



INSTITUTO POLITÉCNICO
DE VIANA DO CASTELO

Joel Fernando Malheiro Alves

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS POR CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA

Mestrado em Sistemas de Energias Renováveis
Energias Renováveis e Ambiente / MSER

Orientadora:

Doutora Preciosa Pires

Co-orientadora:

Doutora Ana Cristina Rodrigues

Novembro de 2015



INSTITUTO POLITÉCNICO
DE VIANA DO CASTELO

AUTOR:

JOEL FERNANDO MALHEIRO ALVES

CONSTITUIÇÃO DO JÚRI

Presidente: (ESTG-IPVC)
Professor doutor Paulo Costa

Vogal arguente: (ESA-IPVC)
Professora doutora Ana Ferraz

Vogal: (ESA-IPVC)
Professora doutora Ana Cristina Rodrigues



PENSAMENTO

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”.

Antoine-Laurent de Lavoisier



AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação não seria possível sem a ajuda de algumas pessoas a quem eu presto o meu mais sincero agradecimento.

Em primeiro lugar, deixo um agradecimento muito especial à Dr.^a Preciosa Pires, minha orientadora, por quem tenho uma enorme admiração, pela disponibilidade, por todo o apoio prestado e pela precisa orientação científica, permitindo que no fim desta etapa me sinta orgulhoso do trabalho realizado.

À Dr.^a Ana Cristina Rodrigues, minha co-orientadora, à Eng.^a Carla Santos, coordenadora operacional do Minho-Lima na empresa Águas do Noroeste, e à Dr.^a Élia Fernandes por todo o apoio prestado e disponibilidade em esclarecer dúvidas e encontrar soluções que foram surgindo ao longo do trabalho.

Agradeço à Luísa Imperadeiro, técnica dos laboratórios ESTG, à Eng.^a Carla Ramos, à Renata D'Arc Coura, ao Dr. Paulo Fernandes e ao Dr. Mário Russo por toda a ajuda prestada durante a realização prática da dissertação, pelos conselhos, disponibilidade, simpatia e sabedoria transmitida.

Aos meus amigos, em especial à Joana Figueiredo pelo tempo despendido para tornar o meu trabalho melhor. Agradeço também à Sandra Oliveira, Marco Rodrigues, Cláudia Lopes, Ivo Palmeira e Ourania Klapa pela amizade e incentivo naquelas horas mais difíceis.

E termino agradecendo à minha família, em especial aos meus pais pelo apoio incondicional a todos os níveis e pelos valores que me transmitiram, que representam o maior contributo para a conclusão desta etapa.

A todos, muito obrigado!



RESUMO

Os recursos renováveis irão desempenhar um papel importante na atual política de mitigação de emissões de CO₂. Neste sentido, a energia a partir de biomassa e resíduos é vista como uma das futuras fontes de energia renováveis. Os resíduos tal como lamas de ETAR, excrementos, resíduos de explorações agrícolas, resíduos de frutas e legumes e resíduos sólidos urbanos são de especial interesse uma vez que estas fontes não competem com as culturas alimentares no uso de terras agrícolas. Atualmente utiliza-se o processo de digestão anaeróbia (DA), para a conversão deste tipo de biomassa em biogás, que pode ser utilizado para produção de energia elétrica, no entanto é um processo complexo e dependente das propriedades do biomaterial assim como das condições aplicadas ao reator. Neste contexto foi proposto pela empresa Águas do Noroeste, estudar a eficiência da DA num processo alimentado com Lamas de ETAR e gorduras da ETAR, como forma de resolução do problema de tratamento que as estações têm com as mesmas. Assim, o objetivo deste trabalho envolveu o estudo do efeito de co-substratos tais como o chorume e efluente vinícola na DA de lamas de ETAR e comparar com o efeito do co-substrato gordura na DA de lamas de ETAR.

Para este estudo utilizou-se um reator *batch*, tendo sido desenvolvidas quatro experiências diferentes com duração de 136, 92, 38 e 38 dias, respetivamente. A produção de biogás foi avaliada quantitativamente e qualitativamente ao longo do tempo assim como foram realizadas medições de sólidos totais, dissolvidos, suspensos, voláteis e fixos e medição de CQO na fração dissolvida e total ao longo do tempo. Além destes parâmetros foi estudada a composição da biomassa ao nível do N-kjeldahl, fosfato, outros nutrientes e metais pesados. Finalmente foi também determinado o poder calorífico do resíduo seco digerido do final de cada experiência.

