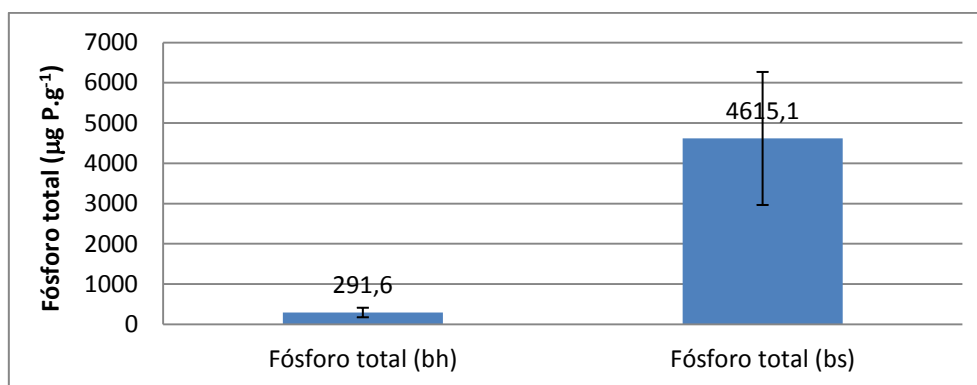


Figura 3. 5 – Teores médios e desvios-padrão de fósforo total no resíduo de casca de batata, na base húmida (bh) e na base seca (bs) (n = 7)

Os resultados de concentração de P obtidos nos afluentes do digestor encontram-se abaixo dos resultados publicados na bibliografia. A Tabela 3.4 apresenta algumas concentrações de P em resíduos de batata, obtidos a partir da bibliografia.

Tabela 3. 4 - Comparação dos teores de Fósforo total, expressos em P, determinados no resíduo de casca de batata com alguns dados existentes na bibliografia

Autores	Resíduo utilizado	Parâmetro	Teor
Carapinha (2012)	Casca de batata	Fósforo total	116,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Parawira <i>et al.</i> (2004)	Polpa de batata	Fósforo total	1,3 g.L^{-1}
Zhu <i>et al.</i> (2008)	Batata inteira triturada e homogeneizada	Fósforo total	11,6 mg.L^{-1}

Relativamente à CBO_5 , o resíduo de casca de batata apresentou, em média, um teor de 4,5 $\text{mg O}_2\cdot\text{g}^{-1}$, na base húmida, e 40,4 $\text{mg O}_2\cdot\text{g}^{-1}$, na base seca (Figura 3.6). Os afluentes que serviram para alimentar o digestor apresentaram um teor médio de CBO_5 de $1,8\pm 0,5 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$.

Na bibliografia consultada, em que foram utilizados como substratos diferentes tipos de resíduos de batata, não são apresentados teores de CBO_5 desses resíduos.

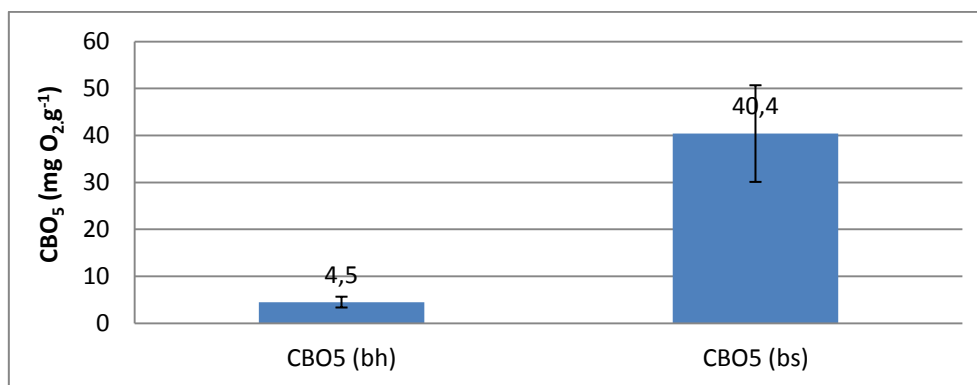


Figura 3. 6 – Teores e desvios-padrão de CBO_5 no resíduo de casca de batata, na base húmida (bh) e na base seca (bs) (n = 15)

Na Tabela 3.5 apresenta-se a análise elementar do resíduo de casca de batata, obtido pelo LNEG-UEZ. Os teores de humidade e de carbono são diferentes dos resultados apresentados anteriormente para a caracterização do resíduo, os quais foram obtidos nos trabalhos da presente dissertação, nos laboratórios do DCTB-FCT-UNL.

No que diz respeito ao teor de humidade, a diferença pode ser explicada pelo tempo que mediou entre a determinação que foi realizada no DCTB-FCT-UNL e a que foi feita no LNEG-

UEZ. Entre a primeira e a segunda determinações decorreu mais de um mês, pelo que o resíduo pode ter perdido humidade, tendo conduzido a um teor mais baixo nos resultados do LNEG-UEZ.

No que concerne ao teor de carbono, a explicação do tempo que mediou entre uma e a outra determinação também podia estar na base do teor mais baixo de carbono que foi encontrado nos valores do LNEG-UEZ. Contudo, essa explicação não parece ser tão plausível, pelo facto do resíduo ter sido armazenado em condições que reduzem as perdas de carbono devido à actividade biológica. Para este parâmetro parece ser mais plausível a diferença de metodologias utilizadas no DCTB-FCT-UNL e no LNEG-UEZ para a determinação do teor de carbono. No caso da determinação realizada no DCTB-FCT-UNL, o teor de carbono foi obtido por estimativa da CQO. Uma vez que a CQO pode ser aumentada pela presença de matérias inorgânicas, o teor de carbono calculado a partir deste parâmetro tende a ser sobre-estimado. Para além disso, a estimativa do teor de carbono realizada a partir da CQO foi feita com base num fator de conversão de O₂ em C de 0,333, o qual pode ser excessivo para o resíduo estudado na presente dissertação. A determinação elemental efetuada no LNEG-UEZ não apresenta sensibilidade a estes fatores indicados para a estimativa do carbono a partir da CQO.

Tabela 3. 5 - Caracterização elemental média do resíduo de casca de batata (comunicação pessoal do LNEG-UEZ, 2012) (n = 3)

Parâmetro	Teor médio
Humidade (% m/m)	60,34
Cinzas (% m/m bs)	7,9
Carbono (% m/m bs)	49,4
Hidrogénio (% m/m bs)	6,7
Azoto (% m/m bs)	2,5
Enxofre (% m/m bs)	0,2
Oxigénio + Erros (% m/m bs)	33,31

Os teores de carbono e de azoto, obtidos através da caracterização elemental, são comparáveis aos resultados obtidos por Kryvoruchko *et al.* (2009), para um resíduo de polpa de

batata (1,8% de azoto e 41,6% de carbono) e para um resíduo de casca de batata (3,8% de azoto e 45,8% de carbono).

Um dos parâmetros importantes na DA é a razão C:N:P, tendo sido obtida, a partir dos ensaios efetuados no DCTB-DCT-UNL e da caracterização efetuada pelo LNEG-UEZ, uma razão de 100:5:1. Esta razão de C:N:P do resíduo de casca de batata aproxima-se da razão de nutrientes ideal para o processo de DA (100 a 200:3 a 4:1), existindo um pouco de Azoto em excesso relativamente ao Carbono presente no resíduo (Deublein and Steinhauser, 2008).

3.2. Análise do Funcionamento do Digestor Anaeróbio

3.2.1. Parâmetros Físico-químicos no Afluente e no Efluente do Digestor

3.2.1.1. Temperatura no interior do digestor

As Figuras 3.7 a 3.10 apresentam as temperaturas médias no interior do digestor e os desvios-padrão obtidos ao longo dos ensaios A.trit, A.122.20, A.122.35 e A.122.55.

Verificou-se que em todos os ensaios se conseguiu manter a temperatura no interior do digestor relativamente estável, tendo sido registado um mínimo de 35,95°C no Ensaio A.122.35 e um máximo de 38,2°C no Ensaio A.122.35. Assim a temperatura do digestor esteve sempre em torno da temperatura pretendida de 37°C, na gama mesófila.

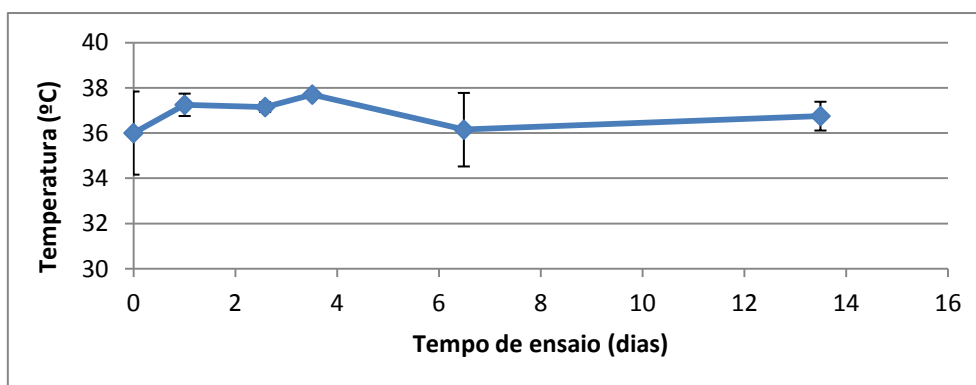


Figura 3. 7 - Evolução da temperatura média e desvios-padrão no interior do digestor anaeróbio para o Ensaio A.trit

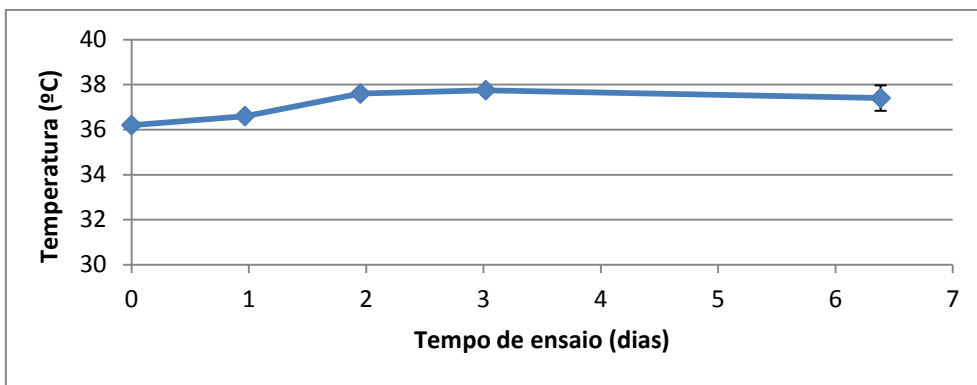


Figura 3. 8 - Evolução da temperatura média e desvios-padrão no interior do digester anaeróbio para o Ensaio A.122.20

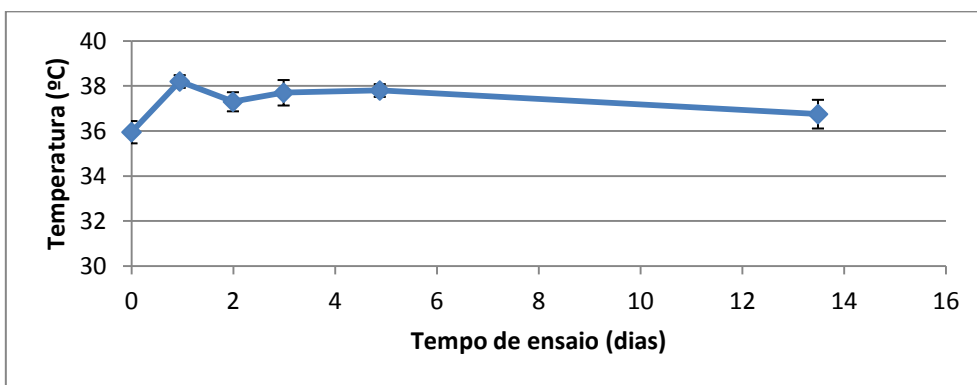


Figura 3. 9 - Evolução da temperatura média e desvios-padrão no interior do digester anaeróbio para o Ensaio A.122.35

