



Ana Isabel Castro Pereira

Licenciada em Engenharia Agronómica

Co-digestão anaeróbia de resíduos verdes e lamas de ETAR para produção de biogás

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

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

Juri:

Presidente: Professora Doutora Benilde Mendes
Arguente: Professora Doutora Ana Luisa Fernando
Vogal: Professor Doutor Nuno Lapa



Setembro de 2013

Co-digestão Anaeróbia de Resíduos Verdes e Lamas de ETAR para produção de biogás

Copyright ©

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 em formato 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 objectivos educacionais, ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Ana Isabel Castro Pereira

AGRADECIMENTOS

Terminado o meu percurso no Mestrado de Energia e Bioenergia com a conclusão desta dissertação, quero agradecer a todos os que contribuíram para a sua realização.

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, meu orientador de dissertação de mestrado, pela oportunidade, disponibilidade e rigor. Por tudo o que me possibilitou aprender com o seu conhecimento e pelo tempo, que sempre me dedicou ao longo deste trabalho e mestrado, com enorme paciência, disponibilidade e proximidade.

À Professora Doutora Benilde Mendes, coordenadora do DCTB da FCT-UNL, pela forma como conduziu este mestrado estando sempre disponível para ouvir. Pela oportunidade de realizar esta dissertação no DCTB e pelas condições que proporcionou. Agradeço profundamente as palavras de incentivo, todas as conversas e partilhas, e principalmente todo o apoio e carinho.

Ao Professor Doutor João Morais, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho, pela frequente procura de soluções e gosto em partilhar os seus vastos conhecimentos.

À SIMARSUL, pela colaboração e disponibilização dos meios necessários para a recolha das amostras de lamas e pelas informações fornecidas.

À A.P.P.A.C.D.M, minha entidade empregadora, pela oportunidade de realização deste mestrado e compreensão das ausências, principalmente à Ana Silvestre e Luis Besugo, que com elas ficavam mais sobrecarregados.

Ao Mestre Rui Barbosa, Bolseiro de Investigação da FCT-UNL, pela boa disposição, preocupação e palavras sempre amigas e confiantes.

À minha amiga Sara Boléo, pelo apoio de todas as horas, disponibilidade, confiança, carinho e por nunca me deixar “baixar os braços”.

Aos restantes colegas de mestrado, por todos os momentos de cumplicidade, entre-ajuda e amizade que tornaram este caminho muito mais fácil e agradável de percorrer.

À família Ligeiro Andrade, pelas horas de concentração e trabalho que me proporcionaram com a vossa genuína amizade e extrema bondade.

Às minhas excepcionais irmãs, cunhados e queridos sobrinhos pela energia, tempo, carinho e por acreditarem sempre em mim. Em especial ao sobrinho Miguel pela inestimável ajuda no “toque final” desta dissertação.

Ao meu companheiro João e ao meu querido filho Gil agradeço-vos do fundo do coração por estarem sempre comigo em todas as etapas, mesmo nos muitos momentos em que vos privei da minha companhia.

Aos meus pais, maravilhosos exemplos de vida...TUDO!

RESUMO

O objectivo da presente dissertação foi o de se avaliar a valorização orgânica de resíduos verdes (RV) através da co-digestão anaeróbia com lamas de ETAR. Estudou-se ainda o efeito na composição do biogás da aplicação de pré-tratamentos físicos e térmicos aos RV.

Realizaram-se três ensaios de digestão anaeróbia (DA) em fluxo descontínuo, onde se colocaram a digerir nove misturas com diferentes proporções de RV e lamas, a uma temperatura de $37\pm 1^\circ\text{C}$ (regime mesófilo).

Os RV de algumas misturas foram ainda sujeitos à aplicação de pré-tratamentos físicos (trituração) e térmicos, através de autoclavagem a uma pressão gauge de 1,2 atm (121,59 kPa), durante 5, 15 e 30 minutos.

Os digestores utilizados registavam automaticamente os valores de pressão no seu interior, em intervalos de uma hora, permitindo obter a variação dos valores de pressão nas 24 horas diárias, durante o período total de cerca de quinze dias em que decorreu cada ensaio.

Os resultados obtidos neste estudo sugerem que a DA com sobrecarga orgânica não produz um biogás com teores de metano satisfatórios. As misturas com RV apresentaram tendência para a acidificação do meio, necessitando de correcção do pH inicial para a criação de condições favoráveis ao desenvolvimento da metanogénese.

A caracterização da composição do biogás produzido, realizada no final de cada ensaio, possibilitou demonstrar que as misturas onde se registaram os teores mais elevados de CH_4 , foram as misturas de lamas com RV triturados e autoclavados, a uma pressão gauge de 1,2 atm, durante 15 minutos (L/RV/T/A15), bem como as misturas de lamas com RV triturados e autoclavados, sob a mesma pressão, mas durante 30 minutos (L/RV/T/A30). Estas misturas apresentaram teores de CH_4 de 44% (v/v) e 46% (v/v), respectivamente. Concluiu-se ainda que a co-digestão destes resíduos potencia a obtenção de teores mais elevados de CH_4 , comparativamente à sua digestão isolada.

Palavras-chave: Co-digestão anaeróbia, Resíduos Verdes, Lamas de ETAR, Pré-tratamentos, Biogás, Metano.

ABSTRACT

The main aim of the present thesis was to study the organic valorization of green waste through their anaerobic co-digestion with sewage sludge. It was also studied the effect of applying physical and thermal pre-treatments to the green waste on the biogas composition.

Three anaerobic digestion (AD) assays were performed in batch conditions. Nine blends with different ratios of green wastes and sewage sludge were digested at a temperature of $37\pm 1^\circ\text{C}$ (mesophilic system).

The green wastes of some blends were still subjected to a physical pre-treatment (milling) and then to a thermal pre-treatment, through autoclaving at gauge pressure of 1.2 atm (121.59 kPa), for 5, 15 and 30 minutes.

The digesters used in the assays, automatically recorded the internal pressure values at intervals of one hour, allowing to obtain the variation of pressure 24 h during the whole period of about fifteen days for each test.

The results of this study suggest that AD with organic overload does not produce a biogas with a satisfactory content of methane. Mixtures with green wastes tended to acidify the blends, requiring correction of the initial pH value to promote favorable conditions for the development of methanogenesis.

The biogas composition obtained at the end of each test allowed to demonstrate that the mixtures with the highest content in CH_4 were those of sewage sludge with milled and autoclaved green wastes at a gauge pressure of 1.2 atm for 15 and 30 minutes. These mixtures showed levels of CH_4 of 44% (v/v) and 46% (v/v), respectively. It was also found that the co-digestion of these residues produced higher levels of CH_4 than their isolated digestion.

Keywords: Anaerobic co-digestion, Green Waste, Sewage Sludge, Pre-treatments, Biogas, Methane.

ÍNDICE

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Resíduos Verdes e Lamas de ETAR	3
1.1.1. Proveniência e Características dos Resíduos Verdes (RV)	5
1.1.2. Proveniência e Características das Lamas de ETAR	7
1.2. Digestão Anaeróbia (DA)	12
1.2.1. Etapas do Processo de DA	14
1.2.1.1. Hidrólise	16
1.2.1.2. Acidogénese	16
1.2.1.3. Acetogénese	17
1.2.1.4. Metanogénese	17
1.2.2. Alguns factores que afectam o processo da DA	18
1.2.2.1. Temperatura	19
1.2.2.2. pH	20
1.2.2.3. Razão C/N	22
1.2.3. Co-digestão anaeróbia de substratos orgânicos	22
1.2.4. Produtos da digestão anaeróbia	24
1.2.4.1. Fração líquida	25
1.2.4.2. Fração sólida	26
1.2.4.3. Fração gasosa – Biogás	27
1.3. Pré-tratamentos aplicados a resíduos destinados a digestão anaeróbia	32
1.3.1. Tratamentos físicos ou mecânicos	33
1.3.2. Tratamentos térmicos	34
1.3.3. Tratamentos químicos	34
1.4. Objectivos do presente trabalho	36
2. MATERIAL E MÉTODOS	37
2.1. Resíduos Verdes (RV) e Lamas de ETAR	37
2.1.1. Proveniência	37
2.1.2. Parâmetros de caracterização	39
2.1.2.1. Sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV)	39
2.1.2.2. Teor de Humidade	41
2.1.2.3. Carência Química de Oxigénio (CQO) (método modificado) e teor de Carbono Orgânico	41
2.1.2.4. Determinação do Azoto Kjeldahl	43
2.1.2.5. Determinação do Fósforo Total	44
2.2. Pré-tratamentos aplicados aos Resíduos Verdes (RV)	45

2.3. Ensaio de digestão e co-digestão anaeróbia.....	46
2.3.1. Misturas de resíduos.....	46
2.3.2. Preparação dos ensaios de digestão anaeróbia.....	48
2.3.3. Equipamento utilizado nos ensaios de digestão anaeróbia.....	50
2.4. Caracterização qualitativa do biogás produzido e equipamento utilizado.....	53
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.1. Características químicas das Lamas de ETAR e dos RV	55
3.2. Curvas de pressão do biogás nos digestores anaeróbios.....	60
3.3. Qualidade do biogás produzido nos digestores anaeróbios.....	66
3.4. Valores de pH iniciais, corrigidos e finais nos ensaios de digestão anaeróbia.....	71
4. CONCLUSÕES	73
5. TRABALHO FUTURO	75
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema de funcionamento de uma E.T.A.R (Dias, 2004)	9
Figura 1.2 - Diagrama do processo de DA para resíduos biodegradáveis (adaptado de William, 2006)	14
Figura 1.3 - Diagrama do processo de degradação de material orgânico através da DA (adaptado de Li, <i>et al.</i> , 2011).....	15
Figura 1.4 - Efeito do pH nas concentrações (%) dos ácidos acético e propanóico e nas percentagens de diversos ácidos voláteis (Pires, 2009).....	21
Figura 1-5 - Ciclo sustentável do biogás produzido através de DA (adaptado de Seadi <i>et al</i> , 2008)..	25
Figura 1.6 - Produção de energia primária de biogás nos países da União Europeia no final de 2011 com os respectivos contributos de cada fileira (em Ktep). (Biogas Barometer – Euroobserver Dezembro 2012).....	31
Figura 2.1 Resíduos verdes provenientes da actividade de manutenção de espaços verdes	38
Figura 2.2 - Lama recirculada proveniente de tanque em aerobiose.....	38
Figura 2.3 Recta de calibração do fósforo, com base nas massas de fósforo em padrões de 100 mL e nas absorvâncias respectivas	44
Figura 2.4 Digestores anaeróbios com as respectivas tampas de leitura da marca <i>OxiTop® Control</i> , modelo <i>OxiTop® - C</i> da <i>WTW</i> . (1. Recipiente de vidro; 2. Portas laterais com septo de borracha e tampa de plástico; 3. Tampa adaptadora do reservatório de NaOH e do sistema de medição da pressão; 4. Sistema de medição da pressão; 5. Mistura de resíduos no interior do digestor anaeróbio)	51
Figura 2.5 Controlador central da marca <i>OxiTop® Control</i> modelo <i>OxiTop® OC110</i> , da <i>WTW</i>	52
Figura 2.6 Sistema de digestão anaeróbia utilizado na presente dissertação, da marca <i>OxiTop® Control</i> , modelo <i>OxiTop® - C</i> , com placa indutora de agitação, da marca <i>OxiTop® IS 6-Var</i> da <i>WTW</i>	52
Figura 2.7 Sistema de caracterização qualitativa do biogás produzido nos ensaios de digestão anaeróbia utilizando um analisador de gás em linha, da marca <i>Gas Data</i> modelo GFM series	53
Figura 3.1 Variação da pressão nos digestores 1 e 2 do Ensaio 1 com a mistura RV/L em função do tempo.....	61
Figura 3.2 Variação da pressão nos digestores 3 e 4 do Ensaio 1 com a mistura RV/A5/L, em função do tempo.....	61
Figura 3.3 Variação da pressão nos digestores 5 e 6 do Ensaio 1 com a mistura RV/T/A5/L, em função do tempo.....	62
Figura 3.4 Variação da pressão nos digestores 1 e 2 do Ensaio 2 com os RV, em função do tempo.....	62
Figura 3.5 Variação da pressão nos digestores 3 e 4 do Ensaio 2 com L, em função do tempo.....	63
Figura 3.6 Variação da pressão nos digestores 5 e 6 do Ensaio 2 com a mistura RV/L, em função do tempo.....	63
Figura 3.7 Variação da pressão nos digestores 1 e 2 do Ensaio 3 com a mistura L/RV/T, em função do tempo.....	64
Figura 3.8 Variação da pressão nos digestores 3 e 4 do Ensaio 3 L/RV/T/A15, em função do tempo.....	64

Figura 3.9 Variação da pressão nos digestores 5 e 6 do Ensaio 3 com a mistura L/RV/T/A30, em função do tempo..... 65

INDICE DE QUADROS

Quadro 1.1 - Produção de energia primária a partir de resíduos urbanos renováveis na União Europeia em 2010 e 2011 (em ktep) (Euroserver, 2012).....	4
Quadro 1.2 Constituintes lenho-celulósicos de diferentes tipos de biomassa vegetal (adaptado de Abbasi and Abbasi, 2010)	6
Quadro 1.3 - Composição típica e propriedades da lama de ETAR (Smith <i>et al.</i> , 2009)	11
Quadro 1.4 - Composição do biogás (adaptado de Seadi <i>et al.</i> , 2008).....	28
Quadro 2.1 Designação das misturas utilizadas nos ensaios de digestão anaeróbia e respectivos pré-tratamentos aplicados	47
Quadro 2.2 Condições de realização do ensaio 1	48
Quadro 2.3 Condições de realização dos ensaios 2 e 3.....	48
Quadro 2.4 Valores de pH inicial e pH corrigido dos ensaios 2 e 3.....	49
Quadro 3.1 Caracterização química das amostras de lamas de ETAR e RV utilizadas no Ensaio 1 .	57
Quadro 3.2 Caracterização química das amostras de lamas de ETAR e RV utilizadas nos Ensaios 2 e 3.....	58
Quadro 3.3 Caracterização do biogás produzido nos digestores para as diferentes misturas utilizadas no Ensaio 1 (valores expressos em volume)	67
Quadro 3.4 Caracterização do biogás produzido nos digestores para as diferentes misturas utilizadas no Ensaio 2 (valores expressos em volume)	69
Quadro 3.5 Caracterização do biogás produzido nos digestores para as diferentes misturas utilizadas no Ensaio 3 (valores expressos em volume)	70
Quadro 3.6 Valores de pH inicial, corrigido e final dos substratos submetidos a DA, nos Ensaios 1, 2 e 3.....	71

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AGV- Ácidos Gordos Voláteis

bs- base seca

C/N- Razão Carbono Azoto

CQO- Carência Química de Oxigénio

DA- Digestão Anaeróbia

ETAR- Estação de Tratamento de Água Residual

GEE- Gases de Efeito Estufa

L- Lama

LEL- Lower Explosive Limit

N-Kjeldhal- Azoto Kjeldhal

PCI- Poder Calorífico Inferior

RSU- Resíduos Sólidos Urbanos

RV- Resíduos Verdes

RV/A5/L- Resíduos Verdes Autoclavados 5 minutos+Lamas

RV/L- Resíduos Verdes + Lamas

RV/T/A5/L- Resíduos Verdes Triturados Autoclavados 5 minutos+Lamas

RV/T/A15/L- Resíduos Verdes Triturados Autoclavados 15 minutos+Lamas

RV/T/A30/L- Resíduos Verdes Triturados Autoclavados 30 minutos+Lamas

RV/T/L- Resíduos Verdes Triturados +Lamas

SF- Sólidos Fixos

ST- Sólidos Totais

SSV- Sólidos Suspensos Voláteis

SV- Sólidos Voláteis

UE- União Europeia

1. INTRODUÇÃO

A energia desempenha um papel fundamental em todas as actividades humanas, tendo o desenvolvimento socio-económico, das últimas décadas, sido pautado por um forte crescimento do consumo energético, proveniente essencialmente de combustíveis fósseis.

O primeiro choque petrolífero, em 1973, em conjunto com o receio de uma possível finitude das fontes convencionais de energia (petróleo, carvão, gás natural) impuseram a necessidade de procurar formas alternativas de produção energética.

Aumentar a quantidade de energia proveniente de fontes renováveis representa parte de uma decisiva mudança para uma economia de baixo carbono, numa sociedade que se pretende que seja suportada por recursos energéticos de qualidade e diversificados. Pois como defendem Nielsen and Popiel, 2008 a diversidade energética possibilita maior estabilidade.

Têm sido vários os esforços feitos na última década, nomeadamente na Europa (com a implementação de diversas medidas que permitam atingir as metas estipuladas pela União Europeia (UE), relativamente à produção de energia proveniente de fontes renováveis, assim como para a diminuição das emissões de CO₂.) Entre elas salienta-se a redução, para 50%, das emissões de CO₂ eq. no sector da energia, em 2050, quando comparadas com os níveis de 2005 (AIE, 2012). A estas medidas acresce a meta, até 2020, de 20%, de energia proveniente de fontes renováveis no total de energia consumida na UE.

Na UE-27, a parte respeitante a energia de fontes renováveis, nos consumos brutos totais da energia final, aumentou de 8,1% em 2004, para 12,5%, em 2010. De salientar ainda que a electricidade produzida através de biocombustíveis líquidos e gasosos duplicou entre 2005 e 2010 (Eurostat, 2012).

A nível nacional a situação energética revela ainda um sub-aproveitamento das energias endógenas. Uma das fontes endógenas de extrema importância é a biomassa e o seu potencial energético. Esta representa aliás, a forma mais antiga de fornecer energia à humanidade. De facto, o seu uso como fonte alternativa à energia primária de origem fóssil, pode permitir uma melhoria da qualidade de vida, particularmente em países sem reservas daqueles combustíveis, como Portugal, através da diminuição da sua dependência económico-energética do exterior e da redução dos impactes negativos resultantes da queima de carvão, petróleo, gás natural ou derivados.

A biomassa torna-se assim, um recurso bastante desejável pois para além do referido anteriormente, possibilita a utilização de materiais produzidos localmente e substratos sustentáveis como resíduos agrícolas e resíduos sólidos urbanos (RSU), criando localmente benefícios económicos e ambientais.

A produção de RSU, nos quais se incluem os Resíduos Verdes (RV), acompanhou sempre o desenvolvimento humano, em função do crescimento populacional e dos meios de produção, seja na

agricultura, indústria ou serviços. Caracterizando-se como um fenómeno irreversível, a produção de resíduos, tem no crescimento populacional e no aumento do seu nível económico, os seus elementos principais, pois com estes vem o aumento das necessidades de maiores quantidades de bens de consumo e serviços. A componente económica tem-se caracterizado por todo o mundo, como sendo o principal factor determinante na produção *per capita* de resíduos, tendo influência directa na qualidade e quantidade dos resíduos produzidos diariamente.

Por estas razões, os RSU tornaram-se um problema ambiental trazido para inúmeras discussões e debates da actualidade, como consequência das diversas preocupações com o Ambiente e Saúde Pública.

Num estudo realizado em 23 países desenvolvidos estimou-se uma produção média de RSU de 0,77 kg.pessoa⁻¹.d⁻¹, estando a aumentar. Actualmente a produção mundial de RSU é de 2 mil milhões de toneladas por ano, estando previsto o seu aumento para 3 mil milhões de toneladas em 2025 (Khalid *et al.*, 2011).

De facto um dos principais problemas ambientais, das sociedades actuais, é o contínuo aumento da produção de resíduos orgânicos. Nestes, além dos RSU, incluem-se igualmente as lamas das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). As lamas de ETAR são definidas como um resíduo gerado no tratamento de águas residuais (Smith, 2009). O aumento da sua produção associado à expansão da população e indústria e as exigentes regulações quanto ao seu destino final, fazem deste um dos mais sérios desafios do tratamento de águas residuais.

São vários os métodos disponíveis para tratamento de resíduos orgânicos, mas a Digestão Anaeróbia (DA) surge como o mais promissor, pois esta tecnologia tem sido implementada com sucesso no tratamento de resíduos agrícolas, alimentares e de águas residuais. A DA pode ser descrita sumariamente como uma conversão microbiológica da matéria orgânica que gera uma mistura de gases - o biogás - composta, essencialmente, por metano e dióxido de carbono, que pode ser utilizada como combustível.

O biogás é um combustível gasoso com um elevado poder energético, que pode ser utilizado em equipamentos de conversão energética, como sejam os grupos motor-gerador para produção combinada de calor e de electricidade e as caldeiras para produção de água quente e/ou vapor.

A produção de biogás através da DA de estrumes de animais, assim como de uma vasta fileira de outros resíduos orgânicos, converte estes substratos em energia renovável e oferece ainda um fertilizante natural para a agricultura. Ao mesmo tempo a DA desvia de aterro a fracção orgânica dos resíduos, evitando a emissão de gases de efeito estufa, como o metano e dióxido de carbono, para a atmosfera e contribui para o aumento do tempo de vida dos aterros sanitários.

Em Portugal, grande parte dos RV e lamas de ETAR têm como destino final os aterros sanitários, contribuindo assim para a sobrecarga dos aterros, para a não valorização energética destes substratos orgânicos e para a perda destes materiais entendidos como recursos de carbono e outros nutrientes. Estas foram as principais razões para a escolha do tema da presente dissertação.

A biomassa, entendida como energia química armazenada pode mostrar a sua importância como elemento de uma política económica sustentável, pois a bioenergia - energia produzida a partir da biomassa, oferece um potencial considerável no suporte de um desenvolvimento estrutural e no reforço das áreas rurais.

1.1. Resíduos Verdes e Lamas de ETAR

Nas últimas décadas, o desenvolvimento das sociedades, a diversidade de actividades que se foram instalando no espaço urbano e o conseqüente aumento da população nas grandes cidades e sua periferia, conduziu a um significativo aumento na produção generalizada de resíduos.

Os resíduos sólidos urbanos são constituídos por uma parte biodegradável e não biodegradável, por alguns tipos de resíduos industriais e resíduos provenientes de ETAR, do processamento de resíduos recolhidos nas áreas urbanas, como restos de alimentos, papel, cartão, aparas de relva, podas de árvores, resíduos gerados em indústrias de alimentos em actividades agrícolas, como rações, adubos, restos de colheitas, entre outros.

A gestão dos resíduos tornou-se nas últimas décadas uma das maiores preocupações ambientais. A escassez de terra e a contaminação do ar e da água, a partir das emissões de biogás e lixiviados, respectivamente, fez com que a deposição em aterro, que inicialmente era o principal método/solução utilizado(a) na gestão de resíduos, deixasse de ser considerada à escala europeia, como uma opção de tratamento (Vaz, 2009).

A Dinamarca desde 1997, foi o primeiro país a banir a deposição em aterro de resíduos passíveis de serem incinerados. Desde aí, outros cinco países da UE- Alemanha, Suécia, Holanda, Bélgica, e desde 2011, a Itália - prepararam legislação para desviar de aterro este tipo de resíduos, tendo, segundo dados do Eurostat, conseguido reduzir para zero ou para níveis insignificantes, a deposição em aterro. No entanto, a deposição em aterro continua a ser a principal via de destino final, na vasta maioria dos restantes países da UE (Euroserver, 2012).

A reconversão em energia ocupa o quarto lugar na hierarquia do tratamento de resíduos, uma vez que a prevenção, reutilização e reciclagem são prioritários. Convém salientar, porém, que a incineração não é o único processo de reconversão dos resíduos orgânicos em energia. A recuperação da parte fermentável através de digestores anaeróbios, em unidades de tratamento de resíduos, com a conseqüente produção de biogás, contribui igualmente para a produção de energia

primária, cujos níveis aumentaram nos países da UE, de 2010 para 2011, conforme se pode observar no Quadro 1.1.

Os resíduos verdes e as lamas de ETAR são produtos originados na malha urbana como consequência da actividade humana. Alguns autores incluem também as lamas nos RSU, pois segundo a sua definição, estes caracterizam-se como resíduos produzidos em municípios. Os resíduos de parques e jardins, bem como os provenientes dos serviços de limpeza de ruas, são também incluídos nos RSU (Williams, 2006).

Quadro 1.1 - Produção de energia primária a partir de resíduos urbanos renováveis na União Europeia em 2010 e 2011 (em ktep) (Euroobserver, 2012)

País	2010	2011*
Alemanha	2 271,2	2 404,5
França	1 222,0	1 252,0
Holanda	817,0	894,1
Itália	778,4	740,4
Suécia	742,8	713,5
Reino Unido	557,6	645,1
Dinamarca	500,9	506,4
Bélgica	329,4	329,4
Espanha	215,5	174,0
Áustria	189,2	167,2
Finlândia	145,4	145,7
Portugal	95,9	98,5
Republica Checa	62,7	79,9
Hungria	53,2	36,0
Eslováquia	24,1	21,5
Luxemburgo	17,4	17,4
Irlanda	6,4	10,6
Polónia	3,0	6,2
Eslovénia	2,7	2,0
Letónia	2,0	1,9
União Europeia	8 037,0	8 246,3

*Estimativa

São vários os factores que podem influenciar a produção de RSU, entre eles destacam-se a área relativa à ocupação urbana, número de habitantes, variações sazonais, condições climáticas, hábitos das populações e nível socio-económico. A componente económica tem-se caracterizado em

todo o mundo como o principal factor determinante na produção *per capita* de resíduos, tendo influência directa na qualidade e quantidade produzida diariamente.

Perspectiva-se que a acumulação de resíduos orgânicos atinja níveis críticos, nos próximos anos, por todo o mundo. Estes resíduos têm de ser manipulados de forma sustentável para evitar o esgotamento de recursos naturais, minimizar os riscos para a saúde pública, reduzir a sua carga para o ambiente e manter o equilíbrio global do ecossistema.