A partir da análise aos resultados obtidos, conclui-se que a baixa concentração de sólidos, a utilização de efluente vinícola e a utilização de gorduras de ETAR parecem ter inibido a DA. A utilização de glicerol como co-substrato favorece a degradação dos restantes co-substratos. Uma mistura de co-substratos mais concentrada favorece a DA. Na DA de lama de ETAR com o co-substrato de fração líquida de chorume, a produção específica de biogás e taxa de remoção de sólidos é superior à verificada quando é também aplicado o co-substrato gordura. A partir do estudo efetuado ao poder calorífico superior nas amostras de resíduo seco pós-reator, conclui-se que o co-substrato gordura favorece o valor de PCS.



ABSTRACT

Renewable resources will play an important role in current policy of mitigation of carbon dioxide emissions. Therefore, the energy from biomass and waste is seen as a future renewable energy source. Residues such as sludge from treatment plants, farm waste, catering waste, fruit and vegetables waste and municipal solid waste are of particular interest as these sources do not compete with food crops in the use of agricultural land. Currently, is used the process of anaerobic digestion (AD) for converting complex organic molecules into biogas, which can be used for the production of electricity. This is a complex process dependent on the biomaterial properties as well as the conditions applied to the reactor. In this context, it was proposed by *Águas do Noroeste, SA.* company, to study the efficiency of AD in a process fed by WWTP sludge and grease from the wastewater treatment plant of Viana do Castelo, in order to resolve the problem that the Treatment Plant has with grease released in the waste waters. The objective of this work involved the study of the effect of animal and wine production residues as co-substrates on sewage sludge AD and compare with the effect of fat co-substrate in WWTP sludge AD.

For this study it was used a batch reactor and four different experiments have been developed with during 136, 92, 38/ 38 days, respectively. The biogas production was assessed qualitatively and quantitatively over time as were measurements of total solids, dissolved, suspended, fixed and volatile and measuring the dissolved fraction of COD and total over time. In addition to these parameters was studied the composition of the biomass at the level of N-Kjeldahl, phosphate, heavy metals and other nutrients. Finally, it was also determined the calorific value of the solid mass of dry digested waste at the end of each experiment.

From the results, it is concluded that the low concentration of solids, the use of wine effluent and the use of fats appear to have inhibited the AD. The use of glycerol as a co-substrate promotes the degradation of other co-substrates. A more concentrated mixture of co-substrates benefits AD. The AD of sewage sludge with the liquid fraction of co-substrate slurry, the specific production of biogas and solids removal rate is higher than that when it is applied also the co-substrate fat. From this study it was carried the high heating value in the post-reactor dry samples and it is concluded that the co-substrate fat increases the high heating value.



Índice geral

Pensamento	I
Agradecimentos.....	III
Resumo	V
Abstract	VII
1 Enquadramento teórico	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Enquadramento legislativo	3
1.2.1 Legislação relativa ao tratamento e gestão de lamas de ETAR e águas residuais urbanas.....	3
1.2.2 Decreto-lei nº 73/2011.....	3
1.2.3 Plano estratégico para os resíduos sólidos urbanos 2020 (PERSU 2020)	4
1.3 Caracterização energética em Portugal e no mundo.....	5
1.4 Produção de biogás.....	9
1.4.1 Hidrólise.....	10
1.4.2 Fermentação ou acidogénese.....	10
1.4.3 Acetogénese.....	11
1.4.4 Metanogénese.....	12
1.5 Produtos da degradação	13
1.5.1 Biogás.....	13
1.5.2 Resíduo digerido	13
1.6 Fatores que influenciam o processo de digestão anaeróbia (DA)	14
1.6.1 Oxigénio	14
1.6.2 Temperatura	14
1.6.3 pH e alcalinidade	15
1.6.4 Nutrientes	16
1.6.5 Agitação.....	16
1.6.6 Teor de sólidos.....	16
1.6.7 Toxicidade e inibição	17
1.7 Co-digestão anaeróbia de resíduos orgânicos	18
1.7.1 Tipos de substrato utilizados no processo de co-digestão	18
1.8 Pré-tratamentos para os substratos orgânicos	21
1.8.1 Pré-tratamento térmico.....	22
1.8.2 Pré-tratamento mecânico	23
1.8.3 Pré-tratamento químico.....	23
1.8.4 Pré-tratamento biológico e enzimático.....	24
1.9 Objetivo	25