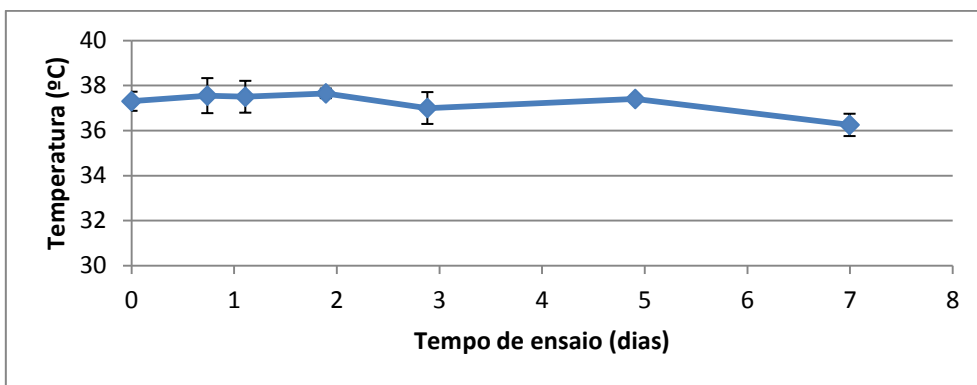


Figura 3. 10 - Evolução da temperatura média e desvios-padrão no interior do digester anaeróbio para o Ensaio A.122.55

3.2.1.2. Sólidos Totais, Sólidos Fixos, Sólidos Voláteis

As Figuras 3.7 a 3.10 apresentam os teores médios e os desvios-padrão obtidos para os ST, SF e SV nos afluente e efluente do digester anaeróbio, nos ensaios de digestão A.trit, A.122.20, A.122.35 e A.122.55. Verificou-se que ocorreu remoção de sólidos em todos os ensaios, à exceção dos SF nos ensaios A.122.20 e A.122.35, este facto pode dever-se à ocorrência de erros durante as análises laboratoriais.

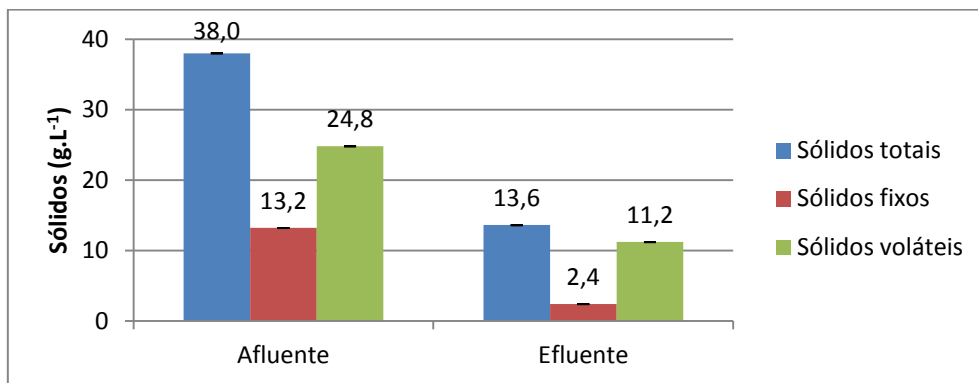


Figura 3. 11 – Teores médios e desvios-padrão dos sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis nos afluente e efluente do digester anaeróbio, no Ensaio A.trit (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata, mas sem pré-tratamento térmico)

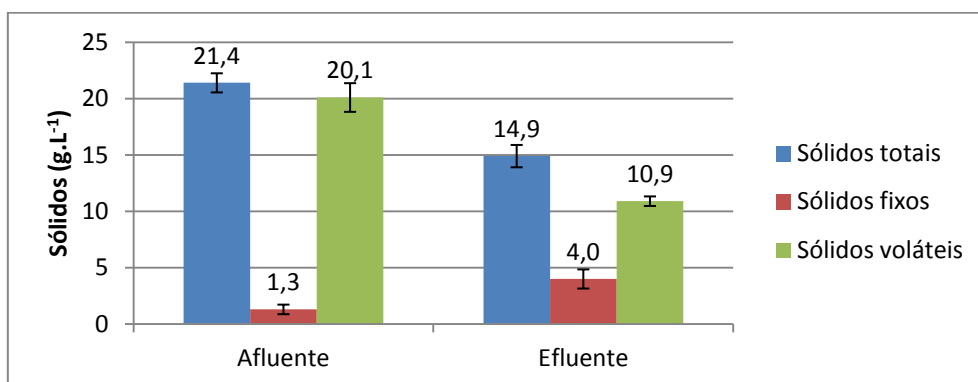


Figura 3. 12 - Teores médios e desvios-padrão dos sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis nos afluente e efluente do digester anaeróbio, no Ensaio A.122.20 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 20 min)

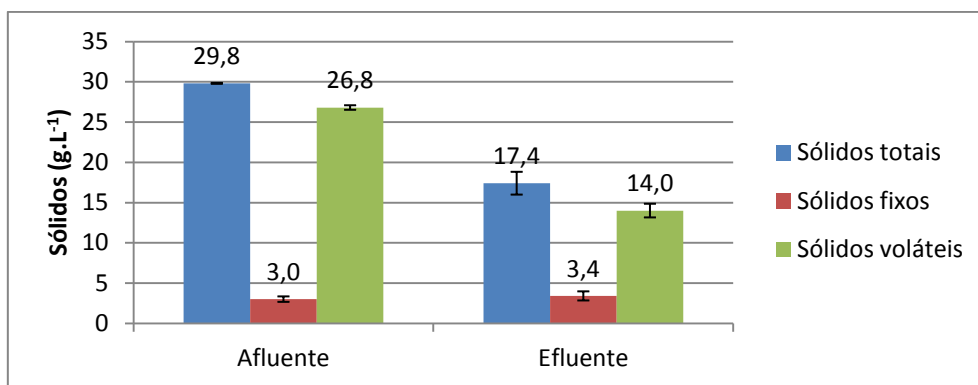


Figura 3. 13 - Teores médios e desvios-padrão dos sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis nos afluente e efluente do digestor anaeróbico, no Ensaio A.122.35 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 35 min)

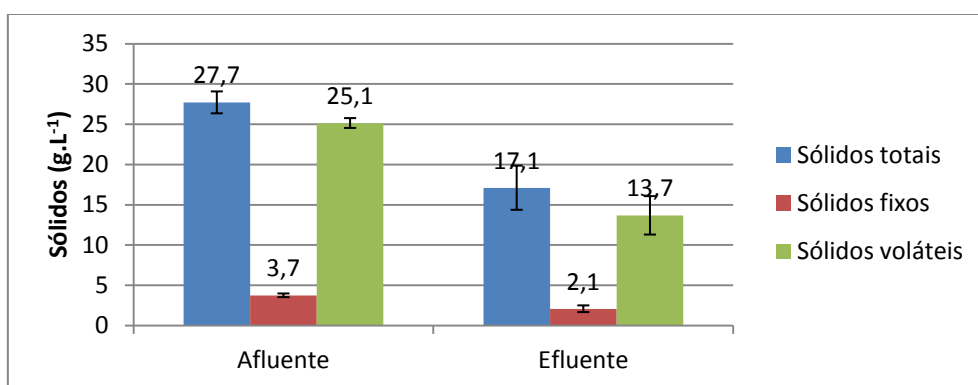


Figura 3. 14 - Teores médios e desvios-padrão dos sólidos totais, sólidos fixos e sólidos voláteis nos afluente e efluente do digestor anaeróbico, no Ensaio A.122.55 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 55 min)

Na Tabela 3.6 apresentam-se as eficiências médias de remoção de SV em todos os ensaios, bem como a percentagem de variação relativamente ao ensaio de controlo.

Zhu *et al.* (2008) obtiveram uma eficiência de remoção de SV de 38%, utilizando batata inteira triturada e homogeneizada, valor que está abaixo do obtido no ensaio de controlo realizando na presente dissertação.

Verificou-se um pequeno decréscimo da eficiência de remoção dos SV em todos os ensaios com pré-tratamento térmico relativamente ao Ensaio A.trit.

Com uma maior quantidade de matéria orgânica solubilizada, e por isso passível de ser degradada pelos microrganismos, seria de esperar uma maior remoção de SV nos ensaios em que o resíduo foi submetido a pré-tratamentos térmicos, tal como sucedeu em alguns estudos da bibliografia consultada (Zheng *et al.*,1998; Kim *et al.*, 2003; Bougrier *et al.*, 2007), contudo

tal não se verificou nos ensaios realizados. Este facto pode ser explicado pela elevada eficiência de remoção de SV obtida no ensaio de controlo, muito mais elevada do que a da bibliografia consultada.

Tabela 3. 6 - Eficiência média e desvios-padrão de remoção de SV, nos quatro ensaios e sua variação relativamente ao Ensaio A.trit

Ensaio	Eficiência média de remoção (%)	Variação (%)
A.trit	55±0	0
A.122.20	46±15	-17
A.122.35	48±4	-13
A.122.55	46±9	-17

3.2.1.3. CQO

As Figuras 3.11 a 3.14 apresentam os teores médios e os desvios-padrão obtidos para os teores de CQO total e CQO solúvel, nos afluentes e efluentes do digester anaeróbio, relativamente aos ensaios A.trit, A.122.20, A.122.35 e A.122.55.

Em todos os ensaios se verificou remoção de CQO total e de CQO solúvel, estando este resultado de acordo com o esperado teoricamente.