1.1.1. Proveniência e Características dos Resíduos Verdes (RV)

Os espaços verdes revelam-se como elementos essenciais na definição da paisagem urbana, funcionando como amenidade ambiental no tecido urbano e como âncora estruturadora da urbanização difusa. Os espaços verdes urbanos, tanto públicos como privados, assumem assim uma crescente importância no planeamento urbano, procurando-se uma lógica de contínuo entre o tecido urbano e o espaço rural envolvente (Gonçalves, 2010).

Com a introdução da ecologia no planeamento urbano, os espaços verdes ganharam maior relevância, visto que, se verificou a sua importância directa na qualidade de vida urbana. No desempenho das suas funções os espaços verdes podem proporcionar inúmeros e importantes benefícios para a sociedade, conjugando as vertentes ambiental, social e económica.

Da sua manutenção e conservação advêm quantidades significativas de RV que não devem ser desprezados, pois apresentam um potencial não só para valorização orgânica, através da compostagem, mas também para valorização energética através de incineração ou produção de biogás resultante da DA.

Os RV são resíduos de composição vegetal que provêm da actividade de manutenção de espaços verdes, sejam eles jardins públicos, privados, parques, bosques ou similares, recolhidos selectivamente, ou não, através do sistema de recolha municipal e incluem, nomeadamente relva, aparas de poda de árvores e arbustos, infestantes, flores e folhas (Cordeiro, 2010).

Estes resíduos, por serem constituídos por uma diversa gama de materiais e pelo facto da produção de determinados materiais estar sujeita ao factor sazonalidade, são bastante heterogéneos produzindo amostras igualmente heterogéneas, o que dificulta a sua caracterização.

Pode-se afirmar, no entanto, que a biomassa vegetal é composta essencialmente por uma combinação de polímeros de celulose, hemicelulose, lenhina e compostos orgânicos, interligados numa matriz heterogénea. A combinação destes três polímeros é designada por lenhocelulose. A massa conjunta de celulose e hemicelulose no material vegetal varia consoante a espécie, mas representa tipicamente 50 a 75% do total de matéria seca, sendo a restante parte respeitante à lenhina (Sims and Taylor, 2008).

A celulose, como componente estrutural primária das plantas, localiza-se principalmente na parede celular secundária dos tecidos vegetais e faz parte da estrutura fibrosa organizada. É composta por uma cadeia linear de unidades de D-glucose e moléculas de água unidas por ligações específicas.

A hemicelulose é um material heterogéneo, que em contraste com a celulose contém unidades repetidas de vários monossacarídeos. É um polímero de pentoses (principalmente xilose e arabinose) combinado com três hexoses (glicose, manose e galactose) e ácidos urónicos (Sims and Taylor, 2008).

A lenhina, polímero aromático tridimensional amorfo, tem como funções conferir rigidez, impermeabilidade e resistência aos tecidos vegetais. É constituída por um conjunto de compostos fenólicos que representam a maior fracção não polissacárida dos materiais lenho-celulósicos (Abbasi and Abbasi, 2010). Estes compostos podem agir como inibidores da hidrólise e fermentação de açúcares, causando dificuldades nos processos de bio-conversão. A composição da lenhina e teores presentes são bastante variáveis dependendo da espécie vegetal em questão, Quadro 1.2.

Quadro 1.2 Constituintes lenho-celulósicos de diferentes tipos de biomassa vegetal (adaptado de Abbasi and Abbasi, 2010)

Resíduos Lenho-celulósicos	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lenhina (%)
Espiga de milho	35	45	15
Papel	0	85-99	0-15
Resíduos diversos	20	60	20
Sólidos de águas residuais primárias	-	8-15	24-29
Palha de cevada	24-29	31-34	14-15
Palha de trigo	26-32	29-35	16-21
Folhas	80-85	15-20	0
Casca de noz	25-30	25-30	30-40

Dos RV pode-se produzir uma quantidade substancial de energia, pois globalmente estão neles contidas várias toneladas de biomassa. No entanto, estes resíduos são muitas vezes subaproveitados do ponto de vista das suas potencialidades para valorização energética, em especial os RVU (resíduos verdes urbanos) representando uma enorme perda de recursos.

As políticas actuais da União Europeia, no que diz respeito à gestão de resíduos e de acordo com a Directiva Comunitária 2009/28/CE de 23 de Abril de 2009, apontam como primordial prioridade a redução dos fluxos a depositar em aterro, sendo preferível a reciclagem (através da recolha selectiva

e posterior tratamento/valorização). Assim, cada resíduo tem a sua própria gestão e encaminhamento para o destino adequado, de acordo com as suas características.

Segundo dados fornecidos pela Amarsul para o concelho de Almada e distrito de Setúbal, região de onde provêm os RV utilizados neste trabalho, durante o ano de 2010 foram recolhidos no concelho de Almada 4 314 toneladas de RV e na Península de Setúbal foram recolhidos 17 443 toneladas de RV. Uma vez que uma pequena fracção destes se destina a valorização orgânica, a restante maioria tem como destino final a deposição em aterro, contribuindo desta forma para a sobrecarga destas infraestruturas, além de outras implicações ambientais, como a libertação para a atmosfera de consideráveis quantidades de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), principais gases de efeito estufa com grandes responsabilidades no aquecimento global.

1.1.2. Proveniência e Características das Lamas de ETAR

As águas residuais domésticas são provenientes de residências ou serviços, dos aglomerados populacionais, e derivam de actividades domésticas, apresentando na sua composição substâncias poluentes provenientes do metabolismo humano.

De acordo com Metcalf & Eddy (2003) uma água residual urbana pode ser definida como sendo uma combinação de águas, incluindo a água de abastecimento, após utilização, água subterrânea e também águas pluviais, que transportam subprodutos orgânicos e inorgânicos provenientes de residências, estabelecimentos comerciais e industriais e de pavimentos urbanos.

Devido à sua elevada carga orgânica poluente, estas águas têm que ser devidamente tratadas e encaminhadas para locais de tratamento adequado, designados por Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Caso contrário, se estes efluentes forem lançados nos meios receptores naturais, antes do devido tratamento, provocariam graves problemas ambientais e de contaminação desses meios.

As lamas podem assim ser definidas como o resíduo sólido gerado nas ETAR de cidades e indústrias, o qual, após devidamente tratado e seco, é denominado biossólido e constitui o principal subproduto do processo de depuração das águas residuais.

As estações de tratamento de águas residuais convencionais utilizam métodos mecânicos e biológicos no tratamento das águas residuais. O processo de lamas activadas, processo através do qual foram produzidas as lamas utilizadas na presente dissertação, é geralmente o mais utilizado no tratamento biológico, mas daí resulta a produção de consideráveis quantidades de lamas para as quais tem que ser encontrado um destino final adequado.

Os principais tipos de lamas produzidas numa ETAR são as lamas primárias e secundárias. As lamas primárias são constituídas pelo material recolhido no tratamento primário de sedimentação efectuado

em decantadores. A sedimentação permite uma remoção de sólidos suspensos (SS) superior a 90% (Silveira, 2009).

As lamas secundárias, também designadas por biológicas, são constituídas pelas lamas geradas no tratamento biológico. Neste, a matéria orgânica do efluente resultante do tratamento primário é degradada por intermédio de microrganismos aeróbios, que se encontram em reactores biológicos sujeitos a arejamento. O efluente destes reactores biológicos contém uma quantidade elevada de biomassa que se desenvolve à custa da degradação de parte significativa do material orgânico e dos nutrientes presentes no afluente do reactor. Estes microrganismos são depois removidos por sedimentação num decantador secundário.

Além das lamas primárias e secundárias podem também ser produzidas lamas químicas, as quais resultam da adição de reagentes químicos às lamas primárias e secundárias, para a sua estabilização química. Os reagentes químicos podem também ser utilizados directamente no tratamento da água residual para facilitar a precipitação de substâncias de difícil remoção ou para melhorar a remoção dos sólidos suspensos (Smith *et al.*, 2009).

O princípio de funcionamento de um processo de lamas activadas que funcione em regime contínuo, consiste na mistura da água residual afluente ao reactor biológico (tanque de arejamento) com a lama biológica (lama activada) no interior do mesmo, denominando-se, o conteúdo do reactor, resultante desta mistura, por licor misto (Figura 1.1). Do tanque de arejamento, o licor misto segue para uma operação de decantação secundária, onde por acção da gravidade se separa a lama biológica da água residual tratada. Uma parte da lama biológica sedimentada é recirculada para o tanque de arejamento de forma a manter uma população microbiológica concentrada capaz de degradar os constituintes da água residual afluente. Como os microrganismos se vão multiplicando permanentemente no decorrer do processo de tratamento da água residual, a biomassa em excesso tem que ser removida do sistema, podendo esta purga de lamas ser feita a partir da lama sedimentada no decantador secundário, ou directamente a partir do tanque de arejamento.

Após o tratamento secundário, as águas residuais tratadas apresentam um nível reduzido de poluição por matéria orgânica, podendo, na maioria dos casos, ser descarregadas num meio receptor (Silveira, 2009).

Os teores de sólidos de lama primária, activada ou mista variam consideravelmente, dependendo da origem das lamas, das suas características, condições de operação e métodos de tratamento (Bancessi. 2009).

O tratamento das lamas deve traduzir-se pela obtenção de um produto com potencial de valorização, de um modo geral baseado em três processos, nomeadamente: espessamento, estabilização e desidratação (Barbosa, 2008).

O espessamento é a operação responsável pelo aumento da concentração de sólidos e a consequente diminuição do volume das lamas provenientes dos decantadores, removendo uma porção da fracção líquida das mesmas (Metcalf & Eddy, 2003).

O seu principal objectivo é proporcionar às lamas uma estrutura física que possibilite que os processos posteriores de tratamento, condicionamento, armazenamento, transporte e destino final, sejam efectuados com menores custos associados. Quanto menor for o volume de lamas, menor será a capacidade necessária de equipamento para o seu tratamento, a quantidade de reagentes para o seu condicionamento, a energia requerida para processos de digestão, os volumes de armazenamento e transporte, bem como a quantidade de combustível necessário à sua secagem térmica (Barbosa, 2008).

O espessamento é geralmente conseguido através de meios físicos, incluindo gravidade e sedimentação, flotação e centrifugação (Metcalf & Eddy, 2003).

As lamas são estabilizadas por via biológica, em condições aeróbias ou anaeróbias, ou por via química

A estabilização por via aeróbia realiza-se, fundamentalmente, através de arejamento prolongado, geralmente entre 2 a 7 semanas, com o intuito de criar condições favoráveis ao desenvolvimento e actuação de microrganismos aeróbios que decompõem a fracção facilmente biodegradável da matéria orgânica (Barbosa, 2008).

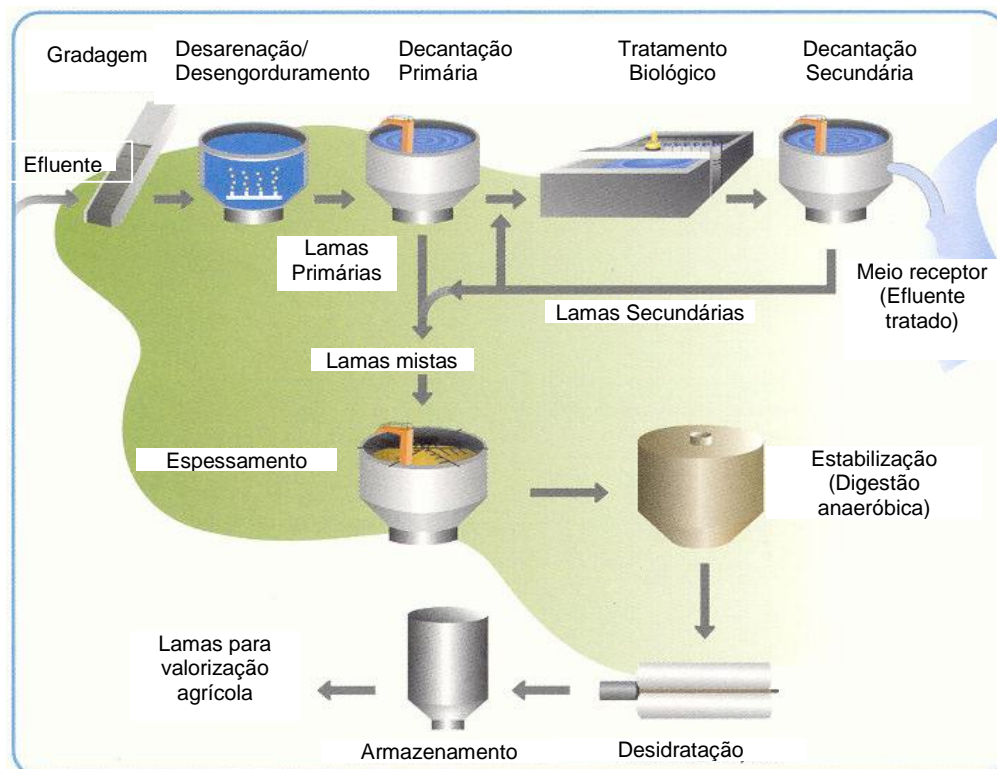


Figura 1.1 - Esquema de funcionamento de uma E.T.A.R (Dias, 2004)

Na estabilização por via anaeróbia, utilizada principalmente em estações de média e grandes dimensões, a decomposição da fracção facilmente biodegradável da matéria orgânica contida nas lamas realiza-se, em digestores, na ausência de oxigénio, onde são controlados diferentes factores físicos e químicos, no sentido de favorecer o desenvolvimento de microrganismos anaeróbios envolvidos no processo (Bancesi, 2008).

Do tratamento por estabilização química resulta a inactivação temporária dos microrganismos existentes nas lamas, permitindo a redução de maus odores. O aumento de pH da lama, originado pela adição de bases fortes, possibilita a inibição do metabolismo microbiano (Barbosa, 2008).

A desidratação das lamas consiste na redução da humidade e, conseqüentemente, na redução de volume, podendo ser efectuada por via mecânica e por evaporação natural (Dias, 2004). Esta realizada, geralmente, após uma estabilização biológica das lamas através de digestão anaeróbia. Os dispositivos mecânicos mais utilizados para a desidratação são as centrífugas, filtros de bandas e filtros de prensa (Barbosa, 2008).

A desidratação de lamas apresenta diversas razões para ser considerada uma valiosa operação; os custos de transporte de lamas reduzem substancialmente com a redução do seu volume, a lama desidratada é mais fácil de manusear, a desidratação representa uma exigência prévia à incineração para aumentar o poder calorífico e quando se trata de aplicação de lamas em solos agrícolas, a desidratação diminui os lixiviados.

As lamas depois de desidratadas podem ainda ser sujeitas a uma etapa final de estabilização química através da adição de cal viva destinada a garantir uma estabilização perfeita das lamas antes do seu transporte a destino final.

Os principais constituintes das lamas são proteínas, gorduras, ureia, celulose, sílica, azoto, ácido fosfórico, ferro, óxido de cálcio, alumínio, óxido de magnésio e potássio. Podem também conter metais pesados e uma grande variedade de minerais (Smith *et al.*, 2009). O Quadro 1.3 demonstra que a composição da lama não depende apenas do material de origem mas também do método de tratamento. Em comparação com as lamas primárias, as lamas secundárias, que contêm bastantes bactérias, apresentam um baixo conteúdo de gorduras e celulose e um elevado conteúdo de azoto, fósforo e proteínas.

Quadro 1.3 - Composição típica e propriedades da lama de ETAR (Smith *et al.*, 2009)

Parâmetro	Lama primária não tratada		Lama primária digerida		Lama Activada
	Intervalo	Valor Comum	Intervalo	Valor Comum	Intervalo
Sólidos totais (%)	2.0-8.0	5.0	6.0-12.0	10.0	0.83-1.16
Sólidos voláteis (% de ST)	60-80	65	30-60	40	59-88
Proteínas (%ST)	20-30	25	15.0-20.0	18	32-41
Azoto (%ST)	1.5-4.0	2.5	1.6-6.0	3.0	2.4-5.0
Fósforo (%ST)	0.8-2.8	1.6	1.5-4.0	2.5	2.8-11.0
Potássio (%ST)	0-1	0.4	0.0-3.0	1.0	0.5-0.7
Celulose (%ST)	8.0-15.0	10.0	8.0-15.0	10.0	-
Ferro (%ST)	2.0-4.0	2.5	3.0-8.0	4.0	-
Sílica (%ST)	15.0-20.0	-	10.0-20.0	-	-
Subst. solúveis em éter (%ST)	6.0-300	-	5.0-20.0	18.0	-
Ácidos orgânicos (mg/l)	200-2000	500	100-600	3000	1100-1700

As lamas de ETAR são geradas diariamente em grandes quantidades por todo o mundo e a problemática do seu destino final constitui, actualmente, um dos maiores desafios na gestão das ETARs do ponto de vista ambiental, financeiro e tecnológico. A imposição de legislação cada vez mais exigente e rigorosa que regula a deposição e uso das lamas, associada ao crescimento da sua produção e ao abandono da aceitação das tradicionais vias de destino final, promovem a procura de respostas alternativas para o uso de lamas (Smith *et al.*, 2009).

A aplicação de lamas de ETAR a solos agrícolas é uma prática recomendável, uma vez que estas lamas contêm na sua composição quantidades apreciáveis de nutrientes essenciais ao crescimento das plantas e matéria orgânica que permite melhorar o teor de carbono nos solos (Dias, 2004). Esta aplicação reveste-se de particular importância no caso dos solos das regiões da bacia mediterrânica onde, resultado das condições edafo-climáticas dominantes e do uso inadequado de certas práticas culturais tem ocorrido uma degradação da qualidade dos solos agrícolas, com o consequente declínio do seu teor em matéria orgânica.

Contudo, as lamas de ETAR podem conter substâncias indesejáveis, como metais pesados e quantidades apreciáveis de matéria orgânica não estabilizada e agentes patogénicos, susceptíveis de

por em risco a saúde pública. Por esta razão, nem todas as lamas podem ser objecto de valorização agrícola, impondo-se, para este fim, que apresentem concentrações daqueles poluentes abaixo de determinados limites estipulados na legislação. O Decreto-lei nº 276/2009, de 2 de Outubro, estabelece o regime jurídico da utilização agrícola de lamas de depuração garantindo a qualidade do ambiente, em especial da água e dos solos e a protecção da saúde pública. A concentração de metais pesados nos solos receptores de lamas não pode ultrapassar os valores limites apresentados no referido documento, sendo obrigatória a realização de análises às lamas e solos, no que diz respeito a parâmetros agrónomicos, metais pesados, microrganismos patogénicos e quantificação de compostos orgânicos.

1.2. Digestão Anaeróbia (DA)

A DA representa um dos processos tecnológicos de valorização energética mais antigos e continua a ser frequentemente sugerida como uma das mais sustentáveis opções para estabilizar grandes quantidades de resíduos sólidos urbanos (RSU) e lamas de ETAR, com a consequente produção de biogás - uma fonte de energia renovável (Kim *et al.*, 2011).

A estabilização anaeróbia consiste na decomposição biológica da matéria orgânica, na ausência de oxigénio molecular, convertendo-a num substrato orgânico parcialmente estabilizado em biomassa anaeróbia e numa mistura gasosa composta essencialmente por metano e dióxido de carbono (Metcalf & Eddy, 2003).

A DA que ocorre naturalmente pela deposição em aterro da fracção orgânica dos RSU, conduz à libertação para a atmosfera de consideráveis quantidades de metano e dióxido de carbono, dois dos gases com maior impacte no efeito estufa (Khalid *et al.*, 2011).

O desenvolvimento da DA em digestores específicos, com condições controladas, previne a libertação de metano para a atmosfera, diminuindo a poluição ambiental e converte-o numa forma de energia limpa, renovável e com grande diversidade de aplicações: o biogás.

O maior controlo de todo o processo traduz-se no quase total aproveitamento do biogás produzido, ao contrário do que acontece nos aterros sanitários, onde a eficiência de recolha é relativamente baixa, rondando os 50% ou menos (Williams, 2006).

A DA permite de facto a degradação de materiais orgânicos, o que resulta não só na produção de biogás, constituído essencialmente por 60 a 70% de metano (CH₄) (Li *et al.* 2011), dióxido de carbono (CO₂) e hidrogénio (H₂), mas também noutros subprodutos do processo como os digeridos, os quais são constituídos por uma biomassa rica em azoto que pode ser utilizada como fertilizante para a actividade agrícola.

As vantagens deste processo estendem-se ainda aos seus baixos consumos energéticos, à eliminação de uma parte significativa dos organismos patogénicos presentes nos substratos, uma

pequena produção de biomassa como produto final e a não dependência de combustíveis fósseis para os seus consumos energéticos (Khalid *et al.*, 2011).

No entanto este processo apresenta ainda algumas limitações como tempos de retenção longos, baixa eficiência na remoção de compostos orgânicos, quando comparado com os processos aeróbios, dificuldade na biodegradabilidade de materiais com estrutura lenho-celulósica (Khalid *et al.*, 2011), velocidades de reacção lentas, o que exige reactores mais volumosos e conseqüentemente mais dispendiosos, presença de humidade e contaminantes no biogás como dióxido de carbono e sulfureto de hidrogénio (Monte, 2010).

A digestão anaeróbia pode ser aplicada e permite o tratamento, como se referiu já anteriormente, de um diverso grupo de materiais orgânicos como: lamas de ETAR, fracção orgânica dos resíduos sólidos urbanos, resíduos resultantes da actividade agrícola e agropecuária (estrumes de vaca, porco, aves) (Li *et al.*, 2011), efluentes de diversas indústrias (alimentares, processamento de papel, matadouros, lacticínios, etc.).

Em alguns casos as lamas de ETAR ou os resíduos provenientes da agricultura são processados recorrendo a DA em sistemas separados ou por via da co-digestão com a fracção biodegradável dos RSU. Neste caso os RSU's são conduzidos para uma área de recepção e armazenamento onde ficam até ao primeiro pré-tratamento, Figura 1.2. Este consiste na remoção dos contaminantes e na homogeneização dos resíduos, contribuindo para o aumento da eficiência de todo o processo.

O processo de digestão anaeróbia permite não só estabilizar os resíduos, como também reduzir os microrganismos patogénicos e os resíduos (Williams, 2006).

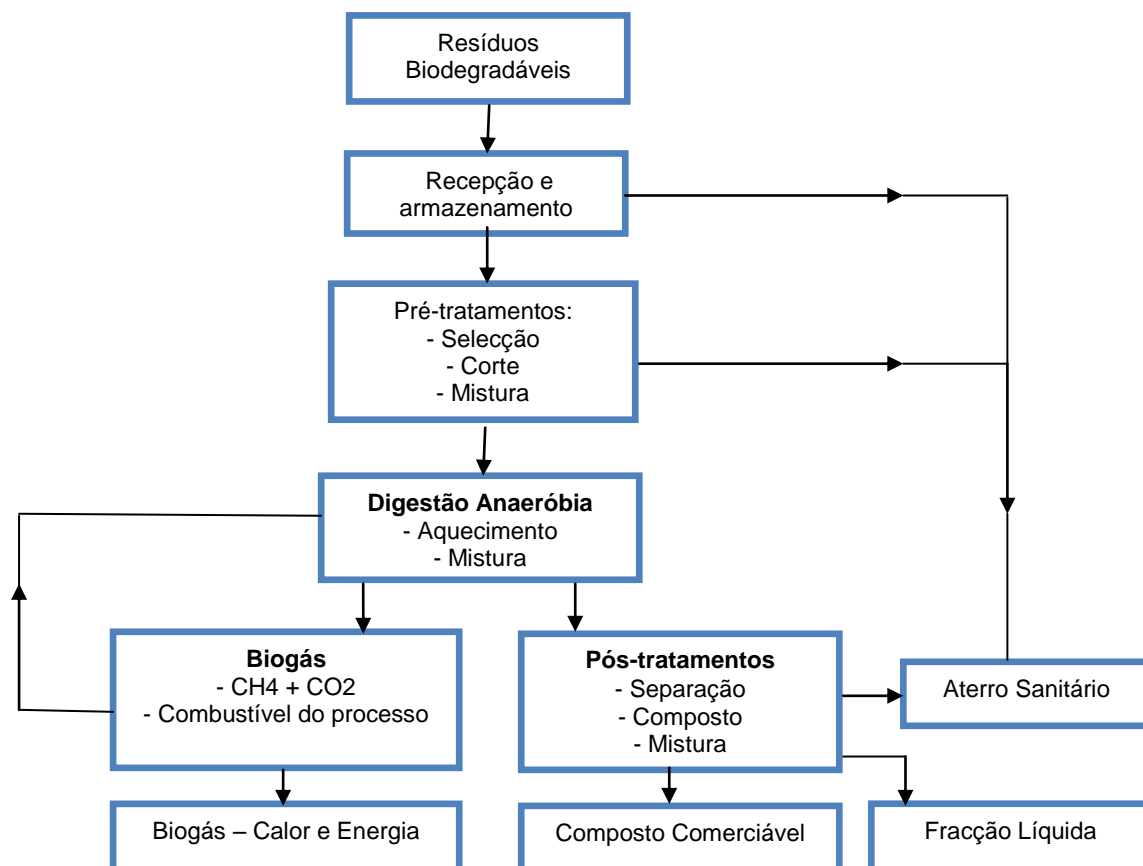


Figura 1.2 - Diagrama do processo de DA para resíduos biodegradáveis (adaptado de William, 2006)

A DA ocorre portanto em várias etapas, descritas no ponto seguinte, mediadas por um complexo consórcio de microrganismos.

1.2.1. Etapas do Processo de DA

Os compostos orgânicos dos resíduos podem ser classificados em diversos grupos biológicos representados pelas proteínas, glúcidos e lípidos. Os glúcidos são de longe os maiores constituintes dos resíduos biodegradáveis e incluem celulosas, amido e açúcares. As proteínas representam um vasto complexo de materiais orgânicos compostos por grupos de aminoácidos. Os lípidos são compostos constituídos por ácidos gordos (Williams, 2006).