2	Material e métodos	26
2.1	Montagem e preparação dos reatores	27
2.2	Determinação do Poder Calorífico superior (PCS)	32
2.3	Descrição do reator, controlo de pH e OD	34
2.4	Controlo de temperatura	36
2.5	Contabilizador de biogás	37
2.6	Identificação de gases.....	38
2.6.1	Cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS).....	38
2.6.2	Analisador de gás Geotech GA5000	40
2.7	Glicerol	42
2.8	Solução de hidróxido de sódio	43
2.9	Solução de surfactante de sodium dodecyl sulfate	43
3	Indicadores para a avaliação da produção de biogás.....	45
3.1	Tempo de retenção hidráulico (TRH).....	45
3.2	Carga orgânica específica aplicada	45
3.3	Produção específica de biogás (SPB) ou rendimento de biogás.....	46
3.4	Velocidade de produção de biogás (BPR)	46
4	Resultados e discussão	48
4.1	Caracterização dos substratos.....	49
4.2	Processos de co-digestão anaeróbia (DA) à escala laboratorial	51
4.2.1	Influência dos co-substratos na produção de biogás com ensaios preliminares de adição de glicerol e de gordura.	52
4.2.2	Influência do co-substrato gordura (GPL) na produção de biogás	83
5	Conclusões e perspetivas futuras	114
5.1	Conclusões.....	114
5.2	Perspetivas futuras.....	115
	Referências bibliográficas	117
	Anexos.....	124

Índice de figuras

Figura 1.1 - Evolução da energia produzida a partir de fontes renováveis (TWh) em Portugal [14].	5
Figura 1.2 - Produção de energia elétrica a partir de biomassa em cada região de Portugal. [14].	7
Figura 1.3 - Produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis por distrito em 2014. [14].	7
Figura 1.4 - Peso da produção de energia elétrica a partir de energias renováveis na produção bruta mais saldo importador em 2012. [14].	8
Figura 1.5 - Processo de digestão anaeróbia (figura adaptada) [18].	9
Figura 1.6 - Produtos da acidogénese mediante a pressão parcial de H ₂ [19].	11