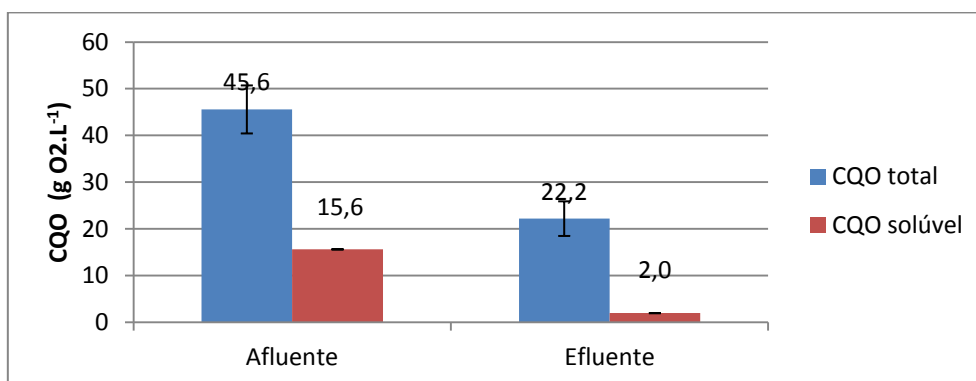


Figura 3. 15 - Teores médios e desvios-padrão de CQO total e CQO solúvel nos afluentes e efluentes do digester anaeróbio, no Ensaio A.trit (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata, mas sem pré-tratamento térmico)

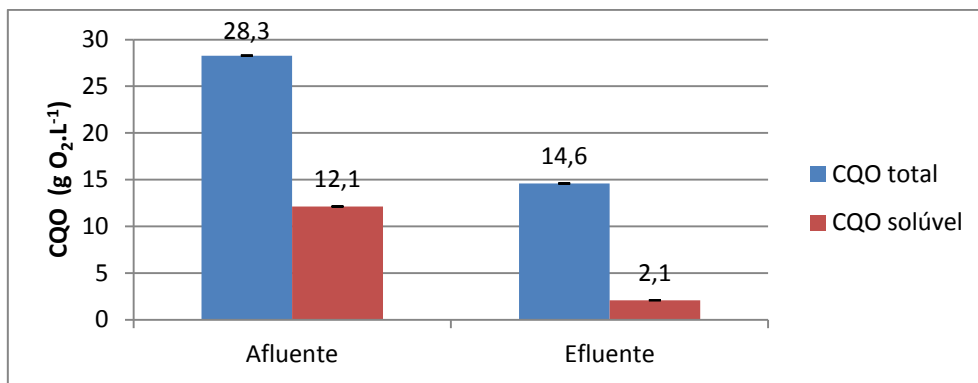


Figura 3. 16 - Teores médios e desvios-padrão de CQO total e CQO solúvel nos afluente e efluente do digestor anaeróbio, no Ensaio A.122.20 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 20 min)

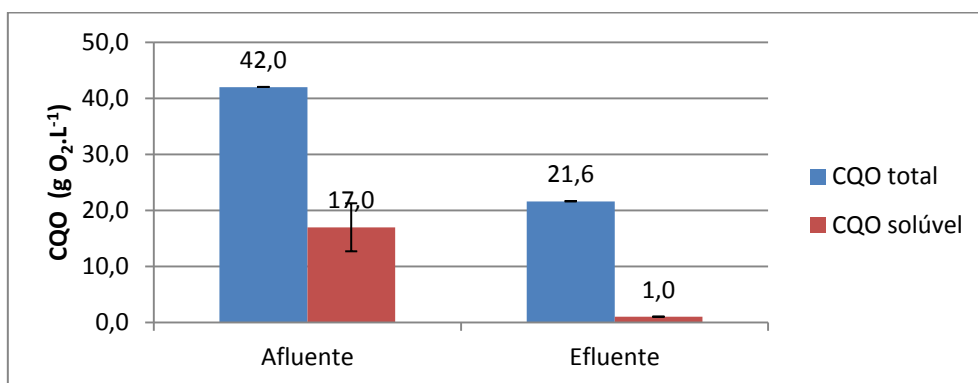


Figura 3. 17 - Teores médios e desvios-padrão de CQO total nos afluente e efluente do digestor anaeróbio, no Ensaio A.122.35 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 35 min)

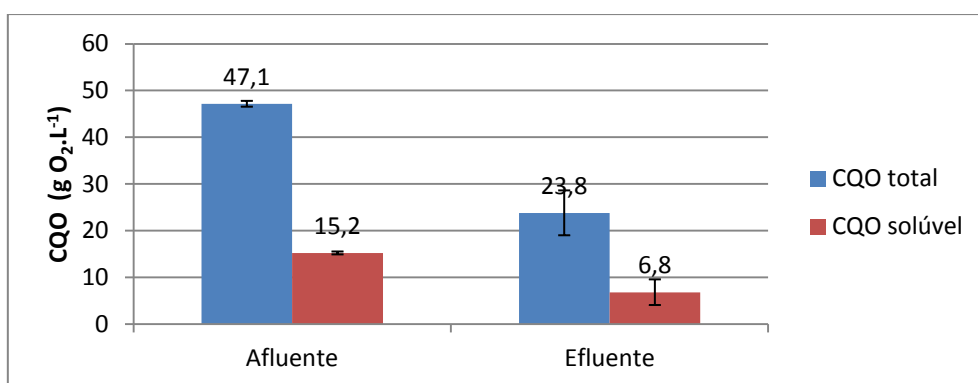


Figura 3. 18 - Teores médios e desvios-padrão de CQO total e CQO solúvel nos afluente e efluente do digestor anaeróbio, no Ensaio A.122.55 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 55 min)

Na Tabela 3.7 apresentam-se as eficiências médias de remoção do CQO total, CQO solúvel em todos os ensaios, bem como a percentagem de variação relativamente ao ensaio de controlo.

Zhu *et al.* (2008) obtiveram uma eficiência de remoção de CQO total de 62% e uma eficiência de remoção de CQO solúvel de 51%. Estes resultados estão acima dos obtidos na presente dissertação.

No caso da eficiência de remoção de CQO total, verificou-se uma ligeira diminuição em todos os ensaios relativamente ao Ensaio A.trit. Em relação à remoção de CQO solúvel verificou-se que esta diminui bastante no Ensaio A.122.55 em relação à verificada no Ensaio A.trit.

Com uma maior quantidade de matéria orgânica solubilizada, e por isso passível de ser degradada pelos microrganismos, deveria-se verificar uma maior remoção de CQO solúvel nos ensaios em que o resíduo foi submetido a pré-tratamentos térmicos, tal como sucedeu em alguns estudos da bibliografia consultada (Zheng *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2003; Bougrier *et al.*, 2007), no entanto apenas se verificou um aumento de 8% no Ensaio A.122.35.

Tabela 3. 7 – Eficiência média e desvios-padrão de remoção de CQO total, CQO solúvel, nos quatro ensaios e sua variação relativamente ao Ensaio A.trit

Ensaio	Parâmetro	Eficiência média de remoção (%)	Variação (%)
A.trit	CQO total	50±15	0
	CQO solúvel	88±4	0
A.122.20	CQO total	48±0	-4
	CQO solúvel	83±0	-5
A.122.35	CQO total	49±0	-3
	CQO solúvel	94±1	+8
A.122.55	CQO total	50±10	-1
	CQO solúvel	55±19	-37

3.2.1.4. Azoto Kjeldahl

As Figuras 3.15 a 3.18 apresentam os teores médios e os desvios-padrão obtidos para os teores de Azoto Kjeldahl nos afluentes e efluentes do digestor anaeróbio, dos ensaios A.trit, A.122.20, A.122.35 e A.122.55.

Verificou-se, em todos os ensaios, um aumento do teor de azoto Kjeldahl no digestor, tendo-se verificado um valor máximo de 280 mg N.L⁻¹, no Ensaio A.122.55. Este aumento sugere uma acumulação de azoto no sistema, cujo mecanismo não foi possível de identificar, mas que merece uma análise aprofundada num trabalho futuro, uma vez que teoricamente, num sistema anaeróbio, o N-Kjeldahl deverá manter-se constante, ou sofrer uma redução por emissão de azoto através do biogás (Deublein and Steinhauser, 2008). Na verdade, apesar do conceito teórico, também Schievano *et al.* (2011) identificaram o mesmo tipo de evolução do N-Kjeldahl que foi registada no presente trabalho, no seu trabalho de balanço de massas a um digestor anaeróbio industrial. Contudo, estes autores não discutiram nem evidenciaram este facto.

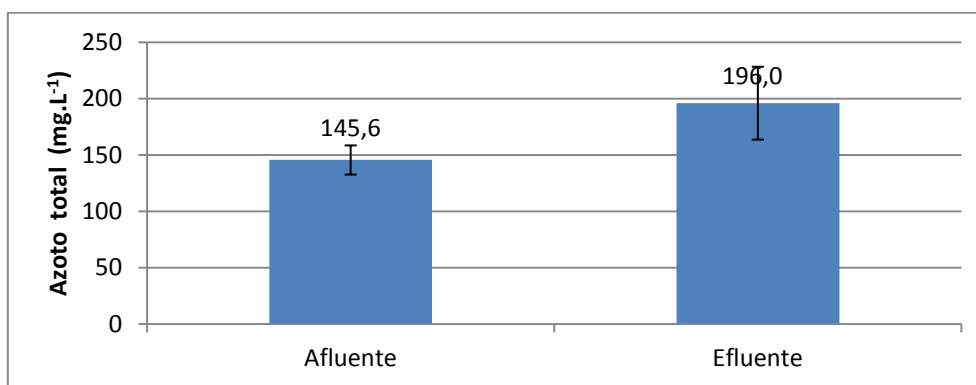


Figura 3. 19 - Teores médios e desvios-padrão de N-Kjeldahl nos afluentes e efluentes do digestor anaeróbio, no Ensaio A.trit (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata, mas sem pré-tratamento térmico)

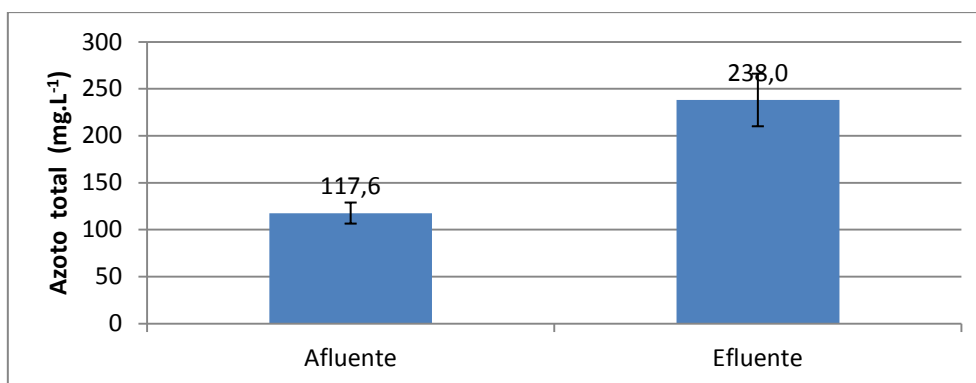


Figura 3. 20 - Teores médios e desvios-padrão de N-Kjeldahl nos afluentes e efluentes do digestor anaeróbio, no Ensaio A.122.20 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 20 min)

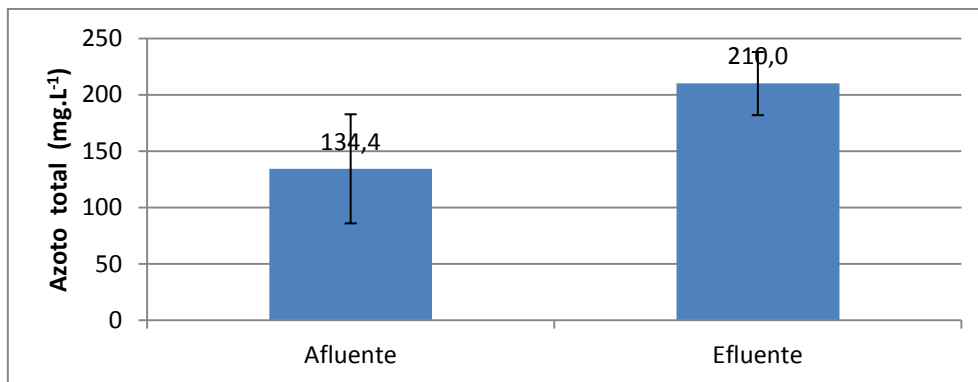


Figura 3. 21 - Teores médios e desvios-padrão de N-Kjeldahl nos afluente e efluente do digestor anaeróbio, no Ensaio A.122.35 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 35 min)

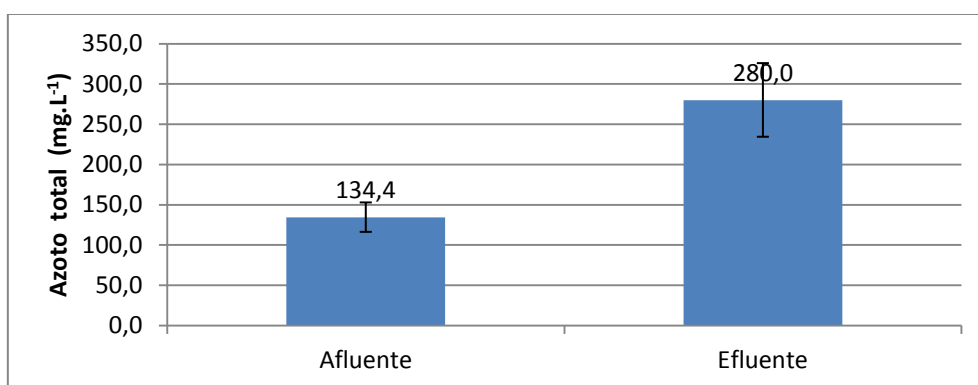


Figura 3. 22 - Teores médios e desvios-padrão de N-Kjeldahl nos afluente e efluente do digestor anaeróbio, no Ensaio A.122.55 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 55 min)

Ainda que o processo de DA beneficie de concentrações de N-Kjeldahl abaixo de 200 mg N.L⁻¹, o valor máximo obtido não atinge os 560 mg N.L⁻¹, valor a partir do qual se dá a inibição da atividade das bactérias metanogénicas (Appels *et al.*, 2008).