As vias metabólicas de degradação destes compostos, durante o processo de DA, são complexas e processam-se através de um conjunto de reacções biológicas envolvendo igualmente uma inter-relação de processos químicos e físicos. Nestas reacções, que ocorrem em diferentes etapas, é fundamental a cooperação entre os diferentes grupos de bactérias, que são classificadas de acordo com as fases metabólicas sequenciais em que participam.

O processo de estabilização anaeróbio e a consequente produção de metano podem-se dividir nas seguintes quatro etapas interdependentes, Figura 1.3. (Khalid *et al.*, 2011):

- **Hidrólise**, nesta primeira etapa ocorre a redução de polímeros orgânicos complexos em moléculas solúveis mais simples através de enzimas extra-celulares;

- **Acidogénese**, os compostos reduzidos são convertidos, pelas bactérias fermentativas, numa mistura de ácidos gordos voláteis (AGV) de cadeias curtas, dióxido de carbono, hidrogénio e ácido acético;

- **Acetogénese**, nesta fase os ácidos gordos são convertidos em acetato, dióxido de carbono e/ou hidrogénio, os quais são os substratos directos para a produção de metano (Li, *et al.*, 2011);

- **Metanogénese**, nesta última etapa diversas bactérias metanogénicas consomem acetato, dióxido de carbono e hidrogénio para a produção de metano.

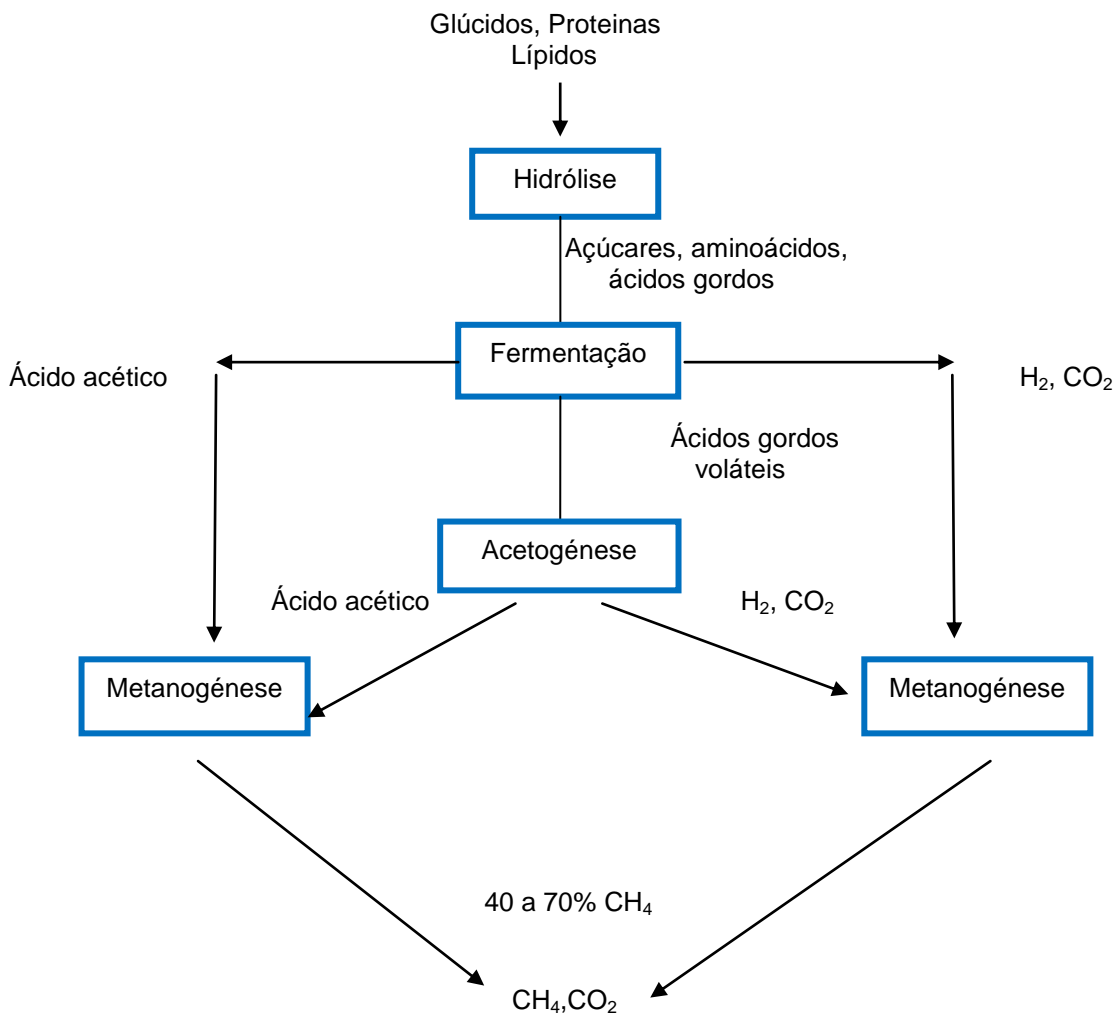


Figura 1.3 - Diagrama do processo de degradação de material orgânico através da DA (adaptado de Li, *et al.*, 2011).

1.2.1.1. Hidrólise

A fase inicial de decomposição envolve a acção de bactérias fermentativas hidrolíticas num processo denominado por hidrólise.

Através da hidrólise as moléculas de maior peso molecular são transformadas em compostos dissolvidos de menor peso molecular (Metcalf & Eddy, 2003). Estas moléculas são, na sua maioria, proteínas, lípidos e glúcidos presentes nos resíduos.

As proteínas são degradadas em aminoácidos e durante este processo é também formada amónia, ácidos carboxílicos e dióxido de carbono (Williams, 2006).

Os lípidos são convertidos a ácidos gordos de cadeia longa e glicerol e os glúcidos são reduzidos a mono e dissacarídeos (açúcares solúveis) (Pires, 2009).

A concentração de gases nesta fase pode atingir níveis próximos de 80% de dióxido de carbono e 20% de hidrogénio (Williams, 2006).

A hidrólise pode-se tornar uma etapa limitante do processo, influenciando a eficiente conversão dos substratos orgânicos, principalmente se ocorrerem situações de sobrecarga destes substratos nos digestores.

A celulose, presente em inúmeros resíduos sólidos urbanos (RSU) e agrícolas, é um exemplo de um composto insolúvel que dificulta a acção das enzimas hidrolíticas. No entanto, algumas bactérias celulósicas como a *Cellulomonas*, o *Clostridium*, os *Bacillus*, a *Streptomyces*, entre outras, podem produzir celulasas que hidrolisam a biomassa celulosa (Li *et al.*, 2011).

Segundo Metcalf & Eddy (2003) as bactérias hidrolíticas ou fermentativas podem ser anaeróbias obrigatórias ou anaeróbias facultativas, permitindo, estas últimas, manter o potencial redox do meio em níveis reduzidos, consumindo o oxigénio que eventualmente possa afluir ao digestor. No seu conjunto, estas bactérias pertencem aos géneros *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus*, *Escherichia*, entre outros (Metcalf & Eddy, 2003).

A eficiência da actividade bacteriana está dependente de vários factores como a composição e concentração do substrato, pH e temperatura do meio.

1.2.1.2. Acidogénese

Durante a Acidogénese, também designada por fermentação ácida, os produtos gerados na hidrólise são transportados para o interior das células e depois degradados por bactérias acidogénicas fermentativas. Estas bactérias dão origem a AGV, ácido acético e derivados, dióxido de carbono, hidrogénio, (Williams, 2006), ácido láctico e álcoois (Silveira, 2009).

No processo de acidogénese, as bactérias podem ser anaeróbias obrigatórias, anaeróbias facultativas que metabolizam o material orgânico pela via oxidativa, ou pode ocorrer uma combinação dos dois grupos de bactérias (Pires, 2009). Alguns destes organismos transformam os glúcidos directamente em ácido acético na presença de dióxido de carbono e hidrogénio.

Em digestores anaeróbios com boas condições operacionais, a concentração de hidrogénio é normalmente muito baixa devido à sua utilização pelas bactérias que o consomem, seguindo a via metabólica que resulta na produção de acetato (Silveira, 2009).

1.2.1.3. Acetogénese

Na acetogénese, os ácidos gordos e o etanol formados na fase anterior são transformados pelas bactérias acetogénicas, produtoras de acetato, dióxido de carbono e/ou hidrogénio (Li, *et al.*, 2011). Nesta fase ocorre a conversão dos produtos gerados na acidogénese em compostos que formam os substratos para a produção de metano.

Existem dois tipos de bactérias intervenientes na acetogénese: as bactérias acetogénicas produtoras obrigatórias de hidrogénio e as bactérias acetogénicas consumidoras de hidrogénio.

As primeiras promovem a oxidação anaeróbia dos AGV a acetato. As reacções envolvidas não são termodinamicamente favoráveis e só ocorrem quando a pressão parcial de H₂ é mantida a níveis reduzidos.

As segundas, existentes em menor número, produzem acetato a partir de CO₂ e H₂, contribuindo assim para uma baixa pressão de hidrogénio no sistema (Pires, 2009).

A etapa da fermentação ácida assume um papel muito importante na conversão da matéria orgânica em metano, pois a conversão do substrato a acetato deve ser rápida para que a produção de energia venha a ser economicamente viável, uma vez que o acetato será o principal precursor do metano. Não havendo essa conversão ocorrerá uma inibição da fase metanogénica o que poderá originar a acumulação dos produtos da hidrólise e acidogénese no digestor, sendo esta a causa mais comum de falha operacional em sistemas de DA (Silva, 2009).

1.2.1.4. Metanogénese

Esta fase final da digestão anaeróbia corresponde à etapa principal de produção de metano. Níveis baixos de H₂ promovem a actividade das bactérias metanogénicas que convertem o acetato e a mistura de H₂ e CO₂ em metano e CO₂ (Williams, 2006).

Estas bactérias são estritamente anaeróbias. As principais bactérias do grupo das metanogénicas são as que degradam o ácido acético e o ácido propiónico. Apresentam taxas de crescimento muito lentas, o que tem como consequência serem frequentemente consideradas como o factor limitante no tratamento anaeróbio de resíduos orgânicos (Metcalf & Eddy, 2003).

Nesta etapa actuam dois tipos principais de bactérias metanogénicas, cuja denominação depende do tipo de substrato utilizado:

- Bactérias metanogénicas hidrogenotróficas – apesar de serem as espécies mais abundantes nos digestores, este grupo de bactérias é apenas responsável pela produção de 30% do metano gerado a partir do H_2 e CO_2 ;
- Bactérias metanogénicas acetoclásticas – as bactérias utilizadoras do ácido acético pertencem a dois géneros: *Methanosarcina* e *Methanosaeta*. Estas bactérias são responsáveis pela produção de cerca de 70% do total de gás metano produzido, participando ainda no controlo do pH no digestor, uma vez que a remoção de ácido acético está associada à produção de CO_2 que se dissolve no meio, formando uma solução tampão de bicarbonatos (Pires, 2009).

No que diz respeito ao regime de temperaturas do sistema, podemos ter duas classes de microrganismos activos nesta fase: as bactérias mesófilas, que são activas numa gama de temperaturas entre 30 a 35°C e as bactérias termófilas, que se encontram activas a temperaturas situadas entre os 45 e 65°C (Williams, 2006).

Tendo em conta os mecanismos envolvidos na formação de metano, vários são os caminhos possíveis para a sua formação dependendo da natureza do substrato inicial. Embora existam numerosas adaptações específicas, as bactérias metanogénicas parecem ser capazes de utilizar os seguintes substratos como fonte de energia: ácido fórmico, acético e propiónico, metanol, etanol, propanol, butanol e pentanol e, por fim, hidrogénio, monóxido de carbono e dióxido de carbono (Metcalf & Eddy, 2003).

A composição do biogás, produzido nesta etapa é de aproximadamente 60% de CH_4 e 40% de CO_2 (Williams, 2006).

A ocorrência de taxas de degradação semelhantes nas três primeiras etapas promove um processo de estabilização anaeróbio mais eficiente. Havendo inibição numa das primeiras etapas, os substratos disponíveis para as etapas seguintes diminuem e a produção de metano decresce. A inibição da terceira etapa pode ocorrer por aumento dos ácidos e conseqüente diminuição do pH do meio, o que inibe a acção das bactérias formadoras de metano.

1.2.2. Alguns factores que afectam o processo da DA

Sendo este um processo biológico, depende não só do potencial metabólico dos microrganismos, mas também da existência de condições ambientais adequadas que permitam a sua actividade.

Diversos factores, incluindo o tipo e concentração do substrato, temperatura, humidade, pH, razão C/N, entre outros, podem afectar o desenvolvimento do processo de DA (Khalid *et al.*, 2011).

Os factores descritos neste trabalho não correspondem a todos os que podem influenciar o processo de digestão anaeróbia, mas apenas aos que foram controlados nos ensaios desenvolvidos na presente dissertação.

1.2.2.1. Temperatura

A temperatura é um dos factores que maior influência tem no processo de DA, condicionando determinantemente o tipo de bactérias anaeróbias que se desenvolvem, a sua velocidade de crescimento e a produção de biogás.

Temperaturas baixas durante o processo originam uma diminuição das taxas de crescimento dos microrganismos, do grau de utilização dos substratos e da produção de biogás. Podem ainda resultar na exaustão da energia celular e na diminuição de substâncias intracelulares. Temperaturas muito elevadas podem também diminuir a produção de biogás, devido à diminuição da concentração, no meio líquido, dos AGV devido ao aumento da sua volatilização para a fase gasosa o que diminui os substratos disponíveis para a DA e ao aumento da concentração da amónia que suprime a actividade metanogénica (Khalid *et al.*, 2011).

Podem ser definidas três gamas principais de funcionamento do processo de estabilização anaeróbia: psicrófila (menor que 20°C), gama mesófila (entre 25-40°C) e gama termófila (entre 45-60°C) (Silveira, 2009).

A temperaturas inferiores a 20°C, gama psicrófila, ocorrem dificuldades no arranque e no funcionamento dos digestores, dada a reduzida velocidade de crescimento das bactérias.

Na generalidade dos reactores anaeróbios são utilizadas temperaturas mesofílicas. O processo de digestão nesta gama de temperaturas, é mais estável e requer um menor dispêndio de energia.

Khalid *et al.* (2011) referem que, a melhor temperatura operacional é de a 35°C durante um período de digestão de 18 dias. Uma pequena variação da temperatura de 35°C para 30°C pode causar uma redução significativa nos níveis de biogás produzido. Uma gama de temperaturas situadas entre os 35°C e os 37°C é considerada apropriada para a produção de metano. Uma variação das temperaturas mesofílicas para as termofílicas pode provocar uma diminuição na produção de biogás, até a necessária população de microorganismos ter aumentado em número.

A gama termófila apresenta algumas vantagens, como uma mais rápida degradação dos resíduos orgânicos, menor influência da viscosidade, maior produção de biogás e destruição dos microrganismos patogénicos (Khalid *et al.*, 2011).

As desvantagens associadas ao regime termófilo relacionam-se com o acréscimo de energia necessária para manter os digestores a temperaturas entre os 45°C e 60°C, a uma menor estabilidade do processo devido à maior sensibilidade das bactérias termofílicas e ao aumento da concentração de amónia que tem efeitos na toxicidade do meio, como se referiu anteriormente.

A determinação da temperatura mais favorável a um sistema de digestão anaeróbia depende, entre outros factores, dos diferentes valores óptimos de temperatura para o desenvolvimento das diversas populações microbianas intervenientes no processo.

1.2.2.2. pH

O pH do meio anaeróbio está directamente relacionado com as concentrações de bases e ácidos presentes no meio.

O pH é um parâmetro com efeitos na actividade enzimática dos diversos grupos de microrganismos. Cada grupo apresenta uma gama óptima de pH para o seu desenvolvimento no meio.

As bactérias acidogénicas apresentam uma maior tolerância a valores baixos de pH, podendo a acidogénese continuar em situações de inibição da metanogénese. Os valores óptimos de pH para a população acidogénica situam-se entre 5,5 e 6,0 (Pires, 2009).

As bactérias metanogénicas são extremamente sensíveis ao pH do meio, iniciando-se mesmo a inibição da sua actividade na presença de valores inferiores a 6,2 (Metcalf & Eddy, 2003).

Já as bactérias fermentativas são menos sensíveis a este parâmetro, podendo viver numa gama de pH mais alargada, situada entre 4,0 e 8,5 (Silveira, 2009).

Durante a DA, a acidogénese e a metanogénese, exigem diferentes valores óptimos de pH, que devidamente ajustados permitiriam uma maior optimização de todo o processo. Por esta razão pode ser aconselhável proceder-se à divisão do processo anaeróbio em duas etapas distintas: num primeiro digestor decorrem as duas primeiras etapas do processo anaeróbio – a hidrólise e acidogénese – procedendo-se à correcção do pH, no momento da alimentação deste digestor, para valores de pH mais favoráveis às bactérias fermentativas. Num segundo digestor decorre as fases seguintes do processo – acetogénese e metanogénese – no qual se corrige o pH para valores próximos da neutralidade, mais favoráveis às bactérias metanogénicas.

Nas situações em que se dispõem apenas de um digestor, como no caso prático deste trabalho, opta-se geralmente por manter os valores de pH próximos de 7, no sentido de evitar a inibição das bactérias metanogénicas.

São diversos os valores de pH apropriados para a DA, que têm sido referenciados em diversas pesquisas, mas o valor apresentado como ideal a ter no digestor, para que a metanogénese ocorra nas melhores condições situa-se em valores de pH próximos de 7, mais especificamente entre 6,8 e 7,2 (Khalid *et al.*, 2011).

Para além da influência no desenvolvimento das populações microbianas, a variação do pH pode também afectar a dissociação de compostos importantes para o processo de estabilização anaeróbia, tais como o ião amónio, ácidos voláteis e sulfureto de hidrogénio (Pires, 2009).

A Figura 1.4 ilustra a influência do pH nos ácidos acético e propanóico, bem como a percentagem dos quatro ácidos mais importantes.

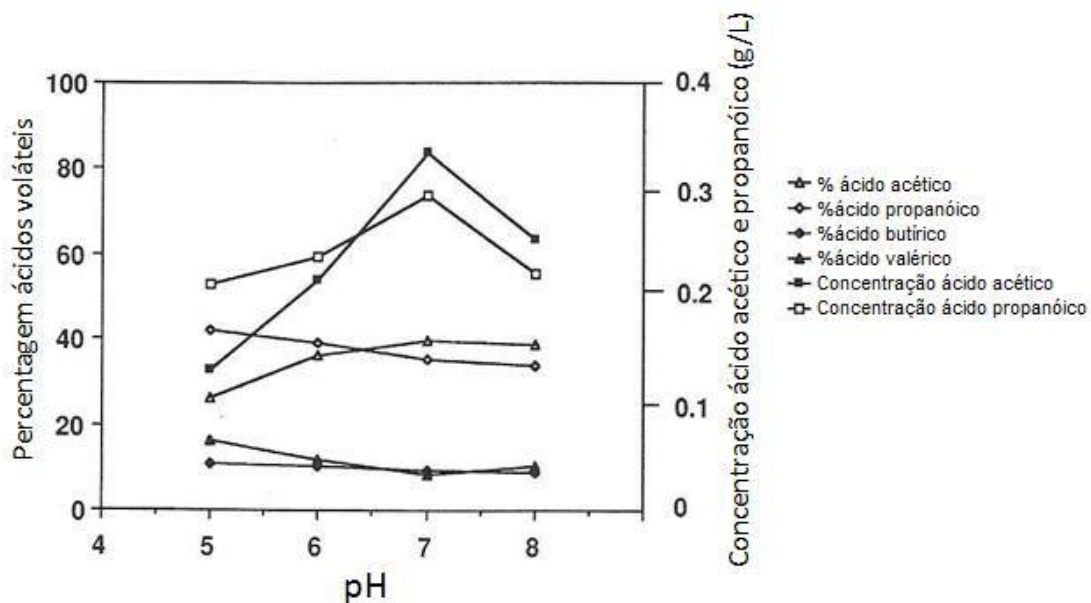


Figura 1.4 - Efeito do pH nas concentrações (%) dos ácidos acético e propanóico e nas percentagens de diversos ácidos voláteis (Pires, 2009)

Conforme se pode verificar na figura 1.4, a diminuição do pH para valores inferiores a 7 promove uma ligeira concentração de ácido propanoico e uma diminuição muito acentuada do ácido acético. Para valores de pH superiores a 7 observa-se uma tendência de diminuição ligeira das concentrações destes dois ácidos orgânicos.

O valor de pH afecta o equilíbrio ácido/base dos compostos orgânicos no digestor. Para valores de pH baixos, os ácidos gordos livres podem causar inibição por ácidos fracos, enquanto que para valores de pH elevados, a amónia livre pode causar inibição por bases fracas (Silveira, 2009).

O poder tampão do meio é um factor importante para a estabilidade do processo e define-se como a resistência de uma solução a variações de pH. Os principais compostos que contribuem para o poder tampão são os AGV e o bicarbonato (Silveira, 2009).

Quando ocorre um desequilíbrio no sistema anaeróbio dá-se a acumulação de AGV, caso o poder tampão, não seja suficiente para a sua neutralização. Nesse caso poderá ocorrer uma diminuição do pH, originando um desequilíbrio maior do processo de DA.

O pH tem assim um papel fundamental no rendimento da DA. Ao afectar as bactérias metanogénicas, condiciona também a produção de biogás no sistema. Segundo Khalid *et al.*, (2011), os valores de pH mais favoráveis para a obtenção de rendimentos máximos de produção de biogás situam-se entre 6,5 e 7,5.

1.2.2.3. Razão C/N

A razão entre os teores de carbono e azoto (C/N) nos materiais orgânicos desempenha um papel crucial na DA. O desequilíbrio de nutrientes é considerado como um importante factor de limitação na DA de resíduos orgânicos.

A adequada presença de nutrientes no digestor é extremamente importante para o desenvolvimento e actividade das populações microbianas, síntese de enzimas e metabolismo do processo. Os nutrientes necessários em maior quantidade para o processo de degradação anaeróbia são o carbono, o azoto e o enxofre (Gadelha, 2005).

Na DA o carbono representa a fonte de energia dos microrganismos, o azoto estimula o seu crescimento (Silveira, 2009) e o enxofre a síntese de aminoácidos (Carrilho, 2012). Este último, quando se encontra presente no meio em elevadas quantidades, poderá estimular o desenvolvimento excessivo das bactérias sulfato-redutoras, com a consequente formação de gás sulfídrico e inibição das bactérias metanogénicas (Gadelha, 2005).

O carbono disponível no meio, durante o processo de DA, é utilizado pelas bactérias cerca de 30 a 35 vezes mais rapidamente, do que o azoto (Silveira, 2009). Por esta razão, a literatura recomenda frequentemente a operação dos digestores com uma razão C/N de 20/1 a 30/1, sendo que a razão C/N óptima varia com o tipo de materiais a serem digeridos. (Li, *et al.*, 2011).

Razões C/N desequilibradas podem resultar numa libertação de elevados níveis de amónia e/ou na elevada acumulação de AGV. Como se referiu anteriormente tanto um como os outros são importantes intermediários e potenciais inibidores da DA (Li, *et al.*, 2011).

Para se melhorar a quantidade e a diversidade de nutrientes disponíveis no digestor, bem como a razão C/N a atingir, recorre-se frequentemente à co-digestão anaeróbia de misturas de substratos orgânicos, como por exemplo lamas de ETAR, resíduos de frutas, resíduos verdes, entre muitos outros resíduos (Khalid *et al.*, 2011).

1.2.3. Co-digestão anaeróbia de substratos orgânicos

A co-digestão apresenta-se como uma opção interessante para melhorar os rendimentos da digestão anaeróbia de resíduos sólidos. Esta consiste no tratamento combinado de diferentes resíduos orgânicos com características complementares, no mesmo digestor (Agdag and Sponza, 2006).

A co-digestão é usada preferencialmente para aumentar os rendimentos da DA, devido aos seus inúmeros benefícios, salientando-se entre eles a diluição de compostos tóxicos, o aumento da carga orgânica biodegradável, o melhoramento do balanço de nutrientes, a melhoria da actividade sinérgica dos microrganismos e o aumento da produção de biogás (Agdag and Sponza, 2006).

Além destes benefícios potenciais, encontrados no processo de co-digestão, esta pode também fornecer nutrientes em excesso que aceleram a biodegradação dos resíduos orgânicos através da bioestimulação metabólica (Khalid *et al.*, 2011).

Por exemplo os substratos provenientes de pecuárias, por si só, apresentam baixos rendimentos em biogás. Por esse facto, são frequentemente misturados e co-digeridos com outros tipos de resíduos, que possibilitam a obtenção de maiores níveis de biogás. Utilizam-se frequentemente, como co-substratos, resíduos alimentares provenientes de processos industriais, resíduos vegetais (verdes ou de culturas agrícolas), entre muitos outros. Na prática a selecção de substratos para DA depende do que se encontra disponível localmente, tendo no entanto sempre a preocupação de utilização de substratos que podem otimizar a produção de biogás (AIE, 2010).

Co-digestão anaeróbia de Resíduos Municipais com diferentes proporções de resíduos orgânicos

Uma gama variada de resíduos orgânicos encontrados na indústria, agricultura e nos resíduos sólidos urbanos, podem ser utilizados como co-substratos na alimentação de digestores anaeróbios. A composição e as características destes resíduos, provenientes de diferentes origens, variam significativamente e afectam o desempenho da DA em parâmetros como, o arranque inicial, o tempo de retenção hidráulico, a conversão de sólidos totais e voláteis e o rendimento de biogás (Li *et al.*, 2011).