Figura 1.7 - Gama de temperatura e velocidade de reação (figura adaptada [31]).....	15
Figura 2.1 - Esquema representativo de um reator de produção de biogás na ETAR, com os pontos de recolha LCR e de inóculo [58] .	28
Figura 2.2 - Processo tecnológico adotado na adega cooperativa de Ponte da Barca e identificação do ponto de recolha de EV [59].	29
Figura 2.3 - Desengordurador da ETAR da cidade de Viana do Castelo [60].	30
Figura 2.4 – A: Prensa de pellets Parr; B: Conjunto do calorímetro Parr 6772.	33
Figura 2.5 - Fixação do cabo de ignição nos elétrodos.	33
Figura 2.6 - A: Figura ilustrativa do reator e sensores de pH e OD; B: saídas utilizadas durante a elaboração deste trabalho experimental (Figura cedida por Imanuel Gonçalves) [25]; C: controlador do reator; D: sistema completo do reator e acessórios.	35
Figura 2.7 - Calibração dos elétrodos de pH e OD.	36
Figura 2.8 - Termostatizador Thermomix®	37
Figura 2.9 - A: Contabilizador de gás de 160 cm ³ ; B: Contabilizador de gás tico 731 HENGSTLER.	38
Figura 2.10 - Cromatografia de gás com detetor de massa thermo scientific TM traceTM 1310/ITQ 900.	39
Figura 2.11 - A: Sistema de recolha de gás; B: Alicates da scientific TM TraceTM C4020-100 (Figuras cedidas por Imanuel Gonçalves) [25].	40
Figura 2.12 - Analisador de gás de aterro sanitário Geotech GA5000.	41
Figura 2.13 - Figura ilustrativa da leitura de gases no Geotech GA5000 (figura adaptada do manual de operação)[62].	42
Figura 2.14 - Figura ilustrativa da estrutura de uma micela [63].	43
Figura 4.1 - Proporções de co-substratos utilizados na experiência 1.	53
Figura 4.2 - Proporções de co-substratos utilizados na experiência 2.	53
Figura 4.3 - Carga orgânica específica aplicada ao longo do tempo nas experiências 1 e 2.	60
Figura 4.4 - Redução de SVT nas experiências 1 e 2, ao longo do tempo.	61
Figura 4.5 - Variação da produção específica de biogás e velocidade de produção de biogás na experiência 1.	63
Figura 4.6 - Variação da produção específica de biogás e velocidade de produção de biogás na experiência 2.	64
Figura 4.7 - Volume de biogás produzido por dia (L/dia) nas experiências 1 e 2.	66
Figura 4.8 – Variação dos ST, SST e SDT nas Experiências 1 e 2, ao longo do tempo.	68
Figura 4.9 - Variação dos ST, SVT e SFT nas experiências 1 e 2 ao longo do tempo.	68
Figura 4.10 - Variação nos SST, SSV e SSF nas experiências 1 e 2 ao longo do tempo.	69
Figura 4.11 - Variação dos SDT, SDV e SDF ao longo do tempo na experiência 1.	70



Figura 4.12 – Variação dos SDT, SDV e SDF ao longo do tempo na experiência 2.....	70
Figura 4.13 - Variação de CQO dissolvido ao longo do tempo na experiência 1.	71
Figura 4.14 - Variação de CQO dissolvido ao longo do tempo na experiência 2.	71
Figura 4.15 - Variação de CQO total ao longo do tempo nas experiências 1 e 2.	73
Figura 4.16 - Produção de biogás nas experiências 1 e 2.....	74
Figura 4.17 - Cromatograma de recolha do contabilizador de biogás aos 16 dias de operação. ...	76
Figura 4.18 - Cromatograma de recolha do contabilizador de biogás aos 95 dias de operação. ...	76
Figura 4.19 - Registo de pH ao longo do tempo na experiência 1.....	78
Figura 4.20 - Registo de pH ao longo do tempo na experiência 2.....	79
Figura 4.21 - Registo de pO_2 ao longo do tempo nas experiências 1 e 2.....	80
Figura 4.22 – Resíduo do pellet após a combustão no calorímetro de bomba adiabática.....	82
Figura 4.23 - Proporções de co-substrato utilizados na experiência 3.	85
Figura 4.24 - Proporções de co-substrato utilizados na experiência 4.	85
Figura 4.25 - Carga orgânica específica aplicada ao longo do tempo nas experiências 3 e 4.	92
Figura 4.26 - Redução de SVT nas experiências 3 e 4, ao longo do tempo.	93
Figura 4.27 - Variação da produção específica de biogás e velocidade de produção de biogás, experiência 3.	95
Figura 4.28 - Variação da produção específica de biogás e velocidade de produção de biogás, experiência 4.	96
Figura 4.29 - Volume de biogás produzido por dia (L/dia) nas experiências 1 e 2.....	99
Figura 4.30 - Variação de ST, SST e SDT nas experiências 3 e 4, ao longo do tempo.	101
Figura 4.31 - Variação dos ST, SVT e SFT nas experiências 3 e 4 ao longo do tempo.	101
Figura 4.32 - Variação nos SST, SSV e SSF nas experiências 3 e 4 ao longo do tempo.	102
Figura 4.33 - Variação dos SDT, SDV e SDF ao longo do tempo nas experiências 3 e 4.....	103
Figura 4.34 - Variação do CQO dissolvido ao longo do tempo nas experiências 3 e 4.	104
Figura 4.35 - Variação de CQO total ao longo do tempo nas experiências 3 e 4.	105
Figura 4.36 - Produção de biogás nas experiências 3 e 4.....	106
Figura 4.37 - Registo de pH ao longo do tempo na experiência 3.....	109
Figura 4.38 - Registo de pH ao longo do tempo na experiência 4.....	110
Figura 4.39 - Registo de pO_2 ao longo do tempo nas experiências 3 e 4.....	111