3.2.1.5. Fósforo Total

As Figuras 3.19 a 3.22 apresentam os teores médios e os desvios-padrão obtidos para os teores de Fósforo total, nos afluente e efluente do digestor anaeróbio, relativamente aos ensaios A.trit, A.122.20, A.122.35 e A.122.55. Ocorreu remoção de fósforo em todos os ensaios de digestão anaeróbia. O ensaio A.122.55 foi o que apresentou a maior remoção de P, com cerca de 70%, como apresentado na Tabela 3.8.

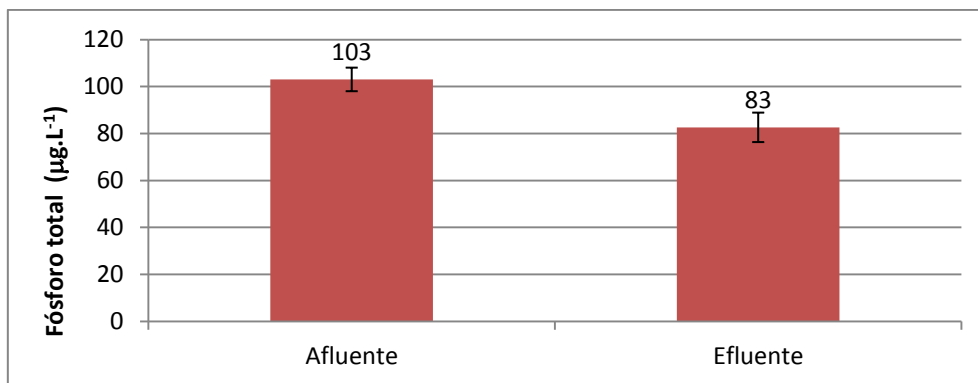


Figura 3. 23 - Teores médios e desvios-padrão de Fósforo total nos afluente e efluente do digestor anaeróbico, no Ensaio A.trit (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata, mas sem pré-tratamento térmico)

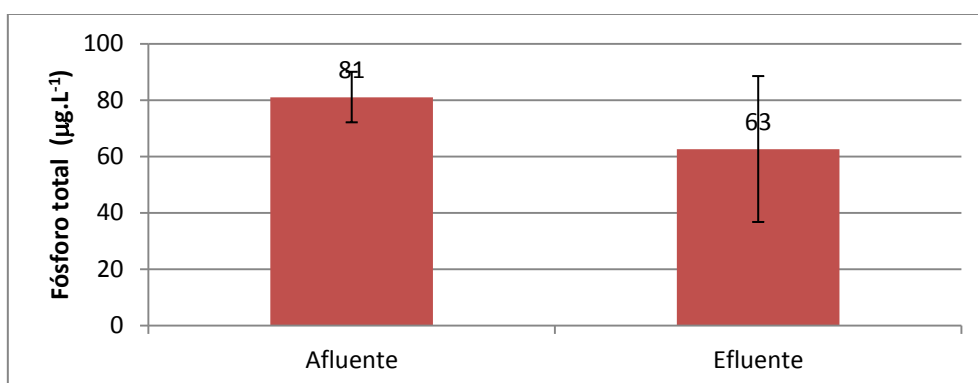


Figura 3. 24 - Teores médios e desvios-padrão de Fósforo total nos afluente e efluente do digestor anaeróbico, no Ensaio A.122.20 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 20 min)

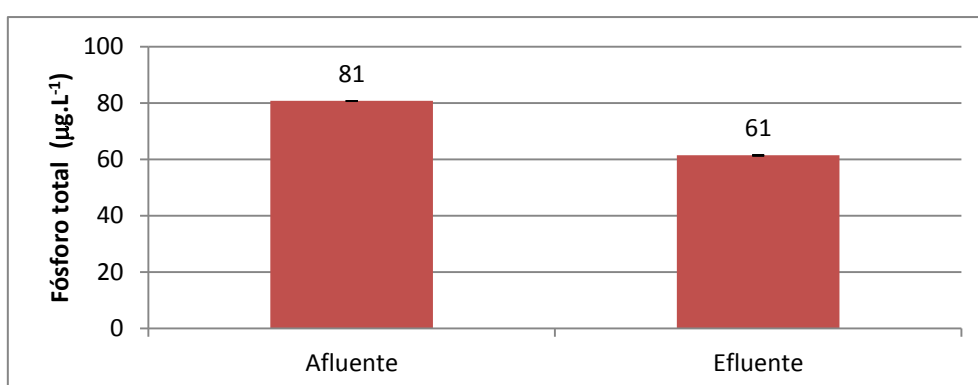


Figura 3. 25 - Teores médios e desvios-padrão de Fósforo total nos afluente e efluente do digestor anaeróbico, no Ensaio A.122.35 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 35 min)

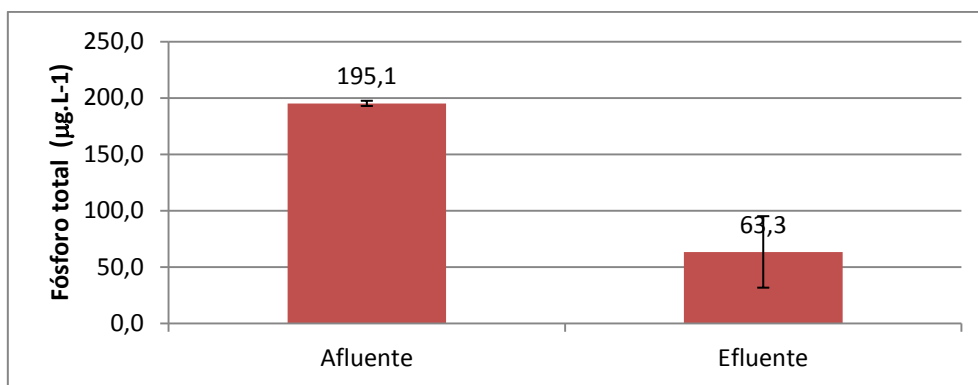


Figura 3. 26 - Teores médios e desvios-padrão de Fósforo total nos afluente e efluente do digestor anaeróbio, no Ensaio A.122.55 (ensaio com trituração do resíduo de casca de batata e autoclavagem a 122°C, durante 55 min)

Tabela 3. 8 - Eficiência média e desvios-padrão de remoção de Fósforo total, nos quatro ensaios e sua variação relativamente ao Ensaio A.trit

Ensaio	Eficiência média de remoção (%)	Variação (%)
A.trit	20±2	0
A.122.20	23±3	+15
A.122.35	24±0	+20
A.122.55	68±16	+240

3.2.1.6. CBO₅

A tabela 3.9 apresenta os teores médios e desvios-padrão obtidos para a CBO₅, no afluente dos ensaios A.trit, A.122.20, A.122.35 e A.122.55.

Tabela 3. 9 – Teores médios e desvios-padrão de CBO₅ no afluente do digestor anaeróbio, na base seca e na base húmida, e razão CBO₅/CQO nos ensaios A.trit, A.122.20, A.122.35 e A.122.55

Ensaio	Parâmetro	Teor médio de CBO ₅ (mg O ₂ .L ⁻¹)	CBO ₅ /CQO (adimensional)
A.trit	CBO ₅ (bh)	1,6±0	0,035
	CBO ₅ (bs)	14,7±0	0,32
A.122.20	CBO ₅ (bh)	2,3±1,1	0,081
	CBO ₅ (bs)	20,4±10,2	0,72
A.122.35	CBO ₅ (bh)	2,1±0,6	0,05
	CBO ₅ (bs)	18,4±5,2	0,44
A.122.55	CBO ₅ (bh)	1,9±0,4	0,04
	CBO ₅ (bs)	17,1±3,8	0,36

De modo a se aferir a biodegradabilidade do resíduo de casca de batata, utilizou-se a razão CBO₅/CQO. Quanto mais próximo estiver este parâmetro de 1, mais facilmente biodegradável será o resíduo utilizado na DA.

Verificou-se então que o resíduo de casca de batata não é facilmente biodegradável, pois apresenta razões CBO₅/CQO muito reduzidas na base húmida. Verificou-se no entanto que com a utilização de pré-tratamentos térmicos, esta razão aumentou, sendo o resíduo de casca de batata mais facilmente biodegradável após ser submetido a pré-tratamento térmico.

3.2.1.7. Análise Quantitativa e Qualitativa do Biogás Produzido

As Figuras 3.27 a 3.30 apresentam os volumes acumulados médios de biogás e os respetivos desvios-padrão obtidos ao longo dos ensaios A.trit, A.122.20, A.122.35 e A.122.55.

No Ensaio A.122.20 produziu-se o menor volume acumulado médio de biogás (4151±769 cm³) e no Ensaio A.122.55, o maior volume acumulado médio (5229±612) cm³. A tendência

registada foi a do aumento do volume acumulado médio de biogás com o aumento do tempo de autoclavagem do resíduo de casca de batata.

Apesar dos ensaios terem tido diferentes durações entre si, fez-se uma comparação do volume acumulado médio de biogás no dia 6 dos ensaios, tendo-se verificado uma tendência para o aumento da produção de biogás com o aumento do tempo de autoclavagem a que o resíduo de casca de batata foi submetido. No Ensaio A.trit verificou-se um volume acumulado médio de biogás inferior a 4000 cm³ no dia 6 do ensaio, tendo-se verificado também ao dia 6, no Ensaio A.122.55 um volume acumulado médio de biogás de cerca de 5000 cm³.