O desempenho do processo de co-digestão anaeróbia encontra-se assim muito dependente do tipo e da composição do material orgânico a ser degradado, bem como da carga orgânica a colocar no digestor.

A co-digestão de resíduos alimentares com outros tipos de resíduos orgânicos, pode ser uma opção segura para aumentar a actividade dos microrganismos anaeróbios. Misturas adequadas trazem sinergias e efeitos complementares que contrapõem a necessidade de fontes de carbono nalguns resíduos e diluem o excesso de substâncias inibidoras presentes noutros resíduos (Kim *et al.*, 2011).

Segundo Khalid *et al.* (2011), tem-se observado que a co-digestão de misturas ricas em C e pobres em lípidos estabiliza a actividade metabólica anaeróbia, devido à diminuição da concentração de N e à melhoria da razão C/N. A utilização de um co-substrato com baixos níveis de azoto e lípidos e elevado teor em C aumenta a produção de biogás, reduzindo os problemas associados à acumulação de compostos voláteis intermediários e elevadas concentrações de amónia.

A co-digestão anaeróbia da fracção orgânica dos RSU com lamas primárias de ETAR, produz um biogás de elevada qualidade resultando numa fonte de energia sustentável e renovável, apresentando-se como um método atractivo de protecção ambiental e de poupança energética (Agdag and Sponza, 2006).

Observa-se também um efeito de estímulo na síntese de gás metano quando lamas de ETAR são co-digeridas com RSU. A co-digestão de RSU com lamas numa razão de 1/2 produz mais gás metano do que a digestão individual de RSU (Khalid *et al.*, 2011).

1.2.4. Produtos da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia gera uma gama de subprodutos que podem apresentar um valor acrescentado através de diversas formas de aplicação.

Do processo de estabilização anaeróbia decorre a formação dos seguintes subprodutos: sobrenadante (fracção líquida), lama digerida (fracção sólida) e biogás (fracção gasosa).

O sobrenadante é um líquido rico em diversos nutrientes, podendo ser um excelente fertilizante, dependente da qualidade do substrato orgânico que lhe deu origem.

O substrato sólido resultante da D.A., vulgarmente denominado por digerido, é um valioso fertilizante para os solos. Esta fracção sólida é constituída por um material orgânico, estável, composto em grande parte por lenhina mas também por uma variedade de componentes minerais como azoto, fósforo, potássio e micro nutrientes (Seadi *et al.*, 2008)

O biogás produzido na digestão anaeróbia é uma forma de energia bastante flexível, adequada para diversas aplicações. Uma das aplicações mais simples do biogás é o seu uso directo na cozinha e na iluminação. Mas em muitos países, o biogás é actualmente utilizado também como substituto do gás natural, em caldeiras para aquecimento de água e vapor para processos industriais, na aplicação combinada de calor e electricidade em grupos motor-gerador e ainda como combustível em células de combustível.

Os produtos da digestão anaeróbia apresentam ainda no seu conjunto, diversas vantagens. A redução de odores é uma das alterações positivas que decorrem do processo de DA, não havendo apenas uma redução na intensidade e persistência de odores mas também na sua composição. O digerido não apresenta o desagradável cheiro do estrume, mas assemelha-se mais com o cheiro da amónia e mesmo que armazenado durante longos períodos de tempo, o digerido não aumenta as emissões de odores (Seadi *et al.*, 2008).

Uma redução considerável, no número de sementes de infestantes viáveis no digerido e a diminuição da sua capacidade germinativa, contribui para uma menor dispersão de infestantes nos solos agrícolas, reduzindo conseqüentemente a necessidade de uso de herbicidas. Desta forma, a utilização da fracção sólida da DA nas actividades agrícolas contribui para a diminuição ecológica de infestantes e fitofármacos.

Os digeridos da DA (fracção sólida e líquida) são mais facilmente absorvidos pelas plantas comparativamente aos substratos brutos de origem animal, o que reduz o tempo de contacto directo com as partes aéreas das plantas, diminuindo o risco de dano das mesmas (AIE, 2010).

Como numa agricultura orgânica se deseja minimizar qualquer tipo de fluxo externo de entrada de matérias e energia, a DA proporciona não só a prática de uma agricultura com fertilizações de qualidade mais elevada e de origem no próprio sistema agrícola, mas também com a produção interna de energia renovável, como calor e electricidade, como ilustra a Figura 1.5.

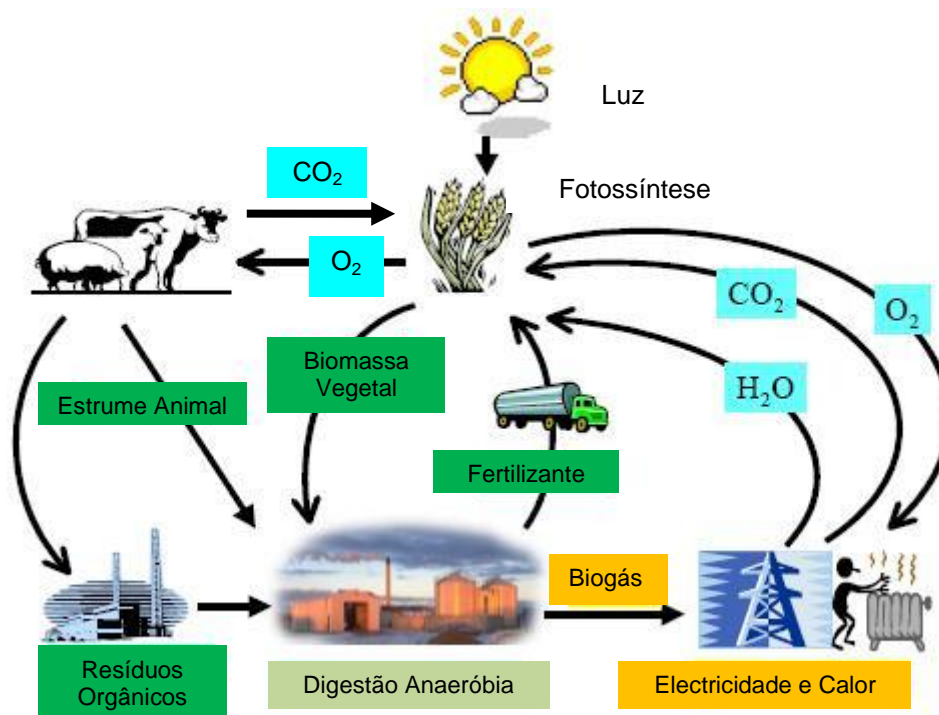


Figura 1-5 - Ciclo sustentável do biogás produzido através de DA (adaptado de Seadi *et al*, 2008)

1.2.4.1. Fracção líquida

A formação de sobrenadante no processo de DA ocorre no seguimento da estratificação dos resíduos, como consequência da sedimentação dos sólidos digeridos (Monte, 2010).

Rica em azoto, fósforo, potássio e micro nutrientes, a fracção líquida apresenta-se como uma opção viável para a fertilização de solos. Comparada com o chorume (esturme líquido dos animais) produzido em pecuárias, o sobrenadante melhora a eficiência da fertilização, devido à sua elevada homogeneidade e disponibilidade de nutrientes, melhor relação C/N e redução significativa dos odores (Seadi *et al.*, 2008).

O sobrenadante pode ser separado mecanicamente, da mesma forma como se procede para o fertilizante de origem animal. A separação dá origem a dois subprodutos, um líquido e outro fibroso, que necessitam de ser manuseados e armazenados separadamente. A separação pode também ser feita através de métodos não mecânicos, recorrendo-se para o efeito à sedimentação. A utilização de

químicos para a coagulação e/ou floculação do líquido antes da centrifugação pode melhorar o particionamento das fases líquida e sólida. No entanto, a utilização de reagentes químicos envolve elevados custos de operação, pelo que o seu uso é limitado (AIE, 2010).

Este sobrenadante pode ser aplicado aos solos recorrendo-se ao equipamento utilizado para distribuição de estrume animal líquido.

1.2.4.2. Fracção sólida

Nos últimos 50 anos, o uso crescente de fertilizantes minerais em todo o mundo, tem sido fundamental para o aumento das produções agrícolas. Contudo, a volatilidade dos preços mundiais do petróleo tem tido grande influência na utilização dos fertilizantes, fazendo aumentar o seu custo para os agricultores sempre que se verificam aumentos dos preços de petróleo, baixando as margens de lucro da produção e tendencialmente também os consumos de fertilizantes. O digerido é um fertilizante orgânico muito útil que pode ser utilizado para baixar os custos financeiros mas também ambientais, associados ao uso de fertilizantes minerais (AIE, 2010).

A utilização do digerido como fertilizante orgânico apresenta as seguintes principais vantagens:

- . diminuição da utilização de combustíveis fósseis;
- . diminuição do uso de fertilizantes minerais;
- . possibilita um processo mais eficiente de reutilização de recursos e reciclagem;
- . diminui as emissões de gases com efeito estufa, provenientes de pecuárias;
- . encerra o ciclo de produção.

A aplicação, aos solos agrícolas e florestais, da fracção sólida resultante da DA, é um método de valorização especialmente atractivo, quer do ponto de vista da conservação do ambiente, quer do ponto de vista económico. Promove a reciclagem de nutrientes como o azoto, o fósforo e o potássio, necessários ao crescimento das plantas, e veicula quantidades apreciáveis de matéria orgânica, que contribui tanto para a melhoria das características físicas e químicas do solo, como para o desenvolvimento dos microrganismos nele existente.

No entanto, poderão existir alguns riscos associados a esta aplicação, nomeadamente a presença de substâncias tóxicas (em particular os metais pesados, boro e micro poluentes orgânicos) que se podem acumular no solo até níveis susceptíveis de serem nocivos directamente para as plantas e para os microrganismos, ou que, uma vez assimilados por estas, podem tornar-se perigosos para o homem ou para os animais que as ingerem. Por esta razão o teor de contaminantes presentes nos substratos e no digerido deve ser monitorizado. As concentrações de contaminantes no digerido não devem exceder os limites legais permitidos para cada país.

Os nutrientes (macro e micro nutrientes) colocados no digestor, através dos substratos, são os mesmos que se encontram no digerido. Durante a DA, ocorrem trocas bioquímicas que alteram os

compostos orgânicos, nos quais estão presentes os nutrientes, aumentando-lhes a sua viabilidade para as culturas agrícolas (AIE, 2010).

O azoto amoniacal é o principal nutriente do digerido que fica disponível para as culturas, imediatamente após a sua aplicação. Em teoria, a percentagem de utilização de azoto no estrume e no digerido deverá ser equivalente à de amónia. Contudo, quando se realiza uma aplicação de cobertura com digerido, alguma volatilização de amónia pode ocorrer após aplicação, resultando numa mais baixa taxa de utilização deste nutriente. Como consequência é importante diminuir a área de aplicação em que o digerido ficará exposto ao ar, minimizando a volatilização da amónia, o que se consegue através de diferentes métodos de aplicação e distribuição do digerido (AIE, 2010).

O digerido é produzido ao longo de todo o ano e deverá ser armazenado até à época de aplicação dos fertilizantes nas culturas agrícolas e florestais. A aplicação do digerido, ou de qualquer outro fertilizante, quando as culturas têm menores necessidades nutritivas, pode resultar numa lixiviação de nutrientes (N, P) para as águas subterrâneas.

O período de armazenamento dependerá da área geográfica, do tipo de solo, da rotação de culturas e das condições climáticas. Tendo como exemplo um clima temperado, recomenda-se uma capacidade de armazenamento de 6 a 9 meses (AIE, 2010).

Com o intuito de se obter um produto de qualidade mais elevada, o digerido pode ainda ter outras formas de valorização orgânica, quando sujeito a um processo de compostagem. Juntando-se a outros resíduos orgânicos como restos de comida, aparas de relva, folhagem e restos de culturas agrícolas, ocorrerá um processo aeróbio de decomposição orgânica, no qual se fixa simultaneamente o azoto mineral em húmus, reduzindo-se as perdas deste elemento.

1.2.4.3. Fracção gasosa – Biogás

O biogás é, por definição, um gás combustível derivado da decomposição biológica de resíduos, em condições de anaerobiose. Pode assim ser produzido a partir de diversos tipos de materiais orgânicos, estando relacionado com actividades pecuárias, agrícolas, de consumo humano de alimentos e de valorização energética de lamas de ETAR.

Todos os tipos de biomassa podem ser utilizados como substrato de DA para a produção de biogás, desde que contenham glúcidos, proteínas, lípidos, celulosos e hemicelulosos como constituintes principais. A energia contida no biogás resultante da DA está quimicamente dependente dos teores de metano. As propriedades e composição do biogás variam dependendo do tipo de substrato que alimenta os reactores, sistemas de digestão, tempo de retenção e dos vários parâmetros de operação da DA (Weiland, 2009).

A produção de biogás através da DA apresenta vantagens significativas comparando com outras formas de produção de bioenergia. Tem sido avaliada como uma das formas de energia mais

eficiente e com tecnologia ambientalmente mais benéfica para a produção de bioenergia (Weiland, 2009). Pode contribuir para uma drástica redução na emissão de gases de efeito estufa, comparativamente com os combustíveis fósseis, utilizando recursos locais disponíveis.

O biogás é uma mistura de metano, dióxido de carbono e vapor de água. Pode conter adicionalmente, azoto, sulfureto de hidrogénio, hidrogénio e oxigénio, (Quadro 1.4). O teor de metano é decisivo para a subsequente conversão do biogás em energia (Weiss *et al.*, 2009). Os níveis da sua produção, através dos substratos da DA, dependem do teor de proteínas, lípidos e glúcidos (Seadi *et al.*, 2008). Em média o biogás tem um volume de metano de cerca de 50 a 75%, complementado por 50 a 25% em volume de dióxido de carbono (Bioenergia, 2004).

Os restantes constituintes do biogás, apesar de estarem presentes em quantidades muito limitadas, podem afectar o seu transporte, depuração e combustão. De facto, tratando-se de uma mistura cuja composição é muito variável, importa conhecer as propriedades que lhe estão associadas e como estas podem influenciar o rendimento do biogás. Pela sua importância destacam-se as seguintes propriedades do biogás (Monte, 2010):

- Poder Calorífico Inferior (PCI); corresponde à energia libertada, de uma massa de combustível, sob a forma de calor, não incluindo a energia despendida na vaporização da água presente no combustível. Este parâmetro permite aferir a medida exacta do conteúdo energético útil do combustível;
- Limites de Inflamabilidade: corresponde às percentagens mínima e máxima de um combustível numa mistura ar/combustível para as quais essa mistura se inflama. É um parâmetro crítico na combustão do biogás, devido à diluição do CH₄ com CO₂ e outros gases inertes.

O metano apresenta um poder calorífico de 39,8 MJ/m³ e, como componente combustível predominante, determina o teor de energia do biogás (Bioenergia, 2004).

Quadro 1.4 - Composição do biogás (adaptado de Seadi *et al.*, 2008)

Composto gasoso	Símbolo Químico	Teor (% v/v)
Metano	CH ₄	50-75
Dióxido de Carbono	CO ₂	25-45
Vapor de Água	H ₂ O	2 (20°) – 7 (40°)
Oxigénio	O ₂	< 2
Azoto molecular	N ₂	< 2
Amoníaco	NH ₃	< 1
Hidrogénio molecular	H ₂	<1
Sulfureto de hidrogénio	H ₂ S	<1

Quando o biogás é retirado do digestor está saturado de vapor de água e contém, além do metano e dióxido de carbono, diferentes teores de sulfureto de hidrogénio (H_2S). Este é um gás tóxico e corrosivo, com um odor característico e desagradável (Seadi *et al.*, 2008). Todas as utilizações de biogás requerem a sua depuração, de modo a que a sua qualidade seja compatível com as exigências mínimas dos equipamentos de valorização de biogás, nomeadamente dos motores, caldeiras e pilhas de combustível, bem como para aumentar o seu poder calorífico e para que a sua qualidade seja equiparável à de gases mais nobres, como o gás natural. Como tal, as necessidades de depuração do biogás dependem da aplicação prevista.

O biogás resultante da DA de estrumes de animais apresenta em média um teor de 1000 a 3000 ppm de H_2S . O que se obtém da co-digestão de estrume animal com outros substratos, pode conter diferentes teores de H_2S . A maioria dos motores convencionais, utilizados na produção combinada de calor e electricidade, necessitam de biogás com níveis de H_2S abaixo de 700 ppm, com o intuito de evitar excessiva corrosão e uma rápida e dispendiosa deterioração dos óleos de lubrificação (Seadi *et al.*, 2008).

A remoção do H_2S do biogás pode ser feita através de métodos químicos ou biológicos, que podem ocorrer no interior ou no exterior do digestor. Os métodos biológicos realizados no interior do digestor são os mais utilizados e consistem na injeção de uma pequena percentagem de ar (2 a 8%) no biogás em bruto. Desta forma, o H_2S é biologicamente oxidado, quer para o sulfídrico livre na forma sólida, quer para o ácido sulfuroso no estado líquido (H_2SO_3). Na prática, o precipitado sulfuroso produzido é recolhido e adicionado a tanques de armazenamento onde é misturado com o digerido, com o objectivo de lhe melhorar as propriedades fertilizantes (Seadi *et al.*, 2008).

À saída do digestor, o biogás apresenta-se, normalmente, saturado em vapor de água que pode condensar ao entrar em contacto com superfícies mais frias, contribuindo para a obstrução de canalizações e deterioração de outros equipamentos, uma vez que a humidade contribui para a aceleração das reacções de corrosão (Monte, 2010).

A remoção de condensados pode ser realizada através de condensadores instalados nos pontos mais baixos do circuito de transporte do biogás. Um pré-requisito para um efectivo arrefecimento do biogás nos circuitos de transporte é estes terem um comprimento suficiente (Seadi *et al.*, 2008), sendo que todas as canalizações horizontais deverão ter uma inclinação mínima de 1% em direcção aos pontos de purga. Poder-se-á ainda recorrer à absorção do vapor de água em sílica gel ou em óxido de alumínio (Al_2O_3) quando forem necessários poucos pontos de condensação (Monte, 2010).

A produção de biogás no sector agrícola é um mercado em franco e rápido crescimento na Europa e desperta interesses em muitas partes do mundo. Em países como o Nepal, China ou Índia, existem milhões de instalações de biogás a funcionar, a uma escala familiar, utilizando tecnologias bastante rudimentares. Os substratos utilizados para alimentar os digestores de DA são resíduos domésticos, ou produzidos nas actividades agrícolas. O biogás produzido é utilizado em combustão directa para cozinhar e também para satisfazer outras necessidades familiares nomeadamente no que diz respeito à electricidade.

O biogás apresenta variadíssimas formas de valorização energética, dependendo da natureza da sua fonte e das exigências locais. Na generalidade, o biogás pode ser utilizado para produção de calor e/ou vapor, através de combustão directa, para produção de electricidade através de microturbinas ou pilhas de combustível, para produção combinada de calor e electricidade (cogeração) ou na alimentação de veículos a biogás (Nielsen and Popiel, 2008).

A utilização mais simples do biogás diz respeito à queima directa em caldeiras ou queimadores para produção de energia térmica. Para estes fins, o biogás não necessita de ser melhorado e os níveis de contaminantes não restringem a sua utilização como no caso das outras aplicações (Seadi *et al.*, 2008).

O biogás pode ser distribuído através das redes existentes para o gás natural e ser utilizado nas mesmas aplicações que este, ou pode ser comprimido e utilizado como combustível para veículos. No entanto, antes de qualquer uma destas aplicações, o biogás deverá passar por um processo de melhoramento no qual todos os contaminantes, bem como o dióxido de carbono são removidos e o teor de metano deverá aumentar dos usuais 50-75% para mais de 95%. Este biogás melhorado é frequentemente designado por biometano (Seadi *et al.*, 2008).

A utilização do biogás no sector dos transportes é uma tecnologia com grande potencial e com importantes benefícios sócio-económicos. O biogás é já utilizado como combustível para veículos em países como a Alemanha, Suécia e Suíça (Seadi *et al.*, 2008).

A Alemanha é o país da Europa com maior produção primária de energia a partir do biogás, (Figura 1.6), tendo inaugurado 1310 unidades de produção de biogás através de DA, durante o ano de 2011 (Euroobserver, 2012).

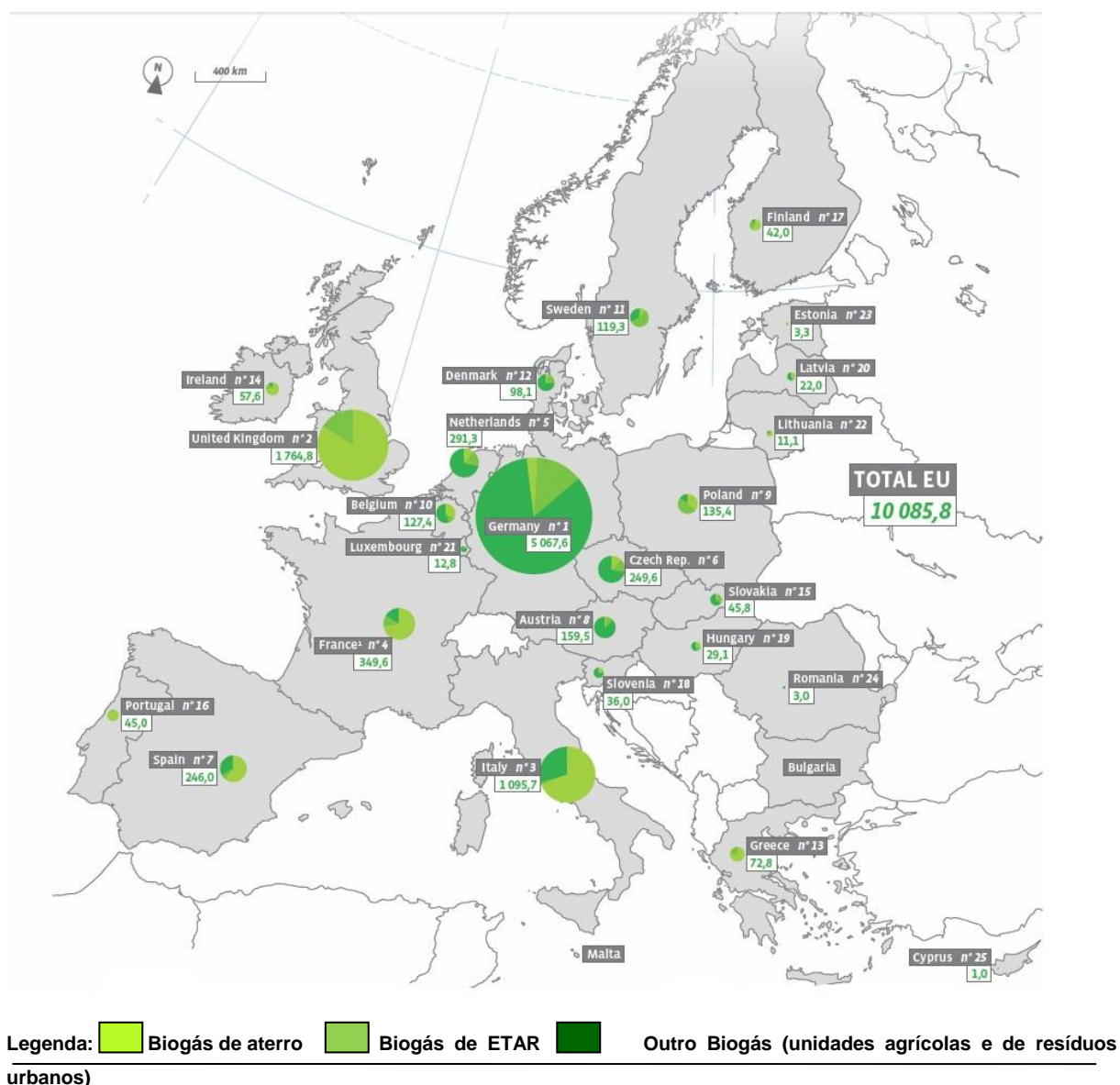


Figura 1.6 - Produção de energia primária de biogás nos países da União Europeia no final de 2011 com os respectivos contributos de cada fileira (em Ktep). (Biogas Barometer – Euroobserver Dezembro 2012)

O Conselho Europeu, de Março de 2007 e conforme a Directiva 2009/28/CE, reafirmou o compromisso da União Europeia para com o desenvolvimento, à escala comunitária, da energia proveniente de fontes renováveis para além de 2010. Aprovou, como objectivo obrigatório, uma quota de 20% de energia proveniente de fontes renováveis, no consumo energético comunitário global até 2020 e um objectivo obrigatório mínimo de 10% a alcançar por todos os Estados Membros para a quota de biocombustíveis no consumo de gasolina e gasóleo pelos transportes até 2020, a introduzir de forma economicamente eficaz.

A mesma Directiva refere que a utilização de materiais agrícolas, como o estrume, o chorume e outros resíduos de origem animal e orgânica, na produção de biogás tem vantagens significativas em termos ambientais, devido ao seu elevado potencial de redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE), quer no quadro da produção de calor e de electricidade, quer no da produção de

biocombustíveis. As centrais de biogás, devido ao seu carácter descentralizado e à estrutura de investimento regional, podem prestar um contributo determinante para o desenvolvimento sustentável nas zonas rurais e abrir novas perspectivas de rendimento aos agricultores.

Nas próximas décadas, a bioenergia será a mais significativa fonte de energia renovável, pois oferece uma atractiva alternativa económica aos combustíveis fósseis. O sucesso da produção de biogás advém dos seus baixos custos e da grande variedade de formas utilizáveis de biogás (Weiland, 2009).