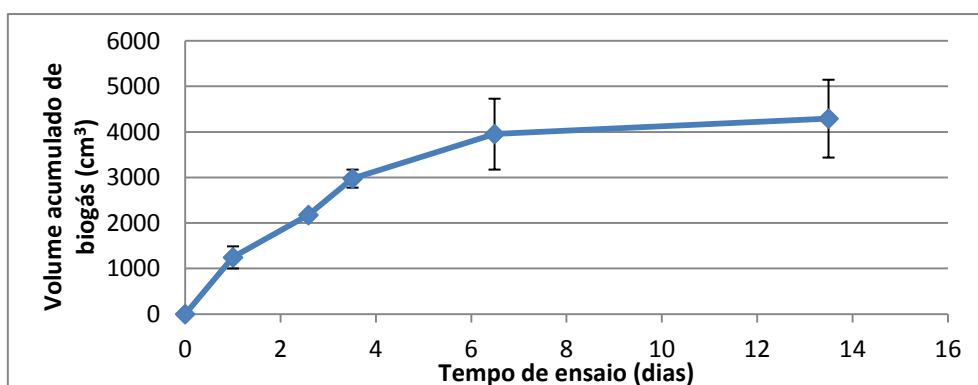


Figura 3. 27 - Evolução do volume acumulado médio de biogás e desvios-padrão no Ensaio A.trit

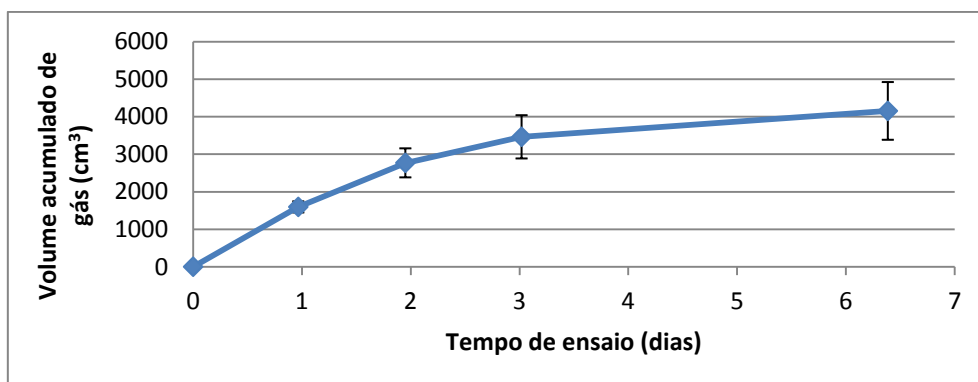


Figura 3. 28 - Evolução do volume acumulado médio de biogás e desvios-padrão no Ensaio A.122.20

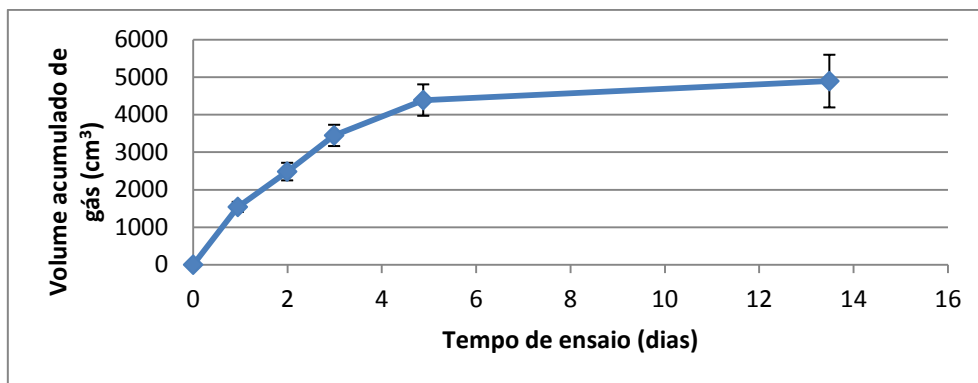


Figura 3. 29 - Evolução do volume acumulado médio de biogás e desvios-padrão no Ensaio A.122.35

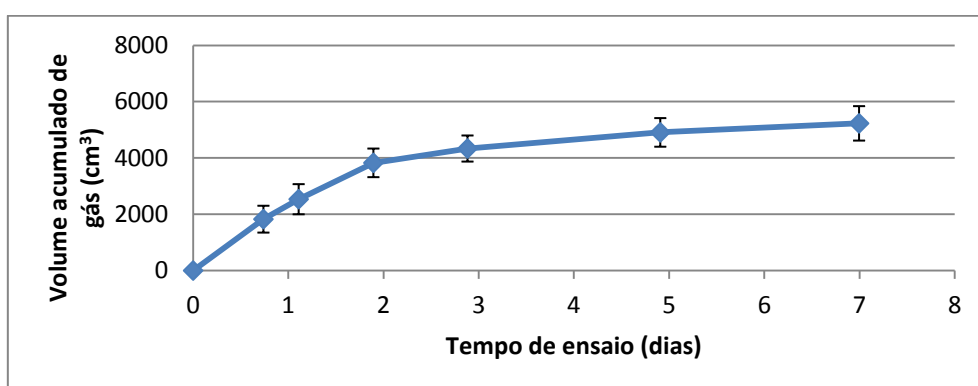


Figura 3. 30 - Evolução do volume acumulado médio de biogás e desvios-padrão no Ensaio A.122.55

As Figuras 3.31 a 3.34 apresentam as percentagens médias de metano, dióxido de carbono e oxigénio no biogás e os respetivos desvios-padrão, obtidos ao longo dos ensaios A.trit, A.122.20, A.122.35 e A.122.55.

Registou-se um aumento gradual da percentagem de metano presente no biogás, ao longo de todos os ensaios. Verificou-se também, em todos os ensaios, um aumento da percentagem de dióxido de carbono durante os primeiros dois dias. Após este período, a percentagem deste gás diminuiu até ao final dos ensaios, chegando a valores na ordem dos 5-10% (v/v). A percentagem de oxigénio rondou sempre os 0% (v/v), o que permite concluir que as condições anaeróbias foram estabelecidas e mantidas ao longo de todos os ensaios.

Ao dividir o volume acumulado médio de metano pelo volume acumulado médio de biogás de cada ensaio (Tabela 3.10), obteve-se ainda o teor médio de metano no biogás de cada ensaio, tendo-se obtido para o Ensaio A.trit um teor médio de metano de 69,8%, para o Ensaio A.122.20, 61,5%, para o Ensaio A.122.35, 64,7% e para o Ensaio A.122.55, 57,3%.

O Ensaio A.trit foi aquele em que se obteve um maior teor de metano no biogás, atingindo os 96% (v/v) no final do ensaio e um teor médio de metano de 69,8%. Estes valores são

superiores a grande parte dos valores encontrados na bibliografia consultada. Kaparaju and Rintala (2005), obtiveram um teor máximo de metano no biogás de 63% (v/v) quando utilizaram um resíduo de casca de batata na DA. Kryvoruchko *et al.* (2009) obtiveram um teor de metano de 53,7% (v/v) no biogás produzido a partir de um de batata. Quando submeteram um resíduo de polpa de batata a um tratamento térmico a 107°C e 0,8 bar, durante 15 minutos, obtiveram um teor de metano de 54,1% (v/v). Este mesmo resíduo, sem pré-tratamento, gerou um biogás com um teor de metano de 50,8% (v/v). Zhu *et al.* (2008) obtiveram um teor médio de metano no biogás de 76% (v/v), utilizando batata inteira triturada e homogeneizada, sendo esta depois aquecida a 70°C durante alguns minutos.

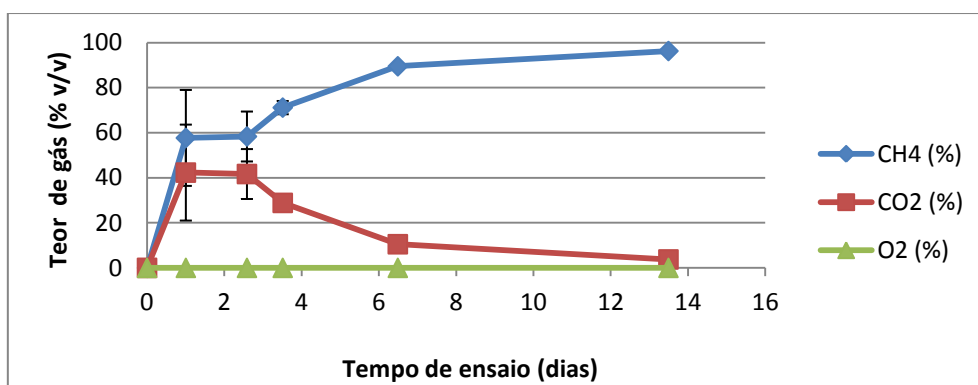


Figura 3. 31 - Evolução das percentagens médias e desvios-padrão de metano, dióxido de carbono e oxigénio no biogás produzido no Ensaio A.trit

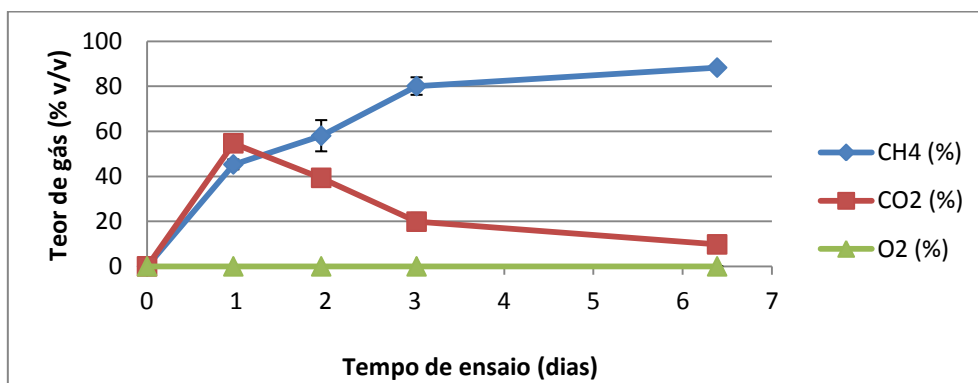


Figura 3. 32 - Evolução das percentagens médias e desvios-padrão de metano, dióxido de carbono e oxigénio no biogás produzido no Ensaio A.122.20

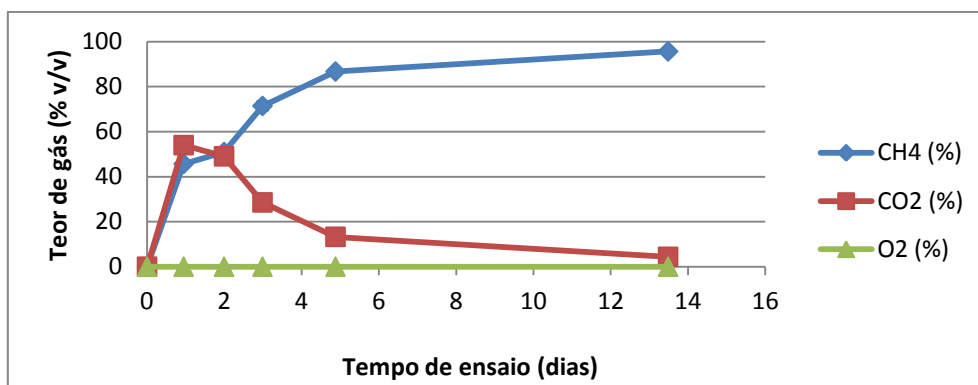


Figura 3. 33 - Evolução das percentagens médias e desvios-padrão de metano, dióxido de carbono e oxigénio no biogás produzido no Ensaio A.122.35

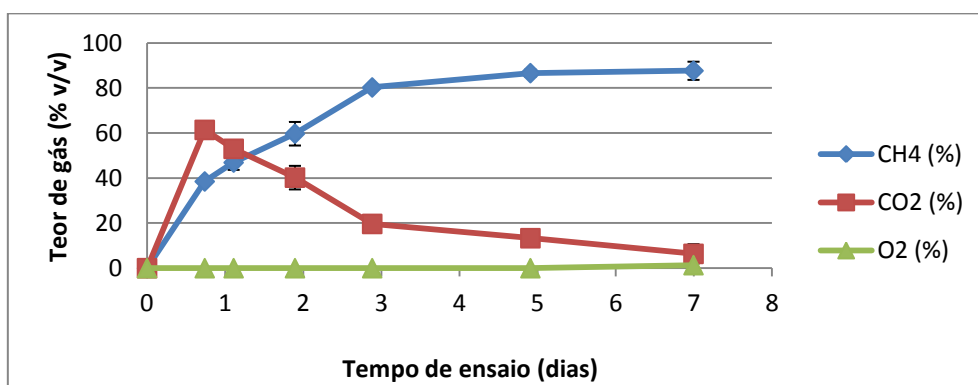


Figura 3. 34 - Evolução das percentagens médias e desvios-padrão de metano, dióxido de carbono e oxigénio no biogás produzido no Ensaio A.122.55

As Figuras 3.35 a 3.38 apresentam as percentagens médias e os desvios-padrão de sulfureto de hidrogénio, monóxido de carbono e hidrogénio no biogás produzido ao longo dos ensaios A.trit, A.122.20, A.122.35 e A.122.55.