1.3. Pré-tratamentos aplicados a resíduos destinados a digestão anaeróbia

A biodegradação da matéria orgânica no processo de fermentação pode ser limitada pela taxa a que ocorre a fase da hidrólise, pelo que a beneficiação desta etapa ir-se-á traduzir na melhoria do processo. Nesse sentido, vários autores defendem que a aceleração do processo de estabilização poderá ser alcançada com a integração de uma etapa de pré-tratamento prévia à estabilização anaeróbia (Weiland, 2009; Li *et al.*, 2010; Sun and Cheng, 2002).

Para aumentar a sua taxa de biodegradabilidade, os substratos podem ser submetidos a vários pré-tratamentos através de processos mecânicos, térmicos, químicos ou enzimáticos. A aplicação destes pré-tratamentos em misturas de lamas de ETAR com a fracção orgânica dos RSU, destinadas à produção de biogás, pode ser feita em separado ou conjuntamente, associando-se por vezes vários tratamentos (Borghi *et al.*, 1999).

O processo de decomposição destes substratos é tanto mais rápido quanto menor for o tamanho das partículas, o que não significa necessariamente que os teores de metano aumentem (Weiland, 2009).

A composição química e a estrutura dos materiais lenhocelulósicos retardam a biodegradação dos resíduos sólidos orgânicos. Consequentemente, são necessários diversos pré-tratamentos para aumentar a solubilidade dos substratos e acelerar a taxa de biodegradabilidade dos resíduos orgânicos (Khalid *et al.*, 2011). O objectivo de qualquer pré-tratamento aplicado a materiais lenhocelulósicos é o de alterar ou remover impedimentos estruturais ou composicionais à hidrólise biológica, ao quebrar a estrutura da lenhina e desfazer a estrutura cristalina da celulose (Alvira *et al.*, 2010).

O tratamento através de hidrólise, a 230°C e 20-30 bar de pressão, resulta na destruição de polímeros orgânicos, em compostos de cadeia curta, biologicamente vantajosos, pois aumentam os índices de biogás, enquanto que o tempo de retenção no digestor pode diminuir drasticamente. A adição de enzimas hidrolíticas pode melhorar a decomposição de polissacáridos, resultando num rendimento de biogás superior a 20% (Weiland, 2009).

No caso específico dos pré-tratamentos, aplicados a lamas de ETAR antes de serem sujeitas a DA, estes podem contribuir para que os substratos fiquem mais acessíveis à acção das bactérias

anaeróbias, acelerando o processo de digestão, para além de aumentarem o seu grau de degradação e, conseqüentemente, diminuir a quantidade de resíduo final a ser depositado em aterro (Elvira *et al.*, 2006).

No que diz respeito à fracção orgânica dos RSU e em particular aos resíduos verdes, a bioconversão de materiais lenhocelulósicos (madeira, resíduos de culturas) em metano é prejudicada pela sua relativa resistência à hidrólise enzimática. Segundo Borghi *et al.*, 1999, os pré-tratamentos e acções para aumentar a taxa e rendimento de metano a partir destes resíduos, podem ser classificados em quatro áreas gerais:

- pré-tratamentos físico-termoquímicos de resíduos lenhocelulósicos para aumentar a sua susceptibilidade à acção enzimática;
- adição de nutrientes para acelerar a fermentação;
- optimização da relação C/N em misturas de resíduos orgânicos;
- desenvolvimento de sistemas termofílicos e de multireactores.

Com a aplicação de pré-tratamentos eficientes, podem-se verificar diversas vantagens como uma melhor acessibilidade das bactérias anaeróbias aos substratos, a aceleração do processo de digestão, aumento da solubilidade dos sólidos neles presentes, aumento do grau de degradabilidade dos substratos incrementando a produção de metano e, conseqüentemente diminuição da quantidade de resíduos a serem eliminados (Elvira *et al.*, 2006).

De seguida apresenta-se uma descrição sumária dos vários pré-tratamentos utilizados em lamas de ETAR e fracção orgânica dos RSU. No entanto, no presente trabalho, apenas se realizaram pré-tratamentos aos RV e não às lamas por serem estes os que apresentam maior resistência à biodegradação, devido à sua estrutura e composição.

1.3.1. Tratamentos físicos ou mecânicos

Os pré-tratamentos mecânicos podem incluir diversos métodos com vista à desintegração física das partículas sólidas, que libertam compostos celulares e criam uma nova superfície onde irá ocorrer a biodegradação. Entre eles destacam-se os seguintes (Monte, 2010):

- homogeneização a pressão elevada;
- redução do tamanho das partículas por moinho de corte, moinho de bolas ou moinho de coloidização.

No que diz respeito a lamas de ETAR, um dos processos mais utilizado consiste na homogeneização a pressões elevadas, na ordem de 60 Mpa. A suspensão comprimida é posteriormente despressurizada através de uma válvula e projectada a uma velocidade elevada contra um anel de impacto. As células são assim sujeitas a condições de turbulência e cavitação que conduzem à sua desintegração.

No que diz respeito aos resíduos verdes o objectivo do pré-tratamento mecânico é a redução do tamanho das partículas e da cristalinidade da biomassa lenho-celulósica, de modo a aumentar a área específica e reduzir o grau de polimerização. Tal pode ser efectuado com a combinação de estilhamento, moagem ou trituração, dependendo da dimensão final do tamanho da partícula pretendido (10 a 30 mm depois de redução a estilha e 0,2-2 mm após moagem ou trituração) (Sun and Cheng, 2002).

1.3.2. Tratamentos térmicos

A introdução de uma etapa de pré-tratamento térmico antes da DA potencia não só a estabilização da matéria orgânica e a produção de biogás, como também a desidratação dos materiais orgânicos com elevado teor de humidade e a redução de eventuais microorganismos patogénicos presentes.

Alguns pré-tratamentos térmicos consistem em operações nas quais os resíduos são submetidos a temperaturas e pressões elevadas. Estes pré-tratamentos contribuem para a destruição das ligações da parede e membranas celulares, com a consequente solubilização dos componentes intracelulares, em particular dos conteúdos proteicos acessíveis para posterior degradação (Monte, 2010). Segundo Elvira *et al.* (2006) a temperatura ideal para este processo situa-se entre 160°C e 180°C, uma vez que em condições superiores a 200°C se regista formação de compostos refractários não biodegradáveis.

As condições óptimas do pré-tratamento térmico, nomeadamente a temperatura de aquecimento, a duração do tratamento e a sua eficiência, estão muito dependentes da natureza do resíduo orgânico, na medida em que quanto mais difícil for a hidrólise do substrato, maior será a intensidade exigida ao pré-tratamento. De um modo geral, os pré-tratamentos térmicos induzem o acréscimo da produção de metano em processos de estabilização anaeróbia em regime mesófilo e em menor escala, em regimes termófilos, uma vez que o regime termófilo já é mais eficiente em termos de redução de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e de produção de metano do que o regime mesófilo (Monte, 2010).

Estes pré-tratamentos apresentam como principais vantagens o facto de serem tratamentos eficientes, atendendo às considerações (Elvira *et al.*, 2006).

Existem também pré-tratamentos térmicos à pressão atmosférica. Contudo estes não serão referidos na presente dissertação uma vez que neste trabalho se utilizaram apenas pré-tratamentos térmicos a pressão elevada.

1.3.3. Tratamentos químicos

Os tratamentos químicos podem ser utilizados para solubilizar a matéria orgânica presente em substratos complexos, como as lamas, antes do tratamento biológico. O efeito destes pré-tratamentos é o de promover a hidrólise e separar polímeros complexos em moléculas mais pequenas.

A hidrólise ácida, a alcalina e a oxidação avançada, que inclui a ozonização e a peroxidação estão entre os pré-tratamentos químicos mais conhecidos (Monte, 2010).

Diversos estudos indicam que os tratamentos químicos com compostos alcalinos ou ácidos asseguram os mais significativos benefícios, em termos de capacidade de solubilização (Borghi *et al.*, 1999).

Os métodos de hidrólise química baseiam-se no doseamento de um ácido ou de uma base com vista à solubilização da lama, sendo os reagentes mais testados os seguintes: hidróxido de sódio (NaOH), cal viva (CaO), cal hidratada (Ca (OH)₂), hidróxido de potássio (KOH) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Monte, 2010).

Na biomassa, estes pré-tratamentos têm como principal objectivo solubilizar a fracção de hemicelulose da biomassa e tornar a celulose mais acessível à acção das enzimas biológicas (Alvira *et al.*, 2010).

O pré-tratamento alcalino tem sido utilizado para solubilizar diversos substratos, como materiais lenho-celulósicos e lamas activadas, permitindo uma significativa solubilização e melhorando a degradabilidade dos substratos (Penaud *et al.*, 1999).

Comparando com a hidrólise térmica, a hidrólise alcalina é mais eficiente em termos de solubilização da carência química de oxigénio. Contudo, a eficiência global de remoção da matéria orgânica, na digestão anaeróbia, pode não ser superior porque nem todos os compostos formados são biodegradáveis (Elvira *et al.*, 2006).

Quando combinados, os pré-tratamentos alcalino e térmico conduzem a bons resultados de solubilização. No entanto, os resultados tendem também a salientar que condições de pH extremas não são compatíveis com um tratamento biológico anaeróbio.

Penaud *et al.*, (1999) sugeriram que as limitações de biodegradabilidade podem ser uma consequência da concentração de sódio, uma vez que este catião é conhecido como sendo inibidor da flora metanogénica. Ao estudar a influência das condições de pré-tratamento de uma massa microbiana na solubilização da matéria orgânica, o mesmo autor concluiu que as condições óptimas ocorreram para uma temperatura de 140°C e pH de 12 durante 30 minutos, alcançando-se uma solubilização de Carência Química de Oxigénio (CQO) de 71%.

Os pré-tratamentos de oxidação avançada mais conhecidos são a ozonização e a peroxidação, que recorrem à aplicação de ozono (O₃) e de peróxido de hidrogénio (H₂O₂), respectivamente. Estes métodos baseiam-se na actividade de radicais hidroxilo (OH), que são oxidantes extremamente poderosos (Monte, 2010).

1.4. Objectivos do presente trabalho

O objectivo geral e ponto de partida desta dissertação foi a avaliação da possibilidade de valorização biológica para fins energéticos de resíduos verdes (RV), através da co-digestão anaeróbia destes com lamas de ETAR. Os RV são geralmente valorizados apenas por combustão ou depositados em aterro e, a par das lamas, representam uma significativa fracção dos RSU para os quais é necessário encontrar-se vias de valorização viáveis sob os pontos de vista técnico e económico.

Os objectivos específicos da presente dissertação foram os seguintes:

- Comparar os níveis de metano obtidos no biogás, produzido a partir da digestão anaeróbia de RV e lamas de ETAR colocados a digerir separadamente, com os obtidos na co-digestão destes substratos. Procurou-se avaliar se a co-digestão destes substratos potencia a formação de metano no biogás obtido;
- Estudar o efeito da aplicação de pré-tratamentos mecânicos e térmicos aos RV, na produção de biogás, tendo-se avaliado para o efeito a caracterização da composição do biogás obtido.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho experimental, descrito neste trabalho, foi realizado nos laboratórios do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa da FCT e decorreu entre os meses de Fevereiro e Julho de 2011, tendo-se iniciado com a recolha de amostras de Resíduos Verdes (RV) e Lamas de ETAR.

Durante este período realizaram-se vários ensaios de digestão e co-digestão anaeróbia, com diferentes misturas de resíduos verdes e lamas de ETAR, nos quais foram aplicados diversos pré-tratamentos. No final de cada ensaio procedeu-se à respectiva medição e caracterização do biogás produzido.

O desenvolvimento do trabalho prático dividiu-se nas seguintes etapas:

- Colheita dos RV e Lamas de ETAR;
- Caracterização dos RV e Lamas de ETAR;
- Definição das misturas de RV com as Lamas de ETAR;
- Realização de pré-tratamentos aos RV;
- Preparação das misturas de RV com Lamas de ETAR;
- Medição do pH inicial, respectiva correcção e medição do pH final;
- Montagem e realização dos ensaios de digestão anaeróbia;
- Medição da percentagem e caracterização do biogás produzido.

As várias amostras de RV e Lamas de ETAR foram caracterizadas quanto aos seguintes parâmetros físico-químicos: Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos (SF), Sólidos Voláteis (SV), Teor de humidade, CQO (Carência Química de Oxigénio), Azoto Kjeldhal e Fósforo.

2.1. Resíduos Verdes (RV) e Lamas de ETAR

2.1.1. Proveniência

Os RV utilizados nos vários ensaios foram provenientes da actividade de manutenção de espaços verdes, sendo constituídos essencialmente por relva, folhas de arbustos ornamentais e aparas de podas de rebentos anuais, colhidos em vários jardins do concelho de Almada (Figura 2.1).

A escolha de resíduos com consistência herbácea prendeu-se com a finalidade de obtenção de um maior grau de degradabilidade do material vegetal, durante os ensaios de digestão anaeróbia.

Estes materiais foram recolhidos frescos, após o corte e colocados numa câmara frigorífica com uma temperatura de 4°C, durante um período máximo de três dias.

A recolha destas amostras ocorreu em dois momentos distintos: Fevereiro e Abril de 2011, de acordo com as necessidades de biomassa para a realização dos ensaios de digestão e co-digestão anaeróbia.



Figura 2.1 Resíduos verdes provenientes da actividade de manutenção de espaços verdes

As Lamas de ETAR foram provenientes de duas estações de tratamento distintas: ETAR de Fernão Ferro e ETAR da Cucena, ambas com gestão da Simarsul.

Estas lamas apresentavam características bastante diferentes: a primeira, proveniente da ETAR de Fernão Ferro, correspondia à lama recirculada do decantador secundário (lamas biológicas) para um tanque de entrada no tratamento aeróbio (vala de oxidação) e continham grandes quantidades de água (Figura 2.2).

A lama da segunda recolha, obtida na ETAR da Cucena, foi colhida à saída do filtro de bandas que processa a lama proveniente do tratamento aeróbio (lamas activadas), tendo-se apresentado com maior consistência e menor quantidade de água relativamente à primeira lama.



Figura 2.2- Lama recirculada proveniente de tanque em aerobiose

2.1.2. Parâmetros de caracterização

As análises laboratoriais apresentadas neste trabalho foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa da FCT, segundo os métodos de uso corrente utilizados neste departamento.

2.1.2.1. Sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV)

Para a determinação dos teores de sólidos, começou por se colocar seis cadinhos (três para colocação das amostras de RV e três para as amostras de lamas) numa mufla (marca *Heraeus electronic*) a $550^{\circ} \pm 50^{\circ}\text{C}$ durante uma hora, para obtenção, após pesagem numa balança analítica digital (marca *Explorer Pro da OHAUS*, modelo *EP 213*, com erro instrumental de $\pm 0,001\text{g}$), da tara dos cadinhos. O uso de seis cadinhos para dois tipos de amostras (RV e Lamas) possibilitou a obtenção de resultados em triplicado.

Uma vez que a amostra de RV era composta essencialmente por restos de relva e folhas de arbustos, foram pesadas partes iguais destes dois materiais, sendo posteriormente misturados (1+1 m/m), para obtenção de uma amostra o mais representativa possível dos vários elementos que a compõe. Desta mistura foram pesadas três amostras individuais para posterior determinação dos Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos (SF) e Sólidos Voláteis (SV).

Para obtenção das três amostras de lamas pipetou-se 25 mL de lamas para cada cadinho, estes, foram depois pesados, obtendo-se assim os valores correspondentes em volume e em massa. Utilizando estes valores procedeu-se à determinação dos teores de sólidos acima referidos.

a) Sólidos Totais

Os sólidos totais (ST) representam os sólidos que permanecem numa amostra após evaporação em banho de água (no caso das amostras líquidas) e secagem em estufa (para amostras sólidas e líquidas) a $105 \pm 1^{\circ}\text{C}$, indicando a quantidade de matéria mineral e orgânica presente na amostra.

Os ST foram determinados de acordo com o método ASTM E 1756-01 (Sluiter *et al.* 2008). Para determinação do teor em ST procedeu-se à colocação das cápsulas com RV numa estufa (marca *WTC Binder*) a $105 \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante uma hora. As amostras de lamas foram colocadas em banho de água (marca *Memmert, Schutzart DIN 40050 – IP20*) para evaporação da água e colocadas depois na estufa também durante uma hora, a $105^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Quando retiradas da estufa, as amostras de ambos os resíduos foram colocados num exsiccador para arrefecimento e posterior pesagem em balança analítica digital (marca *Explorer Pro da OHAUS*, modelo *EP 213*, com erro instrumental de $\pm 0,001\text{g}$).

Os ST foram calculados de acordo com a equação 2.1:

$$ST = \frac{P_3 - P_2}{P_1} \times 100 \quad \text{(Equação 2.1)}$$

Em que:

ST: Teor de Sólidos Totais (% m/m)

P_1 : Massa húmida de amostra (g)

P_2 : Tara do cadinho a 550°C (g)

P_3 : Tara do cadinho + massa seca de amostra (g)

b) Sólidos Fixos

Os Sólidos Fixos (SF) representam a fracção dos ST que permanece como cinzas após a calcinação da amostra à temperatura de 550±50°C.

Os SF foram obtidos através de calcinação dos ST em mufla (marca *Heraeus electronic*) a uma temperatura de 550±10°C e posterior pesagem em balança analítica digital (marca *Explorer Pro da OHAUS*, modelo *EP 213*, com erro instrumental de ±0,001g).

Os SF foram calculados de acordo com a equação 2.2:

$$SF = \frac{P_4 - P_2}{P_1} \times 100 \quad \text{(Equação 2.2)}$$

Em que:

SF: Teor de Sólidos Fixos (% m/m)

P_1 : Massa húmida de amostra (g)

P_2 : Tara do cadinho a 550°C (g)

P_4 : Tara do cadinho + cinzas secas da amostra (g)

c) Sólidos Voláteis

Os SV representam a fracção dos ST que sofre volatilização a uma temperatura de 550±50°C.

Os SV foram obtidos através da diferença entre os ST e os SF, tendo sido calculados através da equação 2.3:

$$SV = \frac{P_3 - P_4}{P_1} \times 100 \quad \text{(Equação 2.3)}$$

Em que:

SV: Teor de Sólidos Voláteis (% m/m)

P_1 : Massa húmida de amostra (g)

P_3 : Tara do cadinho + massa seca de amostra (g)

P_4 : Tara do cadinho + cinzas secas da amostra (g)

2.1.2.2. Teor de Humidade

Para determinação do teor de humidade das amostras de RV e lamas, retirou-se ao valor de massa húmida das amostras, o peso correspondente ao material seco em estufa a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ e a tara das cápsulas de porcelana utilizadas nas respectivas pesagens.

O teor de humidade foi assim calculado através da equação 2.4:

$$H = 100 - ST \quad \text{(Equação 2.4)}$$

Em que:

H: Teor de Humidade (% m/m)

ST: Teor de Sólidos Totais (% m/m)

2.1.2.3. Carência Química de Oxigénio (CQO) (método modificado) e teor de Carbono Orgânico

A Carência Química de Oxigénio (CQO), mede o teor de matéria orgânica presente numa amostra, por oxidação química, a quente e em meio ácido, medindo-se a quantidade de agente oxidante que não sofre redução pela matéria orgânica presente na amostra. Através deste parâmetro ocorre a oxidação do Carbono em CO_2 , sendo assim possível a determinação do teor de Carbono expresso em % de C.

O CQO foi determinado pelo método 5220 B (APHA *et al.* 2005). As amostras foram oxidadas utilizando-se como agente oxidante o Dicromato de Potássio (1,0 N), na presença de Sulfato de Mercúrio em pó (para precipitação dos cloretos) e, como agente acidificante, o Ácido Sulfúrico concentrado (96-98% v/v). Por fim adicionou-se ainda água destilada e colocaram-se as amostras a digerir, a 160°C , durante 110 minutos.

O excesso de Dicromato de Potássio, que não reagiu com a matéria orgânica, foi determinado por titulação com uma solução de Sulfato Ferroso Amoniacal (0,5 M) na presença do titulante de Ferroína (indicador de fim de titulação por mudança de cor de azul para vermelho).

A digestão dos RV para determinação da CQO revelou-se uma reacção bastante violenta, ocorrendo picos de ebulição, possivelmente pela presença de uma grande quantidade de matéria orgânica. Para ultrapassar esta dificuldade optou-se por nova digestão apenas destes resíduos através do Método de Walkley-Black, no qual se duplicou a concentração de Dicromato de Potássio e de Sulfato Ferroso Amoniacal e o volume de Ácido Sulfúrico.

Para a digestão das amostras foi utilizado um termodigestor da marca “Beher” que possui controladores de temperatura e tempo, permitindo a programação do ciclo pretendido.

A percentagem de carbono orgânico foi calculada de acordo com a equação 2.5 e os valores de CQO através da equação 2.6:

$$C = \frac{(B-S) \times M \text{ de } Fe^{2+} \times 12 \times 100}{M_a \times 4000} \quad \text{(Equação 2.5)}$$

Em que:

C: Carbono (% m/m);

B: Volume do titulante utilizado no branco (mL)

S: Volume do titulante utilizado na amostra (mL)

M: Molaridade da solução titulante sulfato ferroso amoniacal

Factor 12/4000 = Massa de milequivalentes de Carbono (g)

M_a: Massa de amostra (g)

$$CQO = \frac{(A-B)}{C} \times T \times 8000 \quad \text{(Equação 2.6)}$$

Em que:

CQO: Carência Química de Oxigénio (g O₂/kg bs);

A: Volume de titulante consumido no branco (mL)

B: Volume de titulante consumido na amostra (mL)

T: Título expresso em normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal (N)

C: Massa de amostra (g)

Factor 8000 = Factor de conversão para mg de O₂ e 1 kg de amostra

2.1.2.4. Determinação do Azoto Kjeldahl

O Azoto Kjeldahl (N- Kjeldahl) representa as fracções de Azoto Amoniacal e Azoto Orgânico presentes numa amostra.

O Azoto Kjeldahl foi determinado segundo a Norma ISSO 5663 (1984), através de uma digestão, (num Termobloco marca *Velp Scientifica* modelo *DK 6*), com Ácido Sulfúrico (96-98% v/v) e na presença de uma mistura catalisadora de Selénio e Sulfato de Potássio. A digestão ocorreu em dois passos sucessivos: a primeira a uma temperatura de 360°C, durante 30 minutos e a segunda a 420°C, durante 30 minutos.

Os digeridos deste processo foram filtrados com filtros de fibra de vidro da marca *Whatman 934-AH* e foram posteriormente destilados por corrente de vapor (num destilador da marca *Tecator Kjeltec System 1002*), em meio alcalinizado pela adição de NaOH (6 N).

Os destilados foram depois recolhidos numa solução indicadora de Ácido Bórico (contém Ácido Bórico e duas soluções indicadoras de vermelho de metilo e de azul de metilo), a qual apresentava mudança de cor roxa para verde no caso de as amostras apresentarem azoto. A solução indicadora de Ácido Bórico era depois titulada com Ácido Sulfúrico (0,02N) até à mudança de cor verde para roxa (ponto final da titulação).

Relativamente às amostras líquidas o teor de N-Kjeldahl foi calculado através da equação 2.7. Para as amostras sólidas, este parâmetro foi determinado através da equação 2.8:

$$N - Kjeldahl_{a,l} = \frac{(A-B)}{V_d} \cdot 280 \cdot V_b \cdot \frac{1}{V} \quad \text{Equação 2.7}$$

$$N - Kjeldahl_{a,s} = \frac{(A-B)}{V_d} \cdot 280 \cdot V_b \cdot \frac{1}{M} \quad \text{Equação 2.8}$$

Em que:

$N - Kjeldahl_{a,l}$ = Concentração de Azoto Kjeldahl nas amostras líquidas (mg N/L);

$N - Kjeldahl_{a,s}$ = Concentração de Azoto Kjeldahl nas amostras sólidas (mg N/kg bs);

A: Volume de titulante gasto na titulação da amostra (mL);

B: Volume de titulante gasto na titulação do branco (mL);

V: Volume da amostra líquida (L);

M : Massa seca de amostra sólida (kg);
 V_d : Volume digerido usado na destilação (mL);
 V_b : Volume do balão contendo os digeridos (L).

O branco utilizado na determinação do *N-Kjeldahl* continha apenas ácido sulfúrico e água desionizada.

2.1.2.5. Determinação do Fósforo Total

Para se efectuar a determinação do fósforo total utilizaram-se as amostras digeridas que resultaram da digestão ácida que foi efectuada para o N-Kjeldahl. Esta determinação foi realizada segundo o método 4500-PE (APHA *et al.* 2005)

Preparou-se previamente o agente redutor (com água destilada, Ácido Sulfúrico (5 N), Molibdato de Amónio (40 g/L), Ácido Ascórbico (1,056 g/L), e Tartarato de Potássio (2,8 g/L), a solução padrão de fosfatos (50 µg P/mL) (com solução stock e água destilada) e por fim os padrões com as massas de 0; 5; 10; 15; 20; e 25 µg P/100 mL de solução padrão correspondentes às massas de fósforo de 0 µg/L, 0,033 µg/L, 0,066 µg/L, 0,104 µg/L, 0,138 µg/L, e 0,172 µg/L, respectivamente.

As amostras foram preparadas transferindo-se para um balão de 100mL volumes de digeridos diferentes, dependendo do teor previsível de fósforo das mesmas. Estes volumes foram depois neutralizados através da adição de NaOH (6N) na presença de fenolftaleína tendo-se no final adicionado 8 mL de agente redutor. A reacção que ocorre pela adição do agente redutor com a solução padrão de fosfatos origina um composto de coloração azul a qual pode ser quantificada por medição espectrofotométrica da sua absorvância.

As absorvâncias das amostras e das soluções padrão foram determinadas e num espectrofotómetro da marca *Shimadzu* modelo *UV-120-11*, a um comprimento de onda de 880 nm. A curva de calibração foi definida com base nas concentrações de fósforo nos padrões e as respectivas absorvâncias. Na Figura 2.3 apresenta-se uma das rectas de calibração do fósforo que foram traçadas, com o respectivo R^2 .

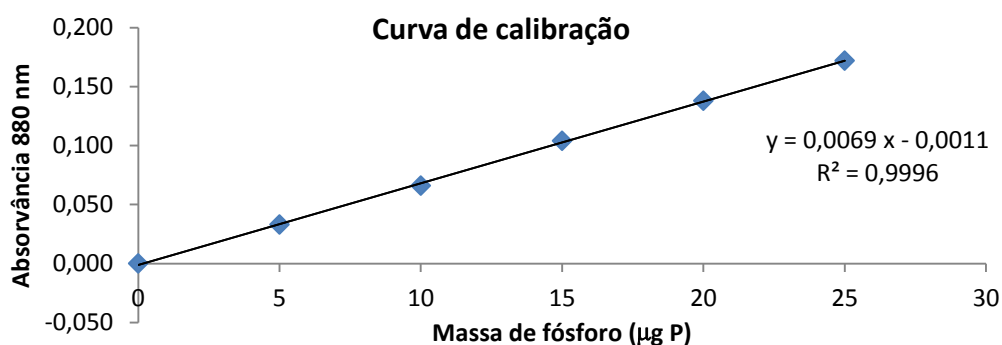


Figura 2.3 Recta de calibração do fósforo, com base nas massas de fósforo em padrões de 100 mL e nas absorvâncias respectivas

As concentrações de fósforo total foram calculadas tendo por base a equação 2.9:

$$P - Total = \frac{x_1}{V_b} \cdot \frac{V_{bal\tilde{a}o}}{p} \quad \text{(Equação 2.9)}$$

Em que:

P-total: Concentração de fósforo nas amostras sólidas (g P/kg bs);

x_1 : valor da concentração de fósforo obtido na recta de calibração ($\mu\text{g P}$);

$V_{bal\tilde{a}o}$: volume do balão usado para preparar as soluções padrão ou as amostras (mL);

V_b : volume de amostra digerida colocada no balão (mL);

p : massa de amostra utilizada na digestão (g).

2.2. Pré-tratamentos aplicados aos Resíduos Verdes (RV)

Com o intuito de se avaliar o efeito de pré-tratamentos na produção de biogás obtido através da digestão anaeróbia dos RV, aplicaram-se diversos pré-tratamentos físicos e térmicos aos RV que foram utilizados em alguns dos ensaios de digestão anaeróbia. Uma vez que os resíduos verdes apresentam maior resistência à degradabilidade no processo de digestão devido à presença de celulose, hemicelulose e lenhina, optou-se por aplicar os pré-tratamentos apenas a estes resíduos e não às lamas.

a) Pré-tratamento físico

O pré-tratamento físico utilizado consistiu na trituração da mistura de resíduos verdes. Utilizou-se um triturador de três lâminas da marca Philips.

Os resíduos foram triturados sucessivamente até se obter uma dimensão das partículas inferior a 2 mm. Esta dimensão foi verificada pela crivagem dos resíduos num crivo, da marca Retsch, com uma malha metálica de 2 mm.

b) Pré-tratamentos térmicos

Os pré-tratamentos térmicos utilizados consistiram na autoclavagem dos resíduos verdes a uma pressão gauge de 1,2 atm (121,59 kPa) durante diferentes períodos de autoclavagem.

As misturas foram colocadas na autoclave, da marca *Darlab* num balão de vidro sem adição de água, onde foram submetidos a uma pressão gauge de 1,2 atm (121,59 kPa) e uma temperatura de 121°C, durante 5, 15 ou 30 minutos. Estes tempos de autoclavagem foram aplicados individualmente para certas misturas, como se indicará na secção 2.3.1, consoante as condições de ensaio pretendidas.

Em alguns dos ensaios os RV não foram submetidos a qualquer tipo de pré-tratamento. Noutros foram submetidos a apenas um desses pré-tratamentos e noutros combinaram-se os dois tipos de pré-tratamentos, ou seja trituração dos resíduos e sua posterior autoclavagem. As condições de ensaio serão explicadas mais detalhadamente na secção 2.3.2.

2.3. Ensaio de digestão e co-digestão anaeróbia

Com o objectivo de se avaliar a possibilidade de aumento do rendimento em metano resultante da co-digestão anaeróbia de dois tipos de resíduos orgânicos diferentes, foram realizados ensaios de co-digestão anaeróbia de RV e lamas de ETAR, bem como ensaios de digestão anaeróbia com os mesmos resíduos em separado, para obtenção da necessária base de comparação. Estes ensaios foram realizados em sistema em fluxo descontínuo e regime mesófilo ($37\pm 1^\circ\text{C}$).

2.3.1. Misturas de resíduos

Para a realização dos ensaios de digestão e co-digestão anaeróbia de RV e lamas de ETAR houve a necessidade de se definir, além do tipo de mistura a ensaiar, a proporção de cada um destes substratos a colocar no digestor.

Foram vários os factores a ter em linha de conta para a definição das proporções de mistura nomeadamente:

- i. O volume total dos digestores (1,110 L);
- ii. A massa total de sólidos totais colocados a digerir (carga de ST);
- iii. O espaço livre (headspace) a ser deixado disponível em cada digestor;

Seguidamente explica-se com mais detalhe a composição das misturas que foram estudadas e os pré-tratamentos a que foram submetidas.

a) Proporções dos resíduos nas misturas

Inicialmente definiu-se uma concentração de 90,0 g ST a colocar no digestor (elevada carga de sólidos), o que, atendendo à média dos teores de ST por unidade de massa ou de volume de resíduos (RV: 0,3687g ST/g; lamas 4,568 g ST/L) resultaria em 244,1 g de RV e 60 mL de lamas, para um volume total final da mistura no digestor de 600 mL.

No entanto, 244,1 g de RV representava uma enorme massa de substrato, o qual devido à sua baixa densidade, ocupava a quase totalidade do volume do digestor. Deste modo, optou-se por se realizar um ensaio preliminar com 100g de RV e 100 mL de lamas, diminuindo-se assim a carga total de ST para 37,3 g ST.

Nos ensaios definitivos, realizados após o ensaio preliminar, alteraram-se as proporções de resíduos definidas anteriormente. Não só porque a lama utilizada nestes ensaios era mais concentrada (lama sólida desidratada), mas também pelo facto da avaliação dos resultados obtidos no ensaio preliminar terem permitido corrigir essas quantidades. Nos ensaios definitivos foram colocados, em cada digestor, 10 g de RV, 6,25 g de lamas e 500 mL de água destilada, correspondendo a uma carga total de ST de 3,72 g ST.

b) Misturas ensaiadas e pré-tratamentos aplicados

Nos ensaios realizados foram colocados os dois substratos (RV e lamas) em digestão e co-digestão anaeróbia. Nos ensaios de co-digestão utilizaram-se diferentes misturas, em diferentes proporções e foram aplicados diversos pré-tratamentos (Quadro 2.1). O objectivo foi o de se avaliar qual dos ensaios permitia atingir a maior percentagem de metano no biogás.

Quadro 2.1 Designação das misturas utilizadas nos ensaios de digestão anaeróbia e respectivos pré-tratamentos aplicados

Misturas e Pré-tratamento (Abreviatura)	Designação das Misturas e Pré-tratamentos	Número de Ensaio
RV/A5/L	Resíduos Verdes Autoclavados 5 min. + Lamas	Ensaio 1
RV/T/A5/L	Resíduos Verdes, Triturados, Autoclavado: 5 min +Lamas	Ensaio 1
RV/L	Resíduos Verdes + Lamas	Ensaio 1 e Ensaio 2
RV	Resíduos Verdes	Ensaio 2
L	Lamas	Ensaio 2
RV/T/L	Resíduos verdes, Triturados + Lamas	Ensaio 3
RV/T/A15/L	Resíduos Verdes, Triturados, Autoclavado: 15 min + Lamas	Ensaio 3
RV/T/A30/L	Resíduos Verdes, Triturados, Autoclavado: 30 min + Lamas	Ensaio 3

Nota: Ensaio 1- Lama da ETAR de Fernão Ferro; Ensaio 2- Lama da ETAR da Cucena

No Quadro 2.2 apresentam-se as quantidades de resíduos colocados nos digestores, bem como a temperatura de incubação e as condições de agitação do conteúdo dos digestores, relativamente ao ensaio 1 que foi descrito no Quadro 2.1. Optou-se por apresentar em separado as condições em que se realizou o ensaio 1 das que foram utilizadas nos ensaios 2 e 3 por se ter repetido uma das misturas e por existirem algumas diferenças entre os últimos ensaios e o primeiro, nomeadamente, no que diz respeito às quantidades dos substratos colocados em digestão, na unidade de medição da

lama, (a lama utilizada no primeiro ensaio era líquida), e no tipo de agitação. Salienta-se que a lama utilizada no ensaio 1 era proveniente da ETAR de Fernão Ferro e a utilizada nos ensaios 2 e 3 da ETAR da Cucena.

Quadro 2.2 Condições de realização do ensaio 1 com lama da ETAR de Fernão Ferro

Digestor (Mistura)	Lama (mL)	RV (g)	Água (mL)	Temp. (°C)	Agitação
RV/L	100	100	200	37±1	Permanente
RV/A5/L	100	100	200	37±1	Permanente
RV/T/A5/L	100	100	200	37±1	Permanente

No Quadro 2.3 apresentam-se as condições de realização dos ensaios dois e três. Como informação adicional salienta-se que a agitação diária de 15 minutos era apenas realizada uma vez por dia.

Quadro 2.3 Condições de realização dos ensaios 2 e 3 com lama da ETAR da Cucena

Digestor (Mistura)	Lama (g)	RV (g)	Água (mL)	Temp. (°C)	Agitação	Ensaio
RV	0	10	500	37±1	Diária 15 min	Ensaio 2
L	6,25	0	500	37±1	Diária 15 min	Ensaio 2
RV/L	6,25	10	500	37±1	Diária 15 min	Ensaio 2
RV/T/L	6,25	10	500	37±1	Diária 15 min	Ensaio 3
RV/T/A15/L	6,25	10	500	37±1	Diária 15 min	Ensaio 3
RV/T/A30/L	6,25	10	500	37±1	Diária 15 min	Ensaio 3

2.3.2. Preparação dos ensaios de digestão anaeróbia

Após pesagem dos resíduos, procedia-se à sua mistura em copos de vidro de 1 L. Seguidamente era medido o pH das misturas e, se necessário, efectuava-se a sua correcção para um valor próximo de $8,0 \pm 0,1$, com NaOH (0,06 N). A medição do pH era realizada com um eléctrodo de vidro de junção dupla, com solução interna de referência, da marca Orion, modelo ROSS e segundo o método 4500- H^+ B (APHA *et al* 2005), e medidor de temperatura por termopar, num analisador da marca Orion, modelo *Expandable Ion Analyser EA 940*. O eléctrodo de pH era previamente calibrado para valores de 7,00, 4,01 e 10,01, através de soluções padrão. Salienta-se que a medição inicial do pH não foi realizada no Ensaio 1. Neste ensaio foi apenas realizada a medição final de pH.

As misturas dos resíduos, com o pH corrigido (Quadro 2.4), eram depois colocadas nos recipientes de vidro dos digestores anaeróbios, nas quais já havia sido colocada uma barra magnética com cerca de 10 cm de comprimento. Por fim, adicionava-se água destilada até um volume de cerca de 500 mL.

Quadro 2.4 Valores de pH inicial e pH corrigido dos ensaios 2 e 3

Digestor (Mistura)	pH inicial	pH corrigido	Ensaio
RV	6,8	7,9	Ensaio 2
L	7,5	8,1	Ensaio 2
RV/L	7,1	8,0	Ensaio 2
RV/T/L	6,6	8,5	Ensaio 3
RV/T/A15/L	5,9	8,6	Ensaio 3
RV/T/A30/L	5,8	8,6	Ensaio 3

No gargalo dos recipientes de vidro dos digestores anaeróbios eram colocados reservatórios de plástico, contendo cristais de NaOH. Este NaOH encontrava-se em contacto directo com a atmosfera livre (*headspace*) dos digestores anaeróbios e tinha como função a absorção e neutralização do CO₂ formado durante os processos de digestão anaeróbia.

Os sistemas de medição, existentes nas tampas dos digestores anaeróbios, eram depois roscados nos adaptadores dos reservatórios de NaOH. A atmosfera livre (*headspace*) dos digestores anaeróbios era depois purgada, através das portas laterais dos recipientes de vidro dos digestores anaeróbios, com N₂, a 0,6 bar, durante 5 min, para remoção do ar existente no interior dos digestores, criando-se assim condições de ausência de oxigénio desde o início dos ensaios. Os ensaios eram preparados à temperatura do laboratório (24±1°C). Todos os ensaios foram realizados em duplicado.

Os digestores anaeróbios eram depois colocados sobre uma placa indutora de agitação e todo o conjunto (digestores + placa) era colocado no interior de uma estufa, da marca *Memmert*, a 37±1°C. Os digestores permaneciam no interior da estufa durante 15 dias. A duração dos ensaios foi praticamente igual para todas as condições testadas.

Os sistemas de medição existente nas tampas dos digestores anaeróbios lêem e registam as variações de pressão que ocorrem no seu interior ao longo dos ensaios. Estes valores de pressão são depois obtidos através de um controlador central que será descrito na secção 2.3.3.

Decorridos os quinze dias de ensaio, os digestores eram retirados da estufa e procedia-se à caracterização qualitativa do biogás produzido, como se descreve na secção 2.4 da presente dissertação.

Após se ter efectuado a caracterização do biogás, procedia-se à medição do pH das diferentes misturas, através dos métodos já referidos anteriormente, para comparação com os valores iniciais de pH (medidos no início do ensaio). Foi assim possível avaliar-se como este parâmetro variou entre o início e o final do ensaio, para cada uma das misturas.

2.3.3. Equipamento utilizado nos ensaios de digestão anaeróbia

Algum do equipamento utilizado no decorrer dos ensaios, foi já referido em algumas das secções anteriores. No entanto, nesta secção far-se-à uma descrição mais detalhada das suas características e funções:

a) Digestores anaeróbios

Os digestores anaeróbios utilizados na presente dissertação correspondem a seis garrafas de vidro, com uma capacidade de 1,110 L de volume útil. Estes digestores possuem duas entradas laterais (portas laterais) que são devidamente vedadas com um septo de borracha e uma tampa plástica. No gargalo do recipiente de vidro coloca-se o recipiente de NaOH e a tampa de leitura que funciona como medidor de pressão no interior do recipiente e como tampa (Figura 2.4). Depois de serem colocadas todas estas peças no digestor e de serem devidamente roscadas, o sistema é estanque, não havendo o contacto do interior do digestor com a atmosfera exterior.



Figura 2.4 Digestores anaeróbios com as respectivas tampas de leitura da marca *OxiTop® Control*, modelo *OxiTop® - C* da *WTW*. (1. Recipiente de vidro; 2. Portas laterais com septo de borracha e tampa de plástico; 3. Tampa adaptadora do reservatório de NaOH e do sistema de medição da pressão; 4. Sistema de medição da pressão; 5. Mistura de resíduos no interior do digester anaeróbio)

Durante o processo de digestão anaeróbia ocorrem variações de pressão, quer pelo consumo de gases como pela sua libertação. Os sistemas de leitura existentes nas tampas dos digestores anaeróbios medem e registam estas variações de pressão durante todo o tempo de ensaio programado, em intervalos de uma hora.

b) Controlador central dos digestores anaeróbios

O controlador central dos digestores anaeróbios (Figura 2.5) recolhe os valores de pressão armazenados em cada uma das tampas de leitura, através de células de infravermelhos localizadas na tampa dos digestores anaeróbios e no controlador central. Para que se possam observar esses dados no controlador central e para que este os processe, basta apontar o controlador central a uma distância curta, de aproximadamente 40cm, na direcção do emissor de infravermelhos de qualquer um dos digestores anaeróbios e pressionar a tecla de recolha de dados.

Adicionalmente todos os dados podem ser transferidos para computador ou impressora através do programa informático *Achat OC*.

É também no controlador central que se define toda a programação inicial dos ensaios:

- a) Duração do ensaio;
- b) Modo de operação;
- c) Limites máximos de pressão;

- d) Intervalo de medição;
- e) Identificação das amostras.

O controlador central utilizado na presente dissertação era da marca *OxiTop® Control* modelo *OxiTop® OC110*, da *WTW*.



Figura 2.5 Controlador central da marca *OxiTop® Control* modelo *OxiTop® OC110*, da *WTW*.

c) Placa Indutora de agitação

A placa indutora de agitação era colocada sob os digestores anaeróbios e, depois de ligada à electricidade, induzia o movimento dos agitadores colocados no interior de cada digestor, evitando a acumulação dos materiais sólidos no fundo. A Figura 2.6 apresenta um ensaio de digestão anaeróbia realizado em seis digestores que se encontram colocados sobre a placa indutora, no interior de uma estufa Memmert. A placa indutora utilizada era da marca *OxiTop® IS 6-Var* da *WTW*.



Figura 2.6 Sistema de digestão anaeróbia utilizado na presente dissertação, da marca *OxiTop® Control*, modelo *OxiTop® - C*, com placa indutora de agitação, da marca *OxiTop® IS 6-Var* da *WTW*

2.4. Caracterização qualitativa do biogás produzido e equipamento utilizado

A caracterização do biogás produzido nos ensaios de digestão anaeróbia, foi efectuada através de um analisador da marca *Gas Data*, modelo GFM series (Figura 2.7). Este analisador permite realizar a caracterização qualitativa do biogás, em linha, através de sondas de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrogénio (H_2), ácido sulfídrico (H_2S), oxigénio (O_2) e ainda o limite de explosão (LEL). O analisador determina a concentração de cada um destes gases que compõem o biogás, em percentagem de volume ou em ppm, dependendo da sua proporção no biogás.

No final de cada ensaio procedeu-se à caracterização do biogás em cada digestor. Para esse efeito, colocou-se uma agulha e respectiva seringa nos septos de borracha das portas laterais de cada digestor anaeróbio (Figura 2.7). No topo das seringas introduziu-se um tubo de plástico que, por sua vez, ligava à entrada do analisador. Na entrada no analisador colocou-se uma outra seringa com sílica gel para adsorver parte da humidade do biogás que era retirado do interior do digestor, permitindo a protecção das sondas e a sua calibração mais rápida.

O biogás que era retirado do digestor, e depois de ter sido caracterizado no analisador, voltava ao digestor, através de um tubo e uma outra seringa colocada no segundo septo do analisador. O biogás era assim analisado em circuito fechado, até que os valores dos teores de gases se mantivessem estáveis no ecrã do analisador.



Figura 2.7 Sistema de caracterização qualitativa do biogás produzido nos ensaios de digestão anaeróbia utilizando um analisador de gás em linha, da marca *Gas Data* modelo GFM series

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características químicas das Lamas de ETAR e dos RV

Os resultados obtidos na caracterização química das amostras de lamas de ETAR e RV, utilizadas no Ensaio 1, são apresentados no Quadro 3.1.

Neste quadro, encontram-se ainda registados os desvios padrão e os coeficientes de variação de cada parâmetro químico. Os coeficientes de variação (cv) correspondem à percentagem de variação dos desvios padrão (σ), relativamente à média (\bar{X}). Estes coeficientes foram calculados através da seguinte expressão:

$$Cv = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

Conforme se pode observar, alguns dos parâmetros analisados apresentam entre si diferenças significativas, salientando-se o elevado teor de humidade da amostra de lama. Recorda-se que a lama recolhida para a realização do Ensaio 1, correspondia à lama recirculada do decantador secundário (lamas biológicas) para um tanque de entrada no tratamento aeróbio e continha uma grande quantidade de água. Este facto terá igualmente consequências noutros resultados, nomeadamente nos teores de ST e SV, que apresentam valores muito inferiores nas lamas comparativamente aos RV.

Também o Carbono orgânico apresentou um valor superior nos RV. No entanto, no que diz respeito aos teores de Azoto Kjeldhal e Fósforo total foram superiores nas lamas. De referir que o coeficiente de variação do Azoto Kjeldhal dos RV apresentou um valor muito elevado (37,39%) comparativamente ao das lamas (2,75%), pressupondo-se uma dispersão de dados bastante significativa.

Quanto à CQO, os RV apresentaram um resultado significativamente superior ao das lamas indicando um maior conteúdo orgânico naqueles resíduos relativamente às lamas.

A razão C/N desempenha um papel fundamental, pois o desequilíbrio de nutrientes é considerado um importante factor que pode limitar a digestão anaeróbia de resíduos orgânicos. Nas amostras analisadas e conforme se pode verificar no Quadro 3.1, as lamas apresentaram uma razão C/N muito inferior aos RV, o que se pode dever ao facto destas lamas conterem um elevado teor de N (6,42% m/m bs) comparativamente ao teor de C (36,0% m/m bs). Ao invés, os RV apresentaram um teor de C (57,0% m/m bs) muito superior ao teor de N (1,03% m/m bs). Portanto, comparando os dois resíduos, as lamas apresentaram um menor teor de C e um maior teor de N relativamente aos RV.

De um modo geral, os coeficientes de variação *cv*, apresentaram valores mais baixos nas amostras de lamas, mostrando este resíduo ser mais homogéneo do que os RV.

Do conjunto de resultados apresentados no Quadro 3.2 destaca-se uma maior homogeneidade dos resultados obtidos nas amostras de lamas e RV, comparativamente aos resultados obtidos nas amostras que foram utilizadas no Ensaio 1 (Quadro 3.1).

Nestes resultados, ao contrário do que foi registado nas amostras utilizadas no ensaio 1, as amostras de RV possuíam um teor médio de humidade superior ao teor obtido nas lamas. O menor teor de água que foi obtido nesta amostra de lama utilizada nos ensaios 2 e 3 deveu-se ao facto desta amostra ter sido recolhida à saída do filtro de bandas que processa a lama proveniente do espessador de lama do tratamento aeróbio (lamas activadas).

A determinação dos teores de humidade em lamas e RV revelaram resultados bastante distintos entre as duas amostras. Agdag e Sponza (2007) apresentam para lamas um valor médio de 67% de humidade e de 98% para os RV. Estes teores encontram-se muito afastados dos que foram obtidos em ambas as amostras quer de lamas quer de RV.

Na composição típica e propriedades das lamas activadas, descritas por Smith *et al.* (2009), apresentam-se para os ST um intervalo entre 0,83% e 1,16%, valores mais próximos dos obtidos na primeira amostra de lamas (0,46% ST). O mesmo autor apresenta para os SV das lamas activadas um intervalo de 59%-88% de SV, intervalo no qual se situa o teor médio obtido na lama correspondente à segunda amostra (65,8% SV).

Quadro 3.1 Caracterização química das amostras de lamas de ETAR e RV utilizadas no Ensaio 1

Parâmetro e Unidade	Lamas de ETAR			Resíduos Verdes		
	Média	Desv. Pad	cv	Média	Desv. Pad	cv
ST (% m/m)	0,46	0,01	1,22	35,8	2,0	5,7
SF (% m/m)	0,11	0,004	4,10	4,85	0,25	5,09
SV (% m/m)	0,35	0,002	0,59	30,9	1,9	6,2
Humidade (%)	99,54	0,006	0,01	64,3	2,0	3,2
C (% m/m bs)	36,0	3,0	8,4	57,0	3,4	6,0
CQO (g O ₂ /kg bs)	922	78	8,4	1556	91	5,8
Azoto Kjeldhal (% N m/m bs)	6,42	0,18	2,75	1,03	0,39	37,39
C/N	5,64	-	-	49,5	-	-
Fósforo Total (g P/kg bs)	15,6	0,1	0,6	1,25	0,5	42,8

Quadro 3.2 Caracterização química das amostras de lamas de ETAR e RV utilizadas nos Ensaio 2 e 3

Parâmetro e Unidade	Lamas de ETAR			Resíduos Verdes		
	Média	Desv. Pad	cv	Média	Desv. Pad	cv
ST (% m/m)	74,5	3,6	4,9	51,4	4,3	8,3
SF (% m/m)	8,8	0,1	1,7	8,0	1,4	17,3
SV (% m/m)	65,8	3,8	5,7	43,4	4,1	9,3
Humidade (%)	25,5	3,6	14,3	48,6	4,3	8,8
C (%m/m bs)	33,9	2,2	6,5	54,6	6,9	12,54
CQO (g O ₂ /kg bs)	875	58	7	1537	181	12
Azoto Kjeldhal (% N m/m bs)	1,13	0,08	6,94	1,79	0,09	4,88
C/N	30,1	-	-	30,5	-	-
Fósforo Total (g P/kg bs)	4,47	0,21	4,71	1,93	0,224	11,62

No que diz respeito aos RV, Liu *et al.* (2009) apresentou valores de 27% ST e 21% de SV, sendo os resultados obtidos na primeira amostra, os que se aproximam mais destes dados.

Os teores de C e de CQO entre amostras não foram muito diferentes, mantendo-se os valores de CQO dos RV bastante superiores aos das lamas, à semelhança do que tinha acontecido na amostra utilizada na primeira caracterização. Este facto pode-se dever à presença da celulose, hemiceluloses e lenhina nestes resíduos, os quais são compostos com um elevado teor de C comparativamente ao teor que se pode encontrar nas células bacterianas que constituem as lamas activadas.

Os trabalhos desenvolvidos por Wang *et al.* (2005), Agdag e Sponza (2007), e Werle e Wilk (2010) revelaram teores de C nas lamas de ETAR, relativamente semelhantes aos obtidos neste estudo. Agdag e Sponza (2007) obtiveram, teores de C 38,8%, Wang *et al.* (2005) indicaram um valor médio de 38,2% C enquanto Werle e Wilk (2010) indicaram valores compreendidos no intervalo de 29,75% e 40,57% C.