Registou-se, em todos os ensaios, um aumento das percentagens de sulfureto de hidrogénio, monóxido de carbono e hidrogénio por volta do 1º dia de ensaio, tendo este aumento chegado aos 1090 ppm de H₂S, no Ensaio A.122.35, 1500 ppm de CO, nos ensaios A.122.20, A.122.35 e A.122.55, e 2000 ppm de H₂, nos ensaios A.122.20, A.122.35 e A.122.55.

A partir do 1º dia de ensaio, as quantidades destes gases foram diminuindo, tendo chegado a valores perto de 0% (v/v) no final dos ensaios.

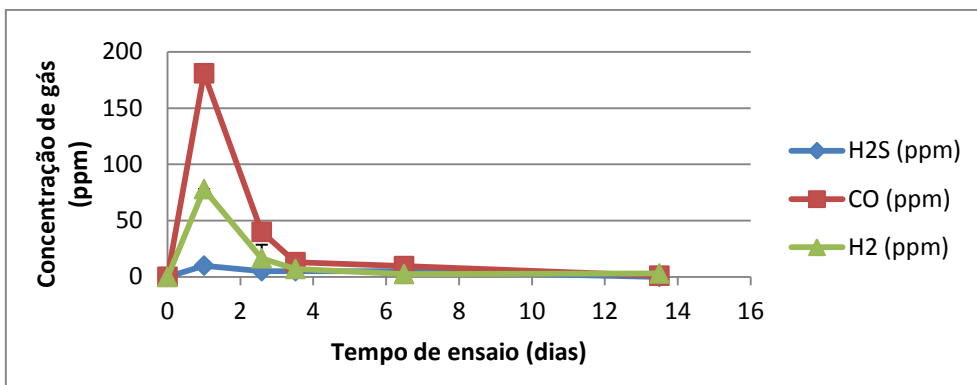


Figura 3. 35 - Evolução das concentrações médias e desvios-padrão de sulfureto de hidrogénio, monóxido de carbono e hidrogénio no biogás produzido no Ensaio A.trit

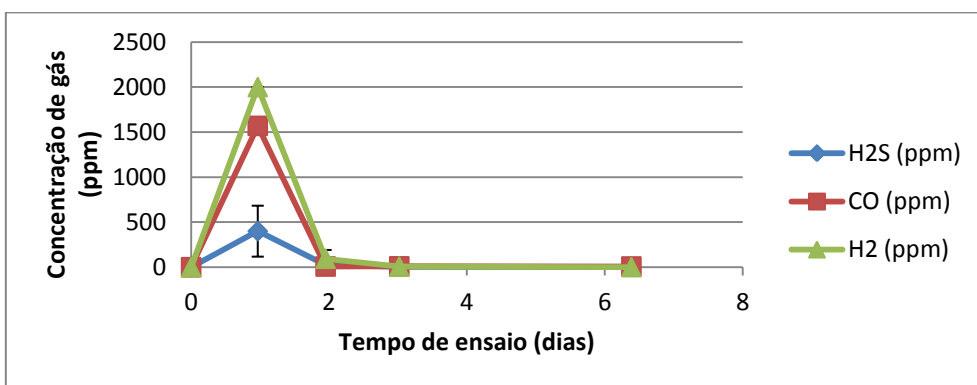


Figura 3. 36 - Evolução das concentrações médias e desvios-padrão de sulfureto de hidrogénio, monóxido de carbono e hidrogénio no biogás produzido no Ensaio A.122.20

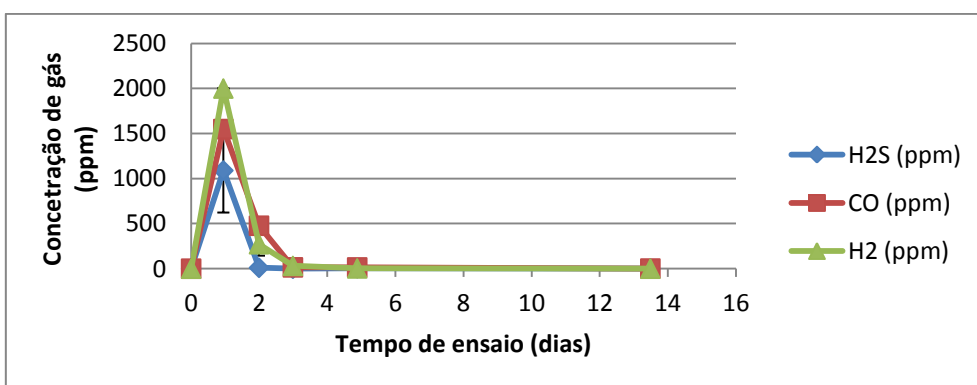


Figura 3. 37 - Evolução das concentrações médias e desvios-padrão de sulfureto de hidrogénio, monóxido de carbono e hidrogénio no biogás produzido no Ensaio A.122.35

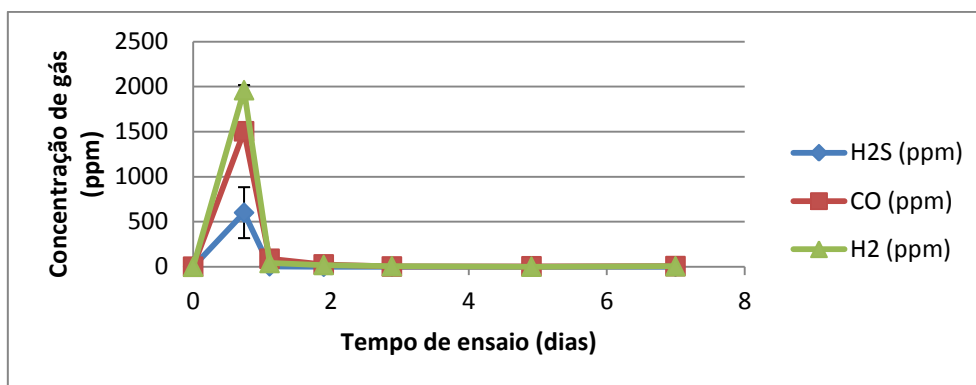


Figura 3. 38 - Evolução das concentrações médias e desvios-padrão de sulfureto de hidrogênio, monóxido de carbono e hidrogênio no biogás produzido no Ensaio A.122.55

Quanto ao volume médio acumulado de biogás (Tabela 3.10), verificou-se que com o aumento do tempo de autoclavagem a que o resíduo de casca de batata foi submetido, houve um aumento do volume médio acumulado de biogás produzido, à exceção do Ensaio A.122.20 onde a produção de biogás foi inferior à produção no Ensaio A.trit. No Ensaio A.122.35 observou-se um aumento de 13,9% e no Ensaio A.122.55 um aumento de 21,8% em relação ao Ensaio A.trit.

No caso do volume médio acumulado de metano (Tabela 3.10), não se observou uma relação entre este parâmetro e o tempo de autoclavagem a que o resíduo foi submetido, tendo-se verificado, comparativamente ao Ensaio A.trit, uma redução do volume de metano no Ensaio A.122.20 (-14,9%), um aumento no Ensaio A.122.35 (+5,5%) e uma ligeira diminuição no Ensaio A.122.55 (-0,1%).

Comparativamente à bibliografia consultada, verifica-se que os resultados obtidos no presente trabalho não foram tão favoráveis quanto alguns que se encontram publicados. Contudo, há que registar previamente dois aspetos: as temperaturas utilizadas por diversos autores foram superiores à que foi utilizada no presente trabalho (122°C) e os substratos orgânicos também foram diferentes. De qualquer modo, vejam-se alguns resultados existentes na bibliografia. Tanaka *et al.* (1997), por exemplo, ao submeterem lamas ativadas a um pré-tratamento térmico a 180°C, durante 60 minutos, conseguiram aumentar a produção de metano em 80% comparativamente ao ensaio sem pré-tratamento.

Zheng *et al.* (1998) estudaram também o efeito de um pré-tratamento térmico em lamas de ETAR, submetendo-as a um aquecimento de 220°C, durante 30 segundos. Estes autores conseguiram obter um aumento de produção de biogás na ordem dos 80%. Nos dois primeiros dias da DA, a produção de biogás aumentou em 200%.

Os resultados de variação do volume acumulado de biogás e do volume acumulado de metano obtidos no presente trabalho aproximam-se mais dos resultados de Kim *et al.* (2003) e Bougrier *et al.* (2007). Kim *et al.* (2003) submeteram lamas ativadas de ETAR a um tratamento térmico a

121°C, durante 30 minutos. Estes autores conseguiram obter um aumento de produção de biogás de 32%. Bougrier *et al.* (2007) estudaram também o efeito de um pré-tratamento térmico em lamas de ETAR, tendo submetido este resíduo a 190°C, durante 15 minutos. Obtiveram um aumento da produção de biogás de 25%.

Tabela 3. 10 – Volume acumulado médio e desvios-padrão de biogás, volume acumulado médio e desvios-padrão de metano e suas variações em relação ao ensaio A.trit

Ensaio	Volume médio acumulado de biogás (cm ³)	Variação (%)	Volume médio acumulado de metano (cm ³)	Variação (%)
A.trit	4294±698	0,0	2998±489	0,0
A.122.20	4151±628	-3,3	2552±308	-14,9
A.122.35	4892±573	+13,9	3164±554	+5,5
A.122.55	5229±500	+21,8	2994±325	-0,1

Embora não se tivesse verificado uma variação acentuada dos volumes acumulados de biogás e metano relativamente ao ensaio de controlo (A.trit), no Ensaio A.122.20 e no Ensaio A.122.55 registou-se uma elevada produção média diária de metano (Tabela 3.11). Assim apesar do volume acumulado de metano não ter sofrido grandes variações nos ensaios A.122.20 e A.122.55, verificou-se que estes ensaios tiveram cerca de metade da duração do ensaio de controlo.

Tabela 3. 11 - Duração média e desvios-padrão dos ensaios, produção média diária e desvios-padrão de metano e sua variação relativamente ao Ensaio A.trit

Ensaio	Tempo de ensaio (dias)	Produção média diária de metano (cm ³ .dia ⁻¹)	Variação (%)
A.trit	13,5±0,6	221±31	
A.122.20	6,4±0,6	406±107	+83,5
A.122.35	13,5±0,5	234±39	+5,6
A.122.55	7,0±0,4	428±60	+93,6

3.2.1.8. Cargas, Eficiências de Remoção e Rendimentos de Produção

Na Tabela 3.12 apresentam-se as cargas médias de CQO total, CQO solúvel e SV que foram aplicadas em cada um dos ensaios, bem como as suas variações em relação ao ensaio de controlo (A.trit).