Já para os RV, Vaughan *et al.* (2011) registaram um teor médio de C de 35,0% e Agdag e Sponza (2007) indicaram um valor médio de 49% C em RSU, onde se incluem os RV.

Também a razão C/N apresenta, nas amostras que foram colhidas para os Ensaios 2 e 3, valores mais próximos entre as amostras de RV e lamas e também mais próximo dos valores referidos na bibliografia.

Segundo Khalid (2011), uma razão C/N de 20 a 30 em misturas de resíduos orgânicos pode providenciar N suficiente para o processo de degradação anaeróbio. Este autor sugere que uma razão C/N óptima para degradação anaeróbia de resíduos orgânicos se situa entre 20 e 35. Os valores que foram obtidos nas amostras de lama (30,1) e RV (30,5) utilizados nos ensaios 2 e 3 (Quadro 3.2) situam-se neste intervalo óptimo sugerido por este autor. No que diz respeito aos resíduos utilizados no ensaio 1 (Quadro 3.1), os valores da razão C/N situam-se fora deste intervalo (5,64 para as lamas e 49 para os RV). No entanto, segundo Vaughan *et al.* (2011), uma razão C/N de mais de 40 pode ser vulgar em RV, uma vez que estes autores indicaram uma razão C/N média de 44 para este tipo de resíduos.

Do conjunto de resultados apresentados nos Quadros 3.1 e 3.2 destaca-se ainda a diferença significativa dos teores de fósforo das lamas recolhidas para o Ensaio 1 (15,6 g P/kg bs) relativamente às lamas recolhidas para os Ensaios 2 e 3 (4,47 g P/kg bs). Uma vez que a amostra de lama utilizada no Ensaio 1 era proveniente de um tanque onde a lama recirculada do decantador secundário era misturada com o efluente do decantador primário, um maior teor de P neste efluente pode justificar o maior teor deste elemento químico na lama utilizada no primeiro ensaio. Para além disso, a lama utilizada no Ensaio 1 era proveniente da ETAR de Fernão Ferro que dispõe de tratamento secundário por valas de oxidação. As valas de oxidação podem promover o aumento da

acumulação do P na biomassa, devido à existência de zonas aeróbias e anóxicas. A alternância destas zonas de tratamento pode conduzir a uma acumulação de fósforo na biomassa, podendo também justificar o teor médio mais elevado de P na lama utilizada no Ensaio 1.

A lama utilizada nos Ensaios 2 e 3, foi obtida na ETAR da Cucena, a qual efectua o tratamento da água residual pelo processo convencional de lamas activadas. Neste sistema utilizam-se permanentemente condições aeróbias, as quais não facilitam a acumulação de P na biomassa microbiana.

Segundo os trabalhos realizados por Wang *et al* (2005) em várias amostras de lamas de ETAR, o valor médio de fósforo total presente nas lamas ronda os 10.6 g P/kg. O valor determinado na amostra que foi utilizada no Ensaio 1 encontrava-se mais próximo deste valor médio do que o valor determinado na amostra de lamas que foi colhida para os Ensaios 2 e 3.

3.2. Curvas de pressão do biogás nos digestores anaeróbios

Através do controlador central dos digestores anaeróbios, os valores de pressão no seu interior foram obtidos a partir dos leitores de pressão e processados informaticamente. Os gráficos de variação da pressão em cada digestor foram elaborados tal como se apresenta nas Figuras 3.1 a 3.9.

As Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 mostram que nos primeiros dias de ensaio se atingiram valores de pressão muito elevados, alguns dos quais se encontravam acima do valor máximo que os leitores de pressão conseguem medir (500 hPa acima da pressão atmosférica). Estes resultados podem ser explicados por dois factores:

- a) Aumento da pressão no interior dos digestores devido ao aumento da temperatura – os digestores e os seus conteúdos foram todos preparados a uma temperatura laboratorial de $24\pm 1^{\circ}\text{C}$. Deste modo, quando os digestores foram colocados a uma temperatura de $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ terá ocorrido um aumento de pressão do N_2 que foi purgado para o interior dos digestores devido ao aumento de temperatura;
- b) Aumento do processo fermentativo – o aumento de temperatura referido na alínea anterior poderá também ter provocado o aumento da actividade fermentativa das bactérias presentes nas lamas, causando um acentuado aumento de pressão no interior dos digestores devido à intensa produção de CO_2 .

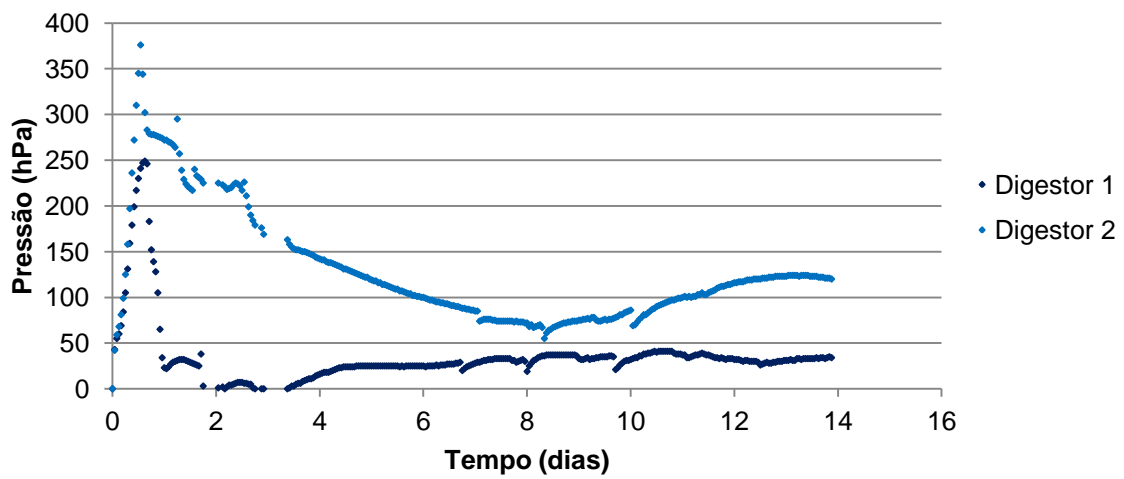


Figura 3.1 Variação da pressão nos digestores 1 e 2 do Ensaio 1 com a mistura RV/L em função do tempo.

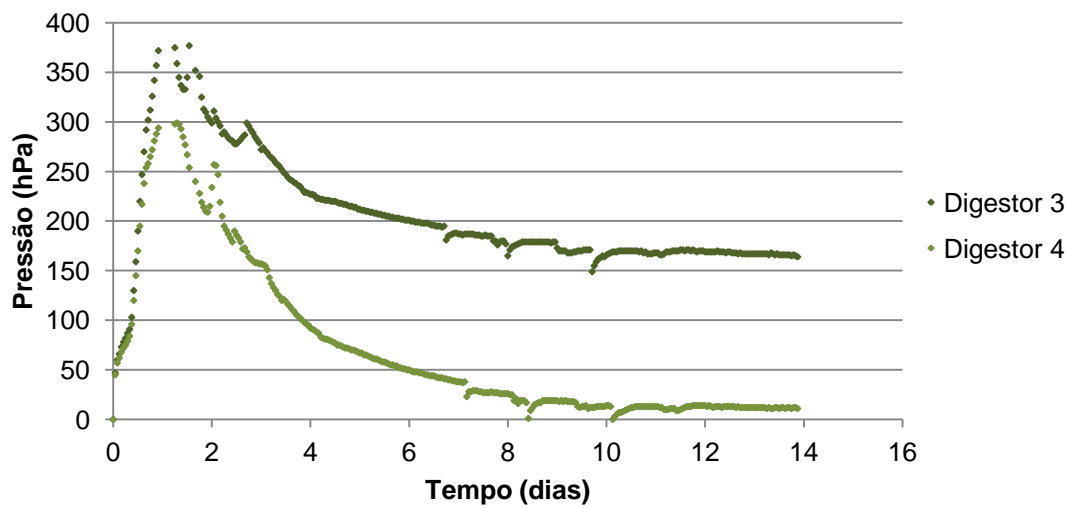


Figura 3.2 Variação da pressão nos digestores 3 e 4 do Ensaio 1 com a mistura RV/A5/L, em função do tempo

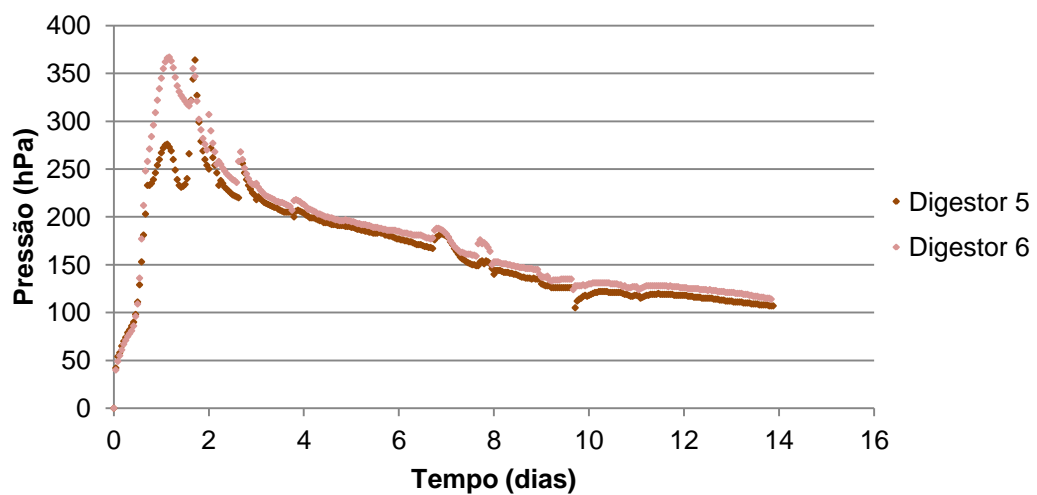


Figura 3.3 Variação da pressão nos digestores 5 e 6 do Ensaio 1 com a mistura RV/T/A5/L, em função do tempo

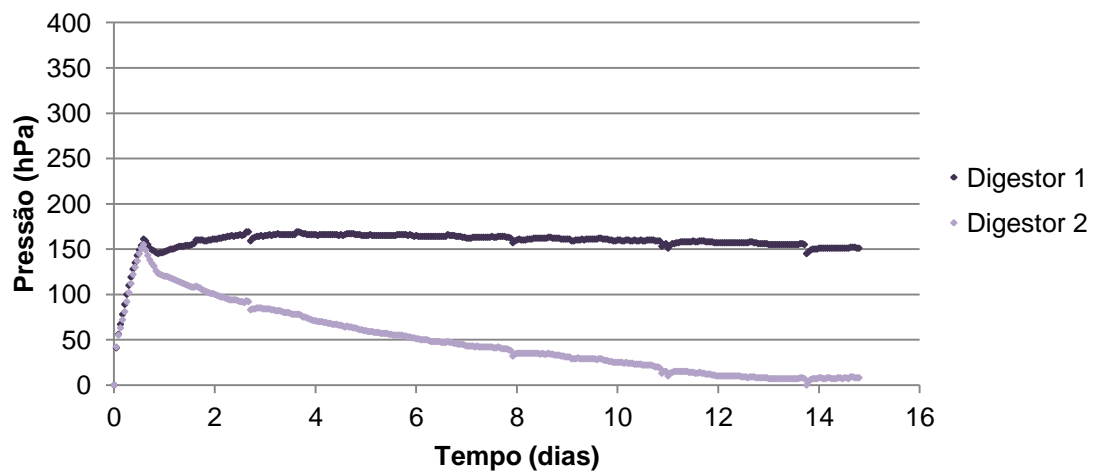


Figura 3.4 Variação da pressão nos digestores 1 e 2 do Ensaio 2 com os RV, em função do tempo.

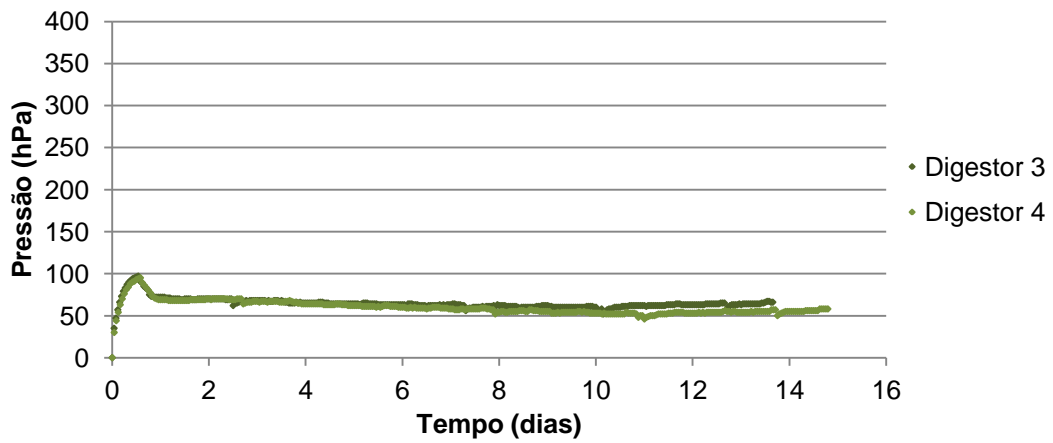


Figura 3.5 Variação da pressão nos digestores 3 e 4 do Ensaio 2 com L, em função do tempo

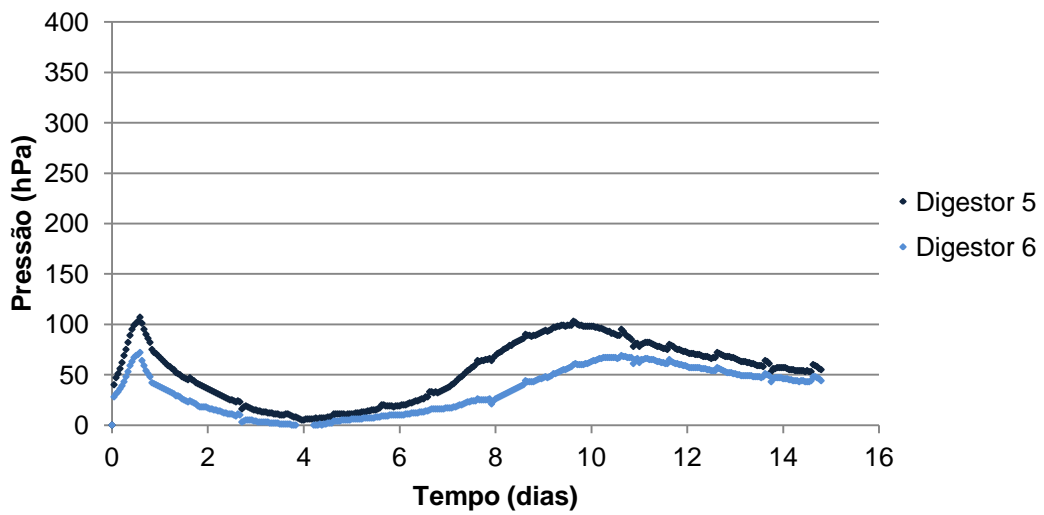


Figura 3.6 Variação da pressão nos digestores 5 e 6 do Ensaio 2 com a mistura RV/L, em função do tempo

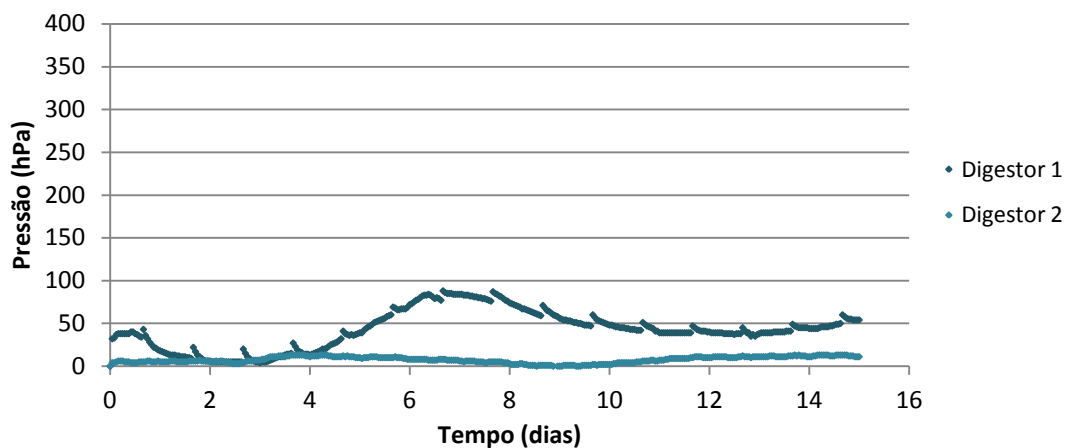


Figura 3.7 Variação da pressão nos digestores 1 e 2 do Ensaio 3 com a mistura L/RV/T, em função do tempo

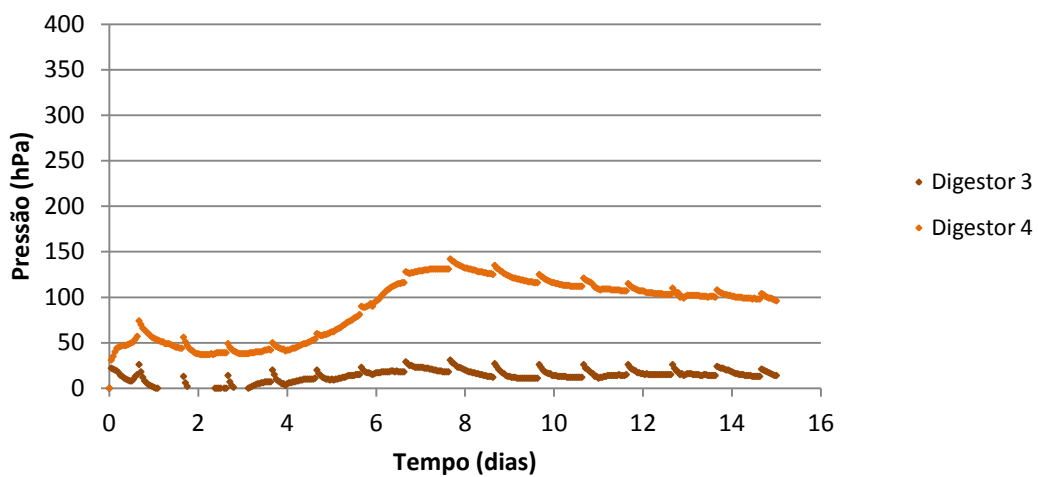


Figura 3.8 Variação da pressão nos digestores 3 e 4 do Ensaio 3 L/RV/T/A15, em função do tempo

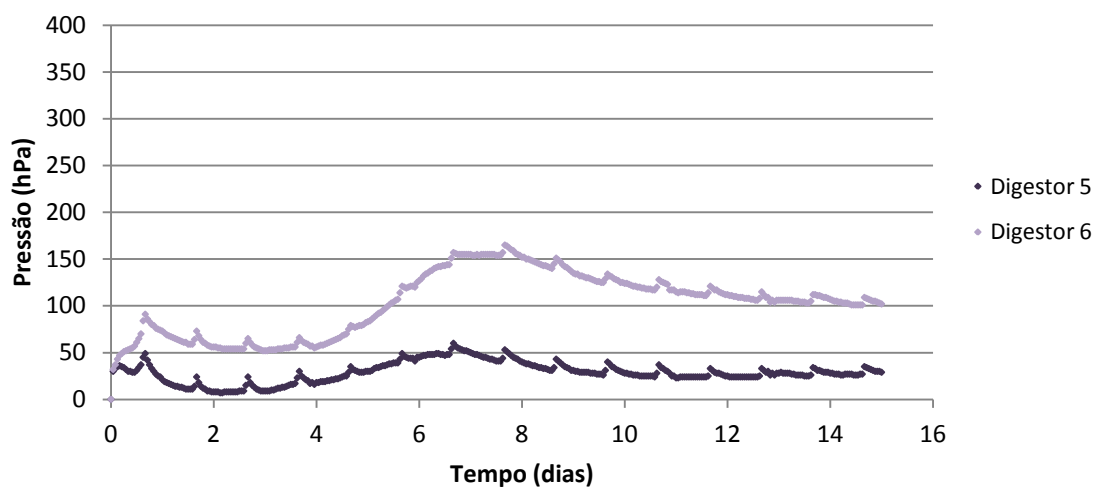


Figura 3.9 Variação da pressão nos digestores 5 e 6 do Ensaio 3 com a mistura L/RV/T/A30, em função do tempo

No decorrer do Ensaio 2, verificou-se a tendência inicial para o registo de picos de pressão, embora de forma não tão acentuada como no primeiro ensaio. Na Figura 3.6 que representa os digestores com RV, pode-se observar uma variação significativa da pressão entre os digestores, registando-se no final do ensaio um valor de 151 hPa no digestor 1 e apenas 8 hPa no digestor 2. Estas diferenças de pressão para os mesmos resíduos podem dever-se quer à heterogeneidade dos RV, quer à dificuldade em se manter a estanquidade do digestor 2.

Os digestores 3 e 4 do mesmo ensaio que continham lamas apresentaram um comportamento mais homogêneo dos níveis de pressão, mantendo-se estável a partir do segundo dia de ensaio. Os digestores 5 e 6 com a mistura de RV/L apresentaram maiores oscilações de pressão com uma quebra no quarto dia e um aumento a meio do ensaio estabilizando no final, registando-se um valor de pressão de 55 hPa no digestor 5 e 44 hPa no 6.

No terceiro ensaio os valores de pressão foram os mais homogêneos do conjunto de ensaios, tendo-se observado um aumento de pressão a meio do ensaio, o qual foi comum a todos os digestores, verificando-se uma estabilização dos valores do décimo dia até ao final dos ensaios.

As diferenças de pressão registadas nos duplicados de quase todos os ensaios são demonstrativas da heterogeneidade dos resíduos estudados e da necessidade de se efectuar um número maior de repetições dos ensaios realizados em condições semelhantes às que foram utilizadas na presente dissertação.

Nos sistemas de digestão anaeróbia utilizados há que considerar que a pressão interna pode ser afectada pelos seguintes factores:

1. Aumento da pressão devido ao aumento da temperatura dos digestores – como se referiu anteriormente, a colocação dos digestores da temperatura laboratorial para a temperatura de 37°C causa o aumento da pressão do N₂ colocado no interior dos digestores, bem como o aumento da actividade fermentativa e o aumento da produção de CO₂ (principal gás libertado nos processos fermentativos de substratos orgânicos facilmente biodegradáveis). Este aumento da pressão interna, devido ao aumento da temperatura, traduz-se nos picos de pressão que foram registados em quase todos os ensaios nas primeiras 24 horas de ensaio.
2. Diminuição da pressão devido à adsorção de CO₂ pelos cristais de NaOH – os digestores anaeróbios foram preparados com cristais de NaOH no reservatório próprio para o efeito. Deste modo, o CO₂ produzido nos processos fermentativos e que foi libertado do meio líquido para o meio gasoso, foi progressivamente removido por estes cristais. Este processo de remoção do CO₂ foi particularmente visível no decréscimo das curvas de pressão após as primeiras 24 h de ensaio. Nalgumas curvas esse decréscimo foi progressivo, até se atingir um valor de pressão constante, noutras curvas esse decréscimo ocorreu ao longo de todo o ensaio e noutras curvas esse decréscimo ocorreu até se ter registado uma nova fase de aumento da pressão, entre o 4º dia e o 5º dia de ensaio, devido ao início da fase metanogénica.
3. Variação da pressão devido ao processo de agitação do conteúdo dos digestores – Nalguns digestores, em particular nos que foram utilizados no Ensaio 3, foram visíveis pequenos aumentos de pressão, ao longo de todo o tempo de duração dos ensaios. Estes pequenos picos de aumento da pressão estão associados à ocorrência da agitação do conteúdo dos digestores. A agitação do líquido contido nos digestores causava a libertação de gases da fase líquida para a fase gasosa. A neutralização do CO₂ causava, seguidamente, a estabilização da pressão em valores idênticos aos iniciais.
4. Actividade biológica de produção de gases por via anaeróbia – A intensa produção de gases nas fases fermentativa e metanogénica causou a libertação de gases da fase líquida para a fase gasosa, a qual se traduziu pelo aumento da pressão no interior dos digestores. Estas duas fases são particularmente visíveis nas primeiras 24 horas dos ensaios (fase fermentativa) e após 4 a 5 dias de ensaio (fase metanogénica). A fase metanogénica foi particularmente visível no Ensaio 3.

3.3. Qualidade do biogás produzido nos digestores anaeróbios

Nos Quadros 3.3 a 3.5 apresentam-se os resultados da caracterização do biogás realizada no final dos ensaios, para cada um dos digestores. Os valores indicados representam a concentração de

cada um dos gases que compõem o biogás, em percentagem de volume ou em ppm, dependendo da sua proporção no biogás.

Quadro 3.3 Caracterização do biogás produzido nos digestores para as diferentes misturas utilizadas no Ensaio 1 (valores expressos em volume)

Digestor Mistura	H ₂ S (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (%)	H ₂ (ppm)	O ₂ (%)	CH ₄ (%)	LEL* (%)
Digestor 1							
RV/L	740	1033	0,6	> 2000	1,2	5,3	-
Digestor 2							
RV/L	1180	111	0,0	> 2000	0,4	3,4	76,9
Digestor 3							
RV/A5/L	760	733	0,0	> 2000	0,2	0	-
Digestor 4							
RV/A5/L	50	33	0,0	> 2000	1,4	0	0,1
Digestor 5							
RV/T/A5/L	210	549	0,1	> 2000	0,5	0	-
Digestor 6							
RV/T/A5/L	1380	1590	0,0	> 2000	0,5	0	-

*LEL- Lower Explosive Limit"

Através do Quadro 3.3 é possível verificar que apenas as misturas de RV e lamas, dos digestores 1 e 2, produziram metano, ainda que com teores muito reduzidos, (inferiores a 6% v/v). As misturas onde se aplicaram os pré-tratamentos de trituração e autoclavagem de 5 minutos não apresentaram metano no biogás produzido. Os baixos teores de CO₂ devem-se à absorção deste gás através dos cristais de NaOH colocados na tampa de cada digestor na montagem dos ensaios.