Tabela 3. 12 - Cargas médias e desvios-padrão de CQO total, CQO solúvel e sólidos voláteis, introduzidas no digestor, nos quatro ensaios e sua variação relativamente ao Ensaio A.trit

Ensaio	Parâmetro	Carga (g.L ⁻¹ reactor.dia ⁻¹)	Varição (%)
A.trit	CQO total	0,62±0,06	0,0
	CQO solúvel	0,20±0	0,0
	Sólidos voláteis	0,35±0	0,0
A.122.20	CQO total	0,74±0	+19,4
	CQO solúvel	0,32±0	+57,6
	Sólidos voláteis	0,53±0,03	+51,5
A.122.35	CQO total	0,55±0	-11,9
	CQO solúvel	0,23±0,07	+12,8
	Sólidos voláteis	0,35±0	+0,3
A.122.55	CQO total	1,22±0,02	+95,9
	CQO solúvel	0,39±0,01	+94,6
	Sólidos voláteis	0,65±0,01	+87,1

Tendo como referência o ensaio A.trit, verificou-se que à medida que aumentou o tempo de autoclavagem a que o resíduo foi submetido, aumentou também a carga da CQO solúvel. Tal como é descrito na bibliografia consultada (Zheng *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2003; Bougrier *et al.*, 2007), estes resultados mostram que à medida que o tempo de autoclavagem aumenta, uma maior quantidade de matéria orgânica é solubilizada e assim uma maior quantidade de matéria orgânica fica disponível para ser degradada.

A Tabela 3.13 apresenta o rendimento de produção médio de biogás e de metano relativamente à CQO total, CQO solúvel e SV removidos, nos quatro ensaios e suas variações em relação ao Ensaio A.trit.

Verificou-se um aumento do rendimento de produção médio de biogás e de metano relativamente aos SV removidos em todos os ensaios com pré-tratamento térmico. Este aumento foi maior no Ensaio A.122.35, onde se obteve um aumento do rendimento de produção de biogás e metano relativamente aos SV removidos, de 55,8% no caso do biogás e 50,9% no caso do metano.

Em relação ao rendimento de produção médio de biogás e de metano relativamente à CQO total removida verificou-se um resultado semelhante, tendo o maior aumento sido verificado no Ensaio A.122.35, onde se obteve um aumento do rendimento de produção de biogás e metano relativamente à CQO total removida, de 37,3% no caso do biogás e 33% no caso do metano.

No entanto o rendimento de produção médio de metano relativamente à CQO total removida diminuiu 12,1% no Ensaio A.122.55.

Relativamente ao rendimento de produção médio de biogás e de metano relativamente à CQO solúvel removida, verificou-se um aumento de 26,6% no caso do biogás e de 2,5% no caso do metano, no Ensaio A.122.55. Nos restantes ensaios verificaram-se ligeiras diminuições nestes rendimentos.

Os resultados obtidos são superiores aos resultados obtidos na bibliografia consultada (Tabela 3.14), tendo Fang *et al.*, 2011, obtido um rendimento de produção de CH₄ de 240 cm³.g⁻¹ SV removidos. Parawira *et al.*, 2004, obtiveram 320 cm³ CH₄.g⁻¹ SV removidos, Kaparaju and Rintala, 2005, obtiveram um máximo de 330 cm³ CH₄.g⁻¹ SV removidos utilizando resíduo de casca de batata misturado com estrume de porco, Kryvoruchko *et al.*, 2009, obtiveram, utilizando resíduo de casca de batata, um máximo de 702 cm³ biogás.g⁻¹ SV removidos e 377 cm³ CH₄.g⁻¹ SV removidos. Zhu *et al.*, 2008, obtiveram um rendimento de produção de metano de 513 cm³.g⁻¹ SV removidos.

Tabela 3. 13 - Rendimento da produção médio de biogás e metano, relativamente ao CQO total, CQO solúvel e sólidos voláteis removidos, nos quatro ensaios e suas variações em relação ao Ensaio A.trit

Ensaio	Parâmetro	Rendimento de produção biogás (cm ³ .g ⁻¹ removido)	Variação (%)	Rendimento de produção CH ₄ (cm ³ .g ⁻¹ removido)	Variação (%)
A.trit	CQO total	385±147	0,0	269±103	0,0
	CQO solúvel	717±0	0,0	501±0	0,0
	Sólidos voláteis	543±0	0,0	379±0	0,0
A.122.20	CQO total	527±0	+36,9	334±0	+24,2
	CQO solúvel	719±0	+0,2	455±0	-9,1
	Sólidos voláteis	794±122	+46,2	503±77	+32,7
A.122.35	CQO total	528±0	+37,3	357±0	+33,0
	CQO solúvel	670±212	-6,7	443±159	-11,5
	Sólidos voláteis	845±75	+55,8	571±51	+50,9
A.122.55	CQO total	418±75	+8,5	236±42	-12,1
	CQO solúvel	908±0	+26,6	514±0	+2,5
	Sólidos voláteis	837±6	+54,3	479±4	+26,5

Tabela 3. 14 – Comparação dos melhores resultados para os rendimentos de produção de biogás e metano relativamente aos SV removidos com alguns dados existentes na bibliografia

Autores	Resíduo utilizado	Parâmetro	Rendimentos
Carapinha (2012)	Casca de Batata	Rendimento de produção biogás	845±75 cm ³ .g ⁻¹ SV removidos
		Rendimento de produção CH ₄	571±51 cm ³ .g ⁻¹ SV removidos
Fang et al. (2011)	Polpa de batata	Rendimento de produção CH ₄	240 cm ³ .g ⁻¹ SV removidos
Parawira et al. (2004)	Polpa de batata	Rendimento de produção CH ₄	320 cm ³ .g ⁻¹ SV removidos
Kaparaju and Rintala (2005)	Casca de batata	Rendimento de produção CH ₄	330 cm ³ .g ⁻¹ SV removidos
Kryvoruchko et al. (2009)	Casca de batata	Rendimento de produção biogás	702 cm ³ .g ⁻¹ SV removidos
		Rendimento de produção CH ₄	377 cm ³ .g ⁻¹ SV removidos
Zhu et al. (2008)	Batata inteira triturada e homogeneizada	Rendimento de produção CH ₄	513 c cm ³ .g ⁻¹ SV removidos

Na bibliografia consultada, é unânime que a utilização de pré-tratamentos térmicos permite solubilizar mais substrato, o que aumenta a quantidade de matéria orgânica acessível aos microrganismos para ser degradada. Este fato vai de encontro aos resultados obtidos, como é o caso do aumento da carga de CQO solúvel e de SV introduzidas no digestor, nos ensaios com pré-tratamento térmico.

Verifica-se, de um modo geral, que quanto maior o tempo de autoclavagem a que o resíduo é submetido, maior será a quantidade de biogás produzido e mais rapidamente este será produzido. O que vai ao encontro dos resultados consultados na bibliografia, nos quais se verifica que com a utilização de pré-tratamentos térmicos permite uma maior produção de biogás e menores tempos de retenção hidráulicos (Tanaka *et al.*, 1997; Zheng *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2003; Bougrier *et al.*, 2007; Climent *et al.*, 2007; Appels *et al.*, 2008; Carlsson *et al.*, 2012).

4. CONCLUSÕES

A caracterização do resíduo de casca de batata permitiu concluir que este era constituído maioritariamente por água, tendo um teor de humidade de 93,3% (m/m bh), sendo os restantes 6,7% (m/m bh) constituídos por sólidos voláteis (6% m/m bh) e sólidos fixos (0,7% m/m bh). Assim, após a realização de todos os ensaios, verificou-se um afluente com as seguintes características: 26,8 g.L⁻¹ de ST, 23,8 g.L⁻¹ de SV, 2,9 g.L⁻¹ de SF, 37,7 g O₂.L⁻¹ de CQO, 13,6 g.L⁻¹ de Carbono, 133 mg N.L⁻¹ de Azoto Kjeldahl, 116,6 µg P.L⁻¹ de Fósforo total e 1,8 mg O₂.L⁻¹ de CBO₅.

No que diz respeito à biodegradabilidade do resíduo, verificou-se que o resíduo de casca e batata é dificilmente biodegradável, através da razão CBO₅/CQO onde se determinou um valor muito baixo. No entanto verificou-se que nos ensaios com utilização de pré-tratamentos térmicos o valor da razão CBO₅/CQO aumentou. Assim concluiu-se que a utilização de pré-tratamentos térmicos torna o resíduo de casca de batata mais facilmente biodegradável por parte dos microrganismos responsáveis pela DA.

Relativamente à eficiência de remoção de SV, de CQO total e de CQO solúvel, no Ensaio A.trit verificou-se uma remoção de 55% dos SV, de 50% da CQO total e de 88% da CQO solúvel. Nos ensaios com pré-tratamento térmicos, não se verificaram grandes variações relativamente à eficiência de remoção destes parâmetros no ensaio de controlo, pelo que se concluiu que a utilização de pré-tratamentos térmicos não melhorou o processo de DA ao nível da remoção de matéria orgânica.

Quanto ao volume acumulado de biogás, produziu-se em média 4294,2 cm³ no Ensaio A.trit, tendo-se verificado que à medida que o tempo de autoclavagem no pré-tratamento aumenta, aumenta também o volume acumulado de biogás produzido. Assim, no Ensaio a.122.55 verificou-se o maior aumento de volume acumulado de biogás, tendo este aumento atingido os 21,8%. No entanto, nos ensaios com a utilização de pré-tratamentos térmicos não se verificou a mesma tendência de aumento do volume acumulado de metano.

Apesar de não se ter verificado um aumento do volume acumulado de metano, com a utilização de pré-tratamentos térmicos, verificou-se que a produção média diária de metano aumentou bastante relativamente ao ensaio de controlo. No Ensaio A.122.55 verificou-se o maior aumento de produção média diária de metano, 93,6%. Assim concluiu-se que a utilização de pré-tratamentos térmicos na DA de resíduo de casca de batata permite que se produza a mesma quantidade de metano utilizando cerca de metade do tempo de ensaio.

No caso do cálculo das cargas de CQO total, CQO solúvel e sólidos voláteis introduzidos no digestor, verificou-se um aumento da carga de CQO solúvel e de sólidos voláteis em todos os ensaios com pré-tratamento térmico, tendo a carga de CQO total aumentado apenas e nos ensaios A.122.20 e A.122.55, tendo diminuído no Ensaio A.122.35. Assim, dado o aumento da carga de CQO solúvel verificado em todos os ensaios com pré-tratamento térmico, em especial

no Ensaio A.122.55, onde se verificou um aumento de 94,6% da carga, concluiu-se que os pré-tratamentos térmicos solubilizam uma maior quantidade de matéria orgânica, tornando-a mais facilmente biodegradável por parte dos microrganismos responsáveis pela DA.

Quanto aos rendimentos de produção de biogás e metano relativamente aos SV removidos, verificou-se um aumento em todos os ensaios com pré-tratamento térmico em relação ao ensaio de controlo. No Ensaio A.122.35 verificou-se um rendimento de produção de biogás de $845 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ SV removidos e um rendimento de produção de metano de $571 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ SV removidos, sendo este o maior aumento nos ensaios com pré-tratamento térmico. Este aumento foi de 55,8% para o rendimento de produção de biogás e 50,9% para o rendimento de produção de metano.

Quanto aos rendimentos de produção de biogás e metano relativamente à CQO total removida, verificou-se o maior aumento de rendimento de produção de biogás e metano no Ensaio A.122.35. O rendimento de produção de biogás, neste ensaio aumentou 37,3% e o rendimento de produção de metano aumentou 33% em relação ao ensaio de controlo.

No caso dos rendimentos de produção de biogás e metano relativamente à CQO solúvel removida, verificou-se o maior aumento de rendimento de produção de biogás e metano no Ensaio A.122.55, tendo estes rendimentos diminuído nos restantes ensaios com pré-tratamento térmico. O rendimento de produção de biogás, no Ensaio A.122.55, aumentou 26,6% e o rendimento de produção de metano aumentou 2,5% em relação ao ensaio de controlo.

O pré-tratamento térmico, ao solubilizar uma maior quantidade de resíduo, permite que os microrganismos tenham um acesso mais facilitado à matéria orgânica, sendo assim possível produzir mais biogás em menos tempo, permitindo tempos de retenção hidráulicos menores.

Concluiu-se assim que o Ensaio A.122.55 foi o ensaio que apresentou melhores resultados relativamente ao ensaio de controlo (A.trit), tendo registado o maior volume de biogás acumulado, a maior produção média diária de metano, a maior solubilização de matéria orgânica e aumentos nos rendimentos de produção de biogás e metano relativamente aos SV, e CQO solúvel removidos.

5. TRABALHO FUTURO

A realização da presente dissertação permitiu compreender a influência que diferentes tempos de autoclavagem, durante o pré-tratamento do resíduo de casca de batata, tiveram na produção de biogás por digestão anaeróbia. Ao longo da presente dissertação surgiram ideias que poderão ser realizadas no futuro e assim completar o presente trabalho e obter melhores resultados na produção de biogás por digestão anaeróbia de resíduos de casca de batata. De seguida descrevem-se os estudos que poderão vir a ser realizados no futuro:

- Uma vez que já é conhecida a influência do tempo de autoclavagem na produção de biogás, sugere-se o estudo da influência de diferentes temperaturas e tempos de autoclavagem na produção de biogás, de modo a produzir-se a maior quantidade de biogás possível utilizando a menor quantidade de energia possível;
- De modo a aproximar os resultados da produção de biogás por digestão anaeróbia utilizando resíduos de casca de batata, de uma instalação real, propõe-se o estudo de ensaios de digestão anaeróbia de resíduo de casca de batata em contínuo;
- Com o objetivo de potenciar a produção de biogás e a redução da energia dispendida no pré-tratamento, sugere-se a realização de ensaio utilizando pré-tratamentos termoquímicos, com autoclavagem e adição de ácido ao resíduo;
- Será útil a utilização de resíduo de casca de batata juntamente com outro resíduo facilmente biodegradável proveniente de outra indústria alimentar, de modo a potenciar a produção de biogás;
- Com o objetivo de aproximar o estudo de uma escala real para que possa vir a ser utilizado na indústria, sugere-se o estudo de ensaios a uma escala maior.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agdag, O. and Sponza, D., 2005. *Effect of alkalinity on the performance of a simulated landfill bioreactor digesting organic solid wastes*. *Chemosphere*, **59**, 871 – 879.
- Ahring, B., 2003. *Perspectives for anaerobic digestion*. *Advances in biochemical engineering / biotechnology*, **81**, 1 - 30.
- Alves, M. e Mota, M. (2007) *Reactores para tratamento anaeróbio*. in *Reactores Biológicos - Fundamentos e Aplicações*, Fonseca, M. e Teixeira, J. (ed.), Lidel, Lisboa, pp. 373-393.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreève, J. and Dewil, R., 2008. *Principles and potencial of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*. *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**, 755 - 781.
- Baier, U. and Schmidheiny, P., 1997. *Enhanced anaerobic degradation of mechanically disintegrated sludge*. *Water Science Technology*, **37**, 137 – 143.
- Baños, R., Manzano-Agugliaro, F., Montoya, F.G., Gil, C., Alcayde, A. and Gomez, J., 2011. *Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 1753 – 1766.
- Bolzonella, D., Pavan, P., Battistoni, P. and Cecchi, F., 2005. *Mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge: influence of the solid retention time in the wastewater treatment process*. *Process Biochemistry*, **40**, 1453 – 1460.
- Bougrier, C., Degenes, J. and Carrère, H., 2007. *Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge*. *Biochemical Engineering Journal*, **34**, 20 – 27.
- Carlsson, M., Lagerkvist, A. and Morgan-Sagastume, F., 2012. *The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review*. *Waste Management*, **32**, 1634 - 1650.
- Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D.J., Delgenès, J.P., Steyer, J.P. and Ferrer, I., 2010. *Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review*. *Journal of Hazardous Materials*, **183**, 1 - 15.
- Chen, Y., Cheng, J. and Creamer, K., 2008. *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*. *Bioresource Technology*, **99**, 4044 – 4064.
- Choi, H., Hwang, K. and Shin, E., 1997. *Effects on anaerobic digestion of waste activated sludge pre-treatment*. *Water Science Technology*, **35**, 207 – 211.
- Climent, M., Ferrer, I., Baeza, M., Artola, A., Vázquez, F. and Font, X., 2007. *Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions*. *Chemical Engineering Journal*, **133**, 335 - 342.

Combs, S. and Nathan, M., 1998. *Recommended Chemical Soil Test Procedures for the North Central Region*. NCR Publication No. 221. Missouri Agricultural Experiment Station, Columbia, MO, USA.

de la Rubia, M. A., Perez, M., Romero, L.I. and Sales, D., 2006. *Effect of solids retention time (SRT) on pilot scale anaerobic thermophilic sludge digestion*. *Process Biochemistry*, **41**, 79 – 86.

Deublin, D. and Steinhauser, A.(ed.), 2008. *Biogas from waste and renewable resources: An introduction*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

El-Mashad, H., Zeeman, G., van Loon, W., Bot, G. and Lettinga, G., 2004. *Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure*. *Bioresource Technology*, **95**, 191 – 201.

Epifâneo, L., 2009. *Material de ensino da disciplina de Tratamento de Águas Residuais*. Licenciatura em Engenharia do Ambiente, EST-IPS, Setúbal.

Espinoza-Escalante, F., Pelayo-Ortíz, C., Navarro-Corona, J., González-García, Y., Bories, A. and Gutiérrez-Pulido, H., 2009. *Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of Agave tequilana Weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane*. *Biomass and Bioenergy*, **33**, 14 – 20.

Fang, C., Boe, B. and Angelidaki, I., 2011. *Biogas production from potato-juice, a by-product from potato-starch processing, in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and expanded granular sludge bed (EGSB) reactors*. *Bioresource Technology*, **102**, 5734 – 5741.

Fricke, K., Santen, H., Wallmann, R., Hüttner, A. and Dichtl, N., 2007. *Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW*. *Waste Management*, **27**, 30 - 43.

Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T. and Oleskowicz-Popiel, P., 2009. *The future of anaerobic digestion and biogas utilization*. *Bioresource Technology*, **100**, 5478 – 5484.

Jäger-Waldau, A., Szabó, M., Scarlat, N. and Monforti-Ferrario, F., 2011. *Renewable electricity in Europe*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 3703 – 3716.

Jingura, R. and Matengaifa, R., 2009. *Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**, 1116 – 1120.

Jun, D., Yong-sheng, Z., Mei, H. and Wei-hong, Z., 2009. *Influence of alkalinity on the stabilization of municipal solid waste in anaerobic simulated bioreactor*. *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 717 – 722.

Kang, D., Kim, T., Hur, K. and Park, J., 2012. *The effect of firing biogas on the performance and operating characteristics of simple and recuperative cycle gas turbine combined heat and power systems*. *Applied Energy*, **93**, 215 – 228.

- Kaparaju, P. and Jukka Rintala, J., 2005. *Anaerobic co-digestion of potato tuber and its industrial by-products with pig manure. Resources, Conservation and Recycling*, **43**, 175 – 188.
- Kim, J., Park, C., Kim, T., Lee, M., Kim, S., Kim, S., et al., 2003. *Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. Journal of Bioscience Bioengineering*, **95**, 271 – 275.
- Komemoto, K., Lim, Y.G., Nagao, N., Onoue, Y., Niwa, C. and Toda, T., 2009. *Effect of temperature on VFA's and biogas production in anaerobic solubilization of food waste. Waste Management*, **29**, 2950 – 2955.
- Kopp, J., Muller, J., Dichtl, N. and Schwedes, J., 1997. *Anaerobic digestion and dewatering characteristics of mechanically disintegrated excess sludge. Water Science Technology*, **36**, 129 – 136.
- Kryvoruchko, V., Machmüller, A., Bodiroza, V., Amon, B. and Amon, T., 2009. *Anaerobic digestion of by-products of sugar beet and starch potato processing. Biomass and Bioenergy*, **33**, 620 - 627.
- Lapa, N., 2010. *Material de ensino da disciplina de Bioenergia. Mestrado em Energias Renováveis – Conversão e Utilização Sustentáveis*, FCT-UNL, Lisboa.
- Lee, I., Parameswaran, P. and Rittmann, B., 2011. *Effects of solids retention time on methanogenesis in anaerobic digestion of thickened mixed sludge. Bioresource Technology*, **102**, 10266 – 10272.
- Liu, C., Yuan, X., Zeng, G., Li, W. and Li, J., 2008. *Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. Bioresource Technology*, **99**, 882 – 888.
- Molino, A., Nanna, F., Ding, Y., Bikson, B. and Braccio, G., 2012. *Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste. Fuel*, **103**, 1003-1009.
- Montusiewicz, A., Lebiocka, M., Rozej, A., Zacharska, E. and Pawlowski, L., 2010. *Freezing/thawing effects on anaerobic digestion of mixed sewage sludge. Bioresource Technology*, **101**, 3466 – 3473.
- Nah, I., Kang, Y., Hwang, K. and Song, W., 2000. *Mechanical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. Water Research*, **34**, 2362 – 2368.
- Nges, I. and Liu, J., 2010. *Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions. Renewable Energy*, **35**, 2200 – 2206.
- Parawira, W., Murto, M., Zvauya, R. and Mattiasson, B., 2004. *Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. Renewable Energy*, **29**, 1811 – 823.

- Schievano, A., D'Imporzano, G., Salati, S. and Adani, F., 2011. *On-field study of anaerobic digestion full-scale plants (Part I): An on-field methodology to determine mass, carbon and nutrients balance. Bioresource Technology*, **102**, 7737 – 7744.
- Strong, P.J. and Gapes, D.J., 2012. *Thermal and thermo-chemical pre-treatment of four waste residues and the effect on acetic acid production and methane synthesis. Waste Management*, **32**, 1669 – 1677.
- Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K. and Bildan, M., 1997. *Effects of thermochemical pre-treatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. Water Science and Technology*, **35**, 209 – 215.
- Wang, Q., Kuninobu, M., Kamimoto, K., Ogawa, H. and Kato, Y., 1999a. *Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pre-treatment. Bioresource Technology*, **68**, 309 – 313.
- Wang, Q., Kuninobu, M., Ogawa, H.I. and Kato, Y., 1999b. *Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. Biomass and Bioenergy*, **16**, 407 – 416.
- Ward, A., Hobbs, P., Holliman, P. and Jones, D., 2008. *Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. Bioresource Technology*, **99**, 7928 – 7940.
- Xu G., Chen S., Shi J., Wang S. and Zhu G., 2010. *Combination treatment of ultrasound and ozone for improving solubilization and anaerobic biodegradability of waste activated sludge. Journal of Hazardous Materials*, **180**, 340–346.
- Zheng, J., Graff, R., Fillos, J. and Rinard I., 1998. *Incorporation of rapid thermal conditioning into a wastewater treatment plant. Fuel Processing Technology*, **56**, 183 – 200.
- Zhu, H., Stadnyk, A., Béland, M. and Seto, P., 2008. *Co-production of hydrogen and methane from potato waste using a two-stage anaerobic digestion process. Bioresource Technology*, **99**, 5078 – 5084.