Os baixos teores de CH₄ produzido neste Ensaio 1 e os teores de H₂ acima do limite máximo de quantificação da sonda podem dever-se às elevadas cargas orgânicas que foram colocadas nos digestores, quando comparada com as cargas utilizadas no segundo e terceiro ensaios. Salienta-se que a massa total de ST em cada digestor, era de 37,32 g ST no primeiro ensaio e de 3,72 g ST nos restantes ensaios, o que representa uma diferença significativa nas massas aplicadas no Ensaio 1 comparativamente aos Ensaios 2 e 3.

Schievano *et al.* (2010) referem que a fermentação dos hidrolisados orgânicos em ácidos gordos voláteis, durante o processo de DA, pode resultar numa acumulação destes ácidos, juntamente com a descida do pH, caso os ácidos não sejam metabolizados pelas bactérias metanogénicas. Como o conjunto de microrganismos responsáveis pela fermentação apresentam taxas de crescimento e

cinéticas de metabolização dos substratos orgânicos mais rápidas do que as das bactérias metanogénicas, as elevadas cargas orgânicas nos digestores podem conduzir à acumulação de ácidos gordos voláteis e à inibição das bactérias metanogénicas, responsáveis pela formação de metano. O processo de DA ficará parado na fase fermentativa (hidrólise e acidogénese), apresentando-se o biogás com uma elevada concentração de CO₂, H₂ e eventualmente H₂S. No Ensaio 1, o biogás apenas não apresentou um teor elevado de CO₂ pelo facto de terem sido utilizados cristais de NaOH nos digestores anaeróbios.

Também os trabalhos realizados por Liu *et al.* (2009) revelaram resultados que podem justificar a presença de menores teores de metano em digestores com sobrecarga orgânica. Liu *et al.* (2009) colocaram a digerir diferentes porções de RV, resíduos alimentares e a mistura destes dois resíduos, com lamas de ETAR como inóculo, nas quantidades de 6,5, 12,5, 16,0 e 20,0 g SV/L. Após 25 dias de digestão anaeróbia dos substratos descritos, o teor de metano baixou nos reactores com maior carga orgânica e de forma mais significativa nos reactores com resíduos alimentares e RV. As maiores diferenças ocorreram na produção de biogás, tendo descido de 778 mL/g SV, no reactor com menor carga, para 396 mL/g SV, no reactor com a maior carga de resíduos alimentares. Nos reactores com RV, estes valores desceram de 631 mL/g SV para 407 mL/g SV e de 716 mL/g SV para 555 mL/g SV nos reactores em co-digestão de RV com resíduos alimentares).

Os resultados apresentados no Quadro 3.4 indicam a produção de teores elevados de H₂S e H₂ nos digestores 1 e 2 que continham como substrato apenas RV, deduzindo-se que a DA destes resíduos liberta elevadas quantidades destes gases ou poderá eventualmente ter ficado bloqueada na fase fermentativa. Neste Ensaio 2, à semelhança do que aconteceu no Ensaio 1, registaram-se reduzidos teores de CO₂ e O₂. Os níveis de produção de CO foram inferiores neste ensaio. Destacam-se neste segundo ensaio, teores de metano obtidos nos digestores 5 e 6 referentes às misturas de RV/L (resíduos verdes e lamas) com 43% e 41% (v/v), respectivamente. Quando colocados a digerir separadamente, verificou-se que os RV (digestores 1 e 2) não registaram produção de CH₄ e as lamas (digestores 3 e 4) apenas registaram 5,0% e 5,7% (v/v), respectivamente. Este resultado evidencia a vantagem da co-digestão destes resíduos comparativamente à sua digestão isolada.

Quadro 3.4 Caracterização do biogás produzido nos digestores para as diferentes misturas utilizadas no Ensaio 2 (valores expressos em volume)

Digestor Mistura	H ₂ S (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (%)	H ₂ (ppm)	O ₂ (%)	CH ₄ (%)	LEL* (%)
Digestor 1							
RV	2980	1581	0,0	> 2000	1,2	0,0	-
Digestor 2							
RV	3400	261	0,0	> 2000	0,4	0,0	-
Digestor 3							
Lama	10	35	0,0	602	0,0	5,0	> lim
Digestor 4							
Lama	0,0	13	0,0	94	0,0	5,7	> lim
Digestor 5							
RV/L	10	25	0,6	65	0,0	43	> lim
Digestor 6							
RV/L	10	71	0,6	62	0,5	41	> lim

O facto de no Ensaio 1 também se ter realizado a co-digestão destes resíduos, mas sem a obtenção de níveis significativos de metano, pode estar relacionado com a elevada carga orgânica utilizada, tal como foi já referido anteriormente e eventualmente pelo elevado teor de humidade presente nas lamas, pois segundo Khalid *et al* (2011) os maiores índices de produção de metano ocorrem em substratos com 60 a 80% de humidade.

Os resultados obtidos no Ensaio 3 (Quadro 3.5) revelaram baixos teores de H₂S, H₂ e CO₂, tendo contribuído para este facto o aumento dos teores de metano, comparativamente a todos os ensaios anteriores.

A diminuição do tempo de agitação aplicada a todos os reactores pode também ter influência na melhoria de resultados, uma vez que o primeiro ensaio de DA decorreu com agitação permanente e o segundo e terceiro ensaios decorreram com agitação diária de 15 minutos, promovendo um maior contacto entre as bactérias presentes no meio, factor a não desprezar para a obtenção de condições de anaerobiose.

Quadro 3.5 Caracterização do biogás produzido nos digestores para as diferentes misturas utilizadas no Ensaio 3 (valores expressos em volume)

Digestor Mistura	H ₂ S (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (%)	H ₂ (ppm)	O ₂ (%)	CH ₄ (%)	LEL* (%)
Digestor 1							
L/RV/T	10	115	1,4	78	0,0	49	> lim
Digestor 2							
L/RV/T	0,0	0,0	2,4	0,0	1,2	44	> lim
Digestor 3							
L/RV/T/A15	10	61	0,5	31	0,0	44	> lim
Digestor 4							
L/RV/T/A15	0,0	59	0,6	20	0,0	46	> lim
Digestor 5							
L/RV/T/A30	0,0	101	0,6	59	0,0	46	> lim
Digestor 6							
L/RV/T/A30	0,0	55	0,6	18	0,0	49	> lim

Do conjunto de ensaios realizados é possível concluir-se que foi o Ensaio 3 que apresentou os teores mais elevados de metano.

As misturas de L/RV/T/A15 dos digestores 3 e 4 apresentaram teores de CH₄ de 44% e 46% (v/v) respectivamente, enquanto que os digestores 5 e 6, com a mistura L/RV/T/A30, registaram 46% e 49% (v/v), respectivamente. Estes resultados demonstram que os teores de metano obtidos com as misturas de L/RV/T/A30 foram superiores, em termos médios, aos teores registados para as restantes misturas.

Os trabalhos desenvolvidos por Liu *et al.* (2009) e Schievano *et al.* (2010) revelaram, para certas misturas de resíduos, valores relativamente semelhantes aos obtidos nesta dissertação. Liu *et al.* (2009) obtiveram nos estudos que desenvolveram com resíduos alimentares, RV e da sua co-digestão, teores de metano que variaram entre 63,7% e 67,6% (v/v) nos resíduos alimentares, 53,3% e 56,5% (v/v) em RV e para a co-digestão destes resíduos valores de 51,7% e 60,8% (v/v). Os resultados mais elevados registaram-se nas misturas de resíduos alimentares, seguidas dos valores obtidos na co-digestão deste dois resíduos e os mais baixos referentes à digestão de RV. Relativamente ao trabalho desenvolvido por Schievano *et al.* (2010), foram utilizadas diferentes amostras da fracção orgânica de RSU e RV as quais produziram teores de metano com valores entre 1% e 62% (v/v). No entanto, a amostra com composição mais semelhante às utilizadas na presente dissertação registaram valores de CH₄ de 1%, 56% e 57% (v/v).

3.4. Valores de pH iniciais, corrigidos e finais nos ensaios de digestão anaeróbia

No Quadro 3.6 apresentam-se os valores de pH inicial das misturas, antes de serem colocadas nos digestores, à exceção do Ensaio 1, o valor do pH corrigido e o pH final, após a conclusão dos ensaios.

Como se pode observar os valores de pH final, obtidos no Ensaio 1 foram extremamente reduzidos, indicando que as elevadas cargas orgânicas utilizadas conduziram à acidificação do meio. Isso poderá ter contribuído para a paragem da DA nas fases fermentativas iniciais. Os valores de 5,7, 5,0 e 4,7 são indicadores de grande acidez no meio, factor que impede a acção das bactérias metanogénicas. Sendo estas bactérias responsáveis pela produção de metano, os reduzidos teores deste gás, obtidos no Ensaio 1, estão claramente associados às condições de acidez que se desenvolveram nos digestores deste ensaio. Salienta-se também que os valores mais baixos de pH se registaram nas misturas em que foram aplicados pré-tratamentos aos RV, nomeadamente autoclavagem a 5 minutos e trituração, revelando que quanto maior o processamento aplicado aos RV, maior será a tendência de acidificação do meio.

Recorda-se que no Ensaio 1 as únicas misturas onde se registaram valores de metano foram nas de RV/L sem qualquer tipo de pré-tratamento aplicado aos RV. Nas misturas de RV/A5/L e RV/T/A5/L não se registaram teores de metano na caracterização final do biogás obtido.

Quadro 3.6 Valores de pH inicial, corrigido e final dos substratos submetidos a DA, nos Ensaios 1, 2 e 3

Digestor (Mistura)	pH inicial	pH corrigido	pH final	Ensaio
RV/L	-	-	5,7	Ensaio 1
RV/A5/L	-	-	5,0	Ensaio 1
RV/T/A5/L	-	-	4,7	Ensaio 1
RV	6,8	7,9	5,2	Ensaio 2
L	7,5	8,1	8,4	Ensaio 2
RV/L	7,1	8,0	7,1	Ensaio 2
RV/T/L	6,6	8,5	7,3	Ensaio 3
RV/T/A15/L	5,9	8,6	7,5	Ensaio 3
RV/T/A30/L	5,8	8,6	7,5	Ensaio 3

No Ensaio 2, os valores de pH inicial revelaram-se ligeiramente ácidos. Os RV e as misturas em que estes resíduos foram introduzidos apresentaram os valores mais baixos de pH. Todos os valores de pH foram depois corrigidos para valores ligeiramente alcalinos, de $8,0 \pm 0,1$, com NaOH (0,06 N).

A medição final do pH permitiu verificar que todas as misturas sofreram acidificação, à excepção do digestor que continha apenas a lama, o qual apresentou um ligeiro aumento do pH de 8,1 para 8,4. Nos RV e nas misturas que possuíam este resíduo manteve-se a tendência inicial para a acidificação do meio. O ensaio que continha apenas os RV apresentou uma redução do pH de 7,9 para 5,2, sendo este o valor mais baixo obtido em todos os ensaios em que se realizou correcção do pH. Salienta-se ainda que, durante a correcção do pH, os RV apresentavam mais resistência à alteração do pH, indicando o elevado potencial deste resíduo libertar para o meio ácidos orgânicos com elevada capacidade para neutralizar o NaOH (0,06 N).

As variações de pH registadas no Ensaio 3 foram mais homogéneas, o pH inicial das misturas variou entre 5,8 e 6,6. A correcção foi realizada para valores próximos do 8,5 e no final do ensaio todas as misturas apresentavam valores de pH entre 7,3 e 7,5. Segundo Khalid *et al.* (2011), o pH óptimo para a metanogénese corresponde ao pH neutro.

Pode-se constatar que foi no Ensaio 3 que se registaram as melhores condições de pH do meio, tendo sido igualmente neste ensaio, onde se obtiveram os teores mais elevados de metano.

Estudos realizados por Agdag e Sponza (2007), no qual realizaram co-digestão anaeróbia de lamas de ETAR com RSU, obtiveram como pH inicial das misturas realizadas valores de 5,61, 6,02 e 6,1 e no final do ensaio estes valores estabilizaram para valores de pH próximos de 7,0. Com este estudo os autores concluíram que os reactores que continham maiores quantidades de lamas de ETAR registaram valores de pH mais elevados do que os que foram alimentados com maiores quantidades de RSU.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na caracterização química das amostras de RV e lamas de ETAR indicaram algumas diferenças significativas, nomeadamente no tipo de lamas utilizadas no Ensaio 1 e nos ensaios subsequentes. A primeira amostra de lama utilizada no Ensaio 1 continha 95,5% de humidade e a segunda amostra de lama, utilizada nos restantes ensaios, apresentava valores de humidade de 25,5%.

A utilização de uma amostra de lama com um elevado teor de humidade, a qual era proveniente de um tratamento biológico (em aerobiose), a par da elevada carga orgânica utilizada no ensaio 1 e da consequente acidificação dos meios, podem estar na origem dos baixos teores de metano que foram registados em dois digestores do ensaio 1 (RV/L), e dos teores nulos deste gás que foram registados nos digestores com as misturas de RV/A5/L e RV/T/A5/L, do mesmo ensaio.

As misturas do ensaio 1 às quais foram aplicados pré-tratamentos aos RV nomeadamente trituração e autoclavagem a uma pressão gauge de 1,2 atm (121,59 kPa) durante 5 minutos, não registaram valores de metano no biogás produzido. Denota-se também que foi nestas misturas que se registaram os valores mais baixos de pH (4,7 e 5,0). Este facto deve-se não só à falta de correcção do pH no início dos ensaios, mas também à possibilidade de, com a autoclavagem, se libertarem ácidos orgânicos que acidificam o meio. Esta situação não foi tão evidente nos ensaios seguintes, devido à correcção inicial do pH das misturas submetidas a digestão.

Pode-se assim concluir que os pré-tratamentos aplicados aos RV melhoraram o processo de DA, reflectindo-se nos teores mais elevados de metano presentes no biogás produzido. No entanto, identificada a tendência destes pré-tratamentos para a acidificação do meio, a correcção do pH torna-se indispensável para que a metanogénese se desenrole e para que se obtenham teores de metano significativos.

As diferenças de resultados obtidos entre RV e lamas, nomeadamente nas curvas de pressão, revelam a heterogeneidade destes resíduos concluindo-se que haveria a necessidade de se efectuar um maior número de repetições dos ensaios realizados.

Quanto aos valores de pressão registados ao longo de todos os ensaios, observou-se uma tendência para a obtenção de elevados valores de pressão no início dos ensaios, podendo este facto estar relacionado cumulativamente com o aumento da temperatura a que foram sujeitos os digestores e com a libertação de CO₂ proveniente de processos fermentativos intensos resultantes das elevadas cargas orgânicas que foram colocadas nos digestores. Estes picos de pressão foram mais significativos no ensaio 1, tendo-se mesmo registado valores de pressão acima do limite máximo que o medidor de pressão consegue determinar. Nos restantes ensaios, apesar de se ter registado um

aumento inicial da pressão, esta não foi tão evidente como no ensaio 1, justificando-se esta situação pela diminuição da carga orgânica colocada nos digestores.

Face aos resultados registados nos três ensaios realizados, verificou-se que a elevada carga orgânica dos digestores do ensaio 1 pode ter influenciado todo o processo de DA. A intensa produção de gases resultantes dos processos fermentativos traduzem-se num aumento da pressão interna dos digestores. Os baixos teores de metano obtidos neste ensaio podem também estar relacionados com este factor, pois os processos fermentativos destes resíduos orgânicos, que ocorrem durante a DA, podem conduzir a uma acumulação de AGV, com a consequente descida dos valores de pH e o bloqueio das fases de acetogénese e metanogénese.

No ensaio 3 obtiveram-se os teores de metano mais elevados, correspondendo este às misturas com a aplicação de pré-tratamentos mais intensivos aos RV, nomeadamente trituração e autoclavagem a uma pressão gauge de 1,2 atm (121,59 kPa), durante 15 e 30 minutos. Os duplicados dos digestores com as misturas de L/RV/T/A15 apresentaram teores de CH₄ de 44 e 46% (v/v) e os duplicados dos digestores com as misturas de L/RV/T/A30 registaram valores de 46 e 49% (v/v). Estes últimos foram os valores de metano mais elevados obtidos no conjunto dos ensaios, tendo contribuído para estes resultados a diminuição da carga colocada a digerir, a intensificação dos pré-tratamentos aplicados e a correcção do pH inicial.

Não foram registados teores de CH₄ no biogás produzido a partir da digestão anaeróbia isolada de RV, realizada no ensaio 2. Em situação idêntica, as lamas apresentaram teores de CH₄ de apenas 5,0 e 5,7% (v/v). No entanto, quando foi realizada a co-digestão destes resíduos, os valores de CH₄ registados no biogás aumentaram para valores iguais ou superiores a 41% (v/v). Esta observação permite concluir que a digestão anaeróbia isolada destes resíduos não é favorável à metanogénese, mas a sua co-digestão potencia os efeitos sinérgicos positivos entre estes dois substratos traduzindo-se no aumento do teor de CH₄ no biogás.

5. TRABALHO FUTURO

Após a realização desta dissertação e análise dos resultados obtidos identificam-se alguns tópicos que merecem a continuidade do estudo, nomeadamente:

- Determinação dos rendimentos de biogás avaliando a variação dos SV no início e no final de cada ensaio;
- Construção do ensaio com recurso a uma coluna invertida, cheia de líquido que permitisse medir o volume total de biogás produzido ao longo do ensaio e determinar o rendimento da sua produção;
- Aplicação de pré-tratamentos químicos aos RV;
- Escolher as melhores misturas deste estudo, as que produziram melhores teores de metano e voltar a ensaiá-las em digestores de maior dimensão, desta feita com volumes maiores e alimentação contínua ou semi-contínua;
- Testar outros regimes de temperaturas, nomeadamente o regime termófilo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbasi, T.; Abbasi, S.A. (2010) Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 919-937. doi: 10.1016/j.rser.2009.11.006
- AIE – Agência Internacional de Energia (2012) *Technology Road Map. Bioenergy for Heat and Power*. Paris, 62 pp.
- Agdag, O., Sponza, D. (2007) Co-digestion of mixed industrial sludge with municipal solid wastes in anaerobic simulated landfilling bioreactors. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 75-85.
- Alvira, P., Pejó, E.T., Ballesteros, M., Negro, M.J. (2010) Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology* 101, 4851-4861.
- APHA/AWWA/WEF (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association (ed.), 21st Edition, USA.
- Bancessi, A.M. (2009) *Valorização Agronómica/Energética de Lamas de ETAR: Estudo do caso da ETAR de Beirolas*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, 79 pp.
- Barbosa, J.A. (2008) *Valorização de Lamas Provenientes do Tratamento de Águas Residuais*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Sanitária. FCT-UNL, Lisboa, 61 pp.
- Borghetti, A. D., Converti, A., Palazzi, E., Borghetti, M.- D. (1999) Hydrolysis and thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste. *Bioprocess Engineering*, 20, 553-560.
- Caroço, L. M. E. (2009) *Contribuição para o Estudo dos Aspectos da Separação Sólido-Líquido em Processos de Lamas Activadas*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária. FCT-UNL, Lisboa, 157 pp.
- Carrilho, N.F.Q. (2012) *Valorização de Bio-Resíduos Alimentares por Digestão Anaeróbia Descentralizada – Caso de Estudo: Campus da FCT/UNL*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia. FCT-UNL, Lisboa, 106 pp.

Cordeiro, N. M. (2010) *Compostagem de resíduos verdes e avaliação da qualidade dos compostos obtidos* - Caso de estudo da ALGAR SA. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, 70 pp.

Dias, J.C. (2004) *Guia de boas práticas – Aplicação de lamas na agricultura*. Reciclamos – Multigestão Ambiental S.A., Lisboa, 159 pp.

Decreto-lei nº 276/2009 de 2 de Outubro de 2009. Diário da República, 1ª série – Nº 192, (7154 – 7165).

Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União de 23 de Abril de 2009 relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis. Jornal Oficial da União Europeia nº L 140 de 5/06/2009, (16-62).

Elvira, S.I.P., Diez, P.N., Fdz-Polanco, F.(2006) Sludge minimisation technologies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5, 375-398. doi: 10.1007/s11157-005-5728-9

Gadelha, E.,P. (2005) *Avaliação de Inóculos Metanogénicos na Aceleração do Processo de Degradação da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos*. Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos. Universidade de Brasília, 95 pp.

Gonçalves, N.F.H. (2010) *Espaços verdes no planeamento urbano sustentável*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Ordenamento do Território e Planeamento Ambiental, FCT-UNL Lisboa, 194 pp.

ISO 5663 (1984) *Water quality - Determination of Kjeldahl nitrogen - Method after mineralization with selenium*. ISO Standard Compendium, Environment, Water Quality, vol. 2, Chemical Methods, 1st Edition, ISO (ed.).

Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., Dawson, L. (2011) The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31 (8).1737-1744. doi: 10.1016/j.wasman.2011.03.021

Kim, H.W., Nam, J.Y., Shin, H.S. (2011) A comparison study on the high-rate co-digestion of sewage sludge and food waste using a temperature-phased anaerobic sequencing batch reactor system. *Bioresource Technology*, 100, 7272-7279. doi: 10.1016/j.biortech.2011.04.088

Li, Y., Park, S.Y., Zhu, J. (2011) Solid –state anaerobic digester for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 821-826. doi:10.1016/j.rser.2010.07.042

Liu, G., Zhang, R., El-Mashad, H.M., Dong, R., (2009) Effect of feed to inoculum ratios on biogas yields of food and green wastes. *Bioresource Technology* 100, 5103-5108. doi:10.1016/j.biortech.2009.03.081

Metcalf & Eddy (2003) *Wastewater Engineering. Treatment/Disposal/Reuse*, McGraw Hill, 2ª edição. Boston, 920 pp.

Monte, M.M. (2010) *Contributo para o estudo da valorização energética de biogás em Estações de Tratamento de Águas Residuais*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Sanitária, FCT-UNL. Lisboa, 178 pp.

Nielsen, J.B.H., Popiel, P.O. (2008) “*Biogas- a promising renewable energy source for Europe*”. AEBIOM Workshop, European Parliament, Brussels.

Penaud, V., Delgenès, J.P., Moletta, R. (1999) Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass: influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability. *Enzyme and Microbial Technology* 25, 258-263.

Pires, A.F.F.E. (2009) *Contribuição para o estudo de avaliação do desempenho de um sistema de estabilização anaeróbia e utilização do gás produzido*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Perfil Engenharia Sanitária, FCT-UNL, Lisboa, 123 pp.

Schievano, A., D’Imporzano, G., Malagutti, L., Fragali, E. (2010) Evaluating inhibition conditions in high-solids anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresource Technology* 101, 5728-5732.

Seadi, T.A, Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R. (2008) *Biogas Handbook*. Esbjerg, 125 pp.

Silva, W.R. (2009) *Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais*. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exactas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba/Campus I, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Química Analítica, Universidade Federal da Paraíba/Campus I, Paraíba, 175 pp.

Silveira, G.S. (2009) *Estudo de co-digestão anaeróbia de lamas domésticas com o efluente da indústria da fermentação da levedura do pão da empresa Mauri Fermentos*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia, FCT-UNL, Lisboa, 106 pp.

Sims, R., Taylor, M. (2008) *From 1st to 2nd Generation Biofuels Technologies. Overview of current industry and RD&D activities*. International Energy Agency, OECD/IEA Paris, 120 pp.

Sluiter, A., Hames, B., Hyman, D., Payne, C., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Wolfe, J. (2008) Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples. National Laboratory of the U.S. Department of Energy.

Smith, K. M., Fowler, G. D., Pullket, S., Graham, N.J.D (2009) Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research* 43, 2569-2594. doi: 10.1016/j.watres.2009.02.038

Sturc, M. (2012) Renewable energy – Analysis of the latest data on energy from renewable sources. *Environment and energy - Eurostat Statistics*. European Commission.

Sun, Y., Cheng, J. (2002) Hydrolysis of lignocelluloses materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83, 1-11.

Vaughan, S. M., Dalal R.C., Harper, S.M., Menzies, N.W. (2011) Effect of fresh green waste and green waste compost on mineral nitrogen, nitrous oxide and carbon dioxide from a Vertisol. *Waste Management* 31, 1720-1728. doi: 10.1016/j.wasman.2011.03.019

Vaz, F.S.B. (2009) *As características da fracção orgânica dos RSU recolhidos selectivamente na área metropolitana de Lisboa e a sua influência no comportamento do processo de digestão anaeróbia*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil Engenharia Sanitária, FCT-UNL, Lisboa, 104 pp.

Wang, C., Hu, X., Chen, M., Wu, Y., (2005) Total concentrations and fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials* B119, 245-249. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.11.023

Weiland, P. (2009) Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 85 (4), 849-860. doi: 10.1007/s00253-009-2246-7

Weiss, A., Jérôme, V., Burghardt, D., Likke, L., Peiffer, S., Hofstetter, E.M., Gabler, R., Freitag, R. (2009) Investigation of factors influencing biogas production in a large-scale thermophilic municipal biogas plant. *Applied Microbiology and Biotechnology* 84 (5), 987-1001. doi: 10.1007/s00253-009-2093-6

Werle, S., Wilk, R., K. (2010) A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective. *Renewable Energy*, 35, 1914-1919. doi: 10.1016/j.renene.2010.01.019

Williams, P.T. (2006) *Waste Treatment and Disposal*. Wiley 2ª edição, Wiltshire, 380.pp.