Índice de equações

Equação 1.1 - Reação química representativa da digestão anaeróbia [33].	17
Equação 3.1 - Tempo de retenção hidráulico.	45



Equação 3.2 - Carga orgânica específica aplicada.....	45
Equação 3.3 – Produção específica de biogás antes de ensaios preliminares.....	46
Equação 3.4 - Produção específica de biogás depois de ensaios preliminares.....	46
Equação 3.5 – Velocidade de produção de biogás.....	46
Equação 4.1 - Fórmula dos gases ideais.....	74

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Evolução histórica da potência total instalada em renováveis (MW) em Portugal [14].	6
Tabela 1.2 - Comparação internacional entre países da união europeia na incorporação de energias renováveis em 2005 e 2012 [14].	8
Tabela 2.1 - Experiências realizadas e substratos adicionados.	28
Tabela 2.2 – Adições feitas nos reatores, ao longo do tempo, nas experiências 1, 2, 3 e 4.	32
Tabela 4.1 - Caracterização dos substratos utilizados nas quatro experiências.	49
Tabela 4.2 – Valores de referência dos substratos semelhantes aos utilizados neste estudo.	50
Tabela 4.3 - Caracterização das experiências 1 e 2, através do parâmetro sólidos entre o tempo inicial e final.	52
Tabela 4.4 – Caracterização das experiências 1 e 2, através dos parâmetros N-Kjeldahl, fósforo, CQO e volume total de biogás produzido.	54
Tabela 4.5 - Comparação entre a razão C:N:P obtida na experiência 1 e 2, no tempo inicial, e o valor descrito na literatura.	56
Tabela 4.6 - Concentrações de nutrientes nas experiências 1 e 2.	57
Tabela 4.7 - Concentrações de nutrientes referidas pela literatura.	57
Tabela 4.8 - Concentrações de metais pesados nas experiências 1 e 2.	59
Tabela 4.9 - Valores de concentração de metais pesados indicados pela literatura.	59
Tabela 4.10 - Variação da redução da massa de SVT nas experiências 1 e 2.	62
Tabela 4.11 - Remoção de SVT e respetiva produção específica de biogás ao longo do tempo, nas experiências 1 e 2.	64
Tabela 4.12 – Produção de biogás quantificada em cada adição de substrato efetuada no reator nas experiências 1 e 2.	75
Tabela 4.13 - Identificação e composição dos gases produzidos na experiência 2.	77
Tabela 4.14 - Poder calorífico superior (PCS) do resíduo seco no final das experiências 1 e 2 e de outros tipos de biomassa.	81
Tabela 4.15 - Resultados das pesagens do resíduo do calorímetro após a combustão na mufla.	83
Tabela 4.16 - Caracterização das experiências 3 e 4, através do parâmetro sólidos entre o tempo inicial e final.	84



Tabela 4.17 – Caracterização das experiências 3 e 4, através dos parâmetros N-Kjeldahl, fósforo, CQO e volume total de biogás produzido.	86
Tabela 4.18 - Comparação entre a razão C:N:P obtida na experiência 3 e 4, no tempo inicial, e o valor descrito na literatura.	88
Tabela 4.19 - Concentrações de nutrientes no tempo inicial nas experiências 3 e 4.	89
Tabela 4.20 - Concentrações de metais pesados nas experiências 3 e 4.	90
Tabela 4.21 - Variação da redução da massa de SVT nas experiências 3 e 4.	93
Tabela 4.22 - Remoção de SVT e respetiva produção específica de biogás ao longo do tempo, nas experiências 3 e 4.	97
Tabela 4.23 – Produção de biogás quantificada em cada adição de substrato efetuada no reator nas experiências 3 e 4.	107
Tabela 4.24 - Identificação e composição dos gases produzidos nas experiências 3 e 4.	108
Tabela 4.25 - Poder calorífico superior (PCS) do resíduo seco no final das experiências 3 e 4 e de outros tipos de biomassa.	112

Índice de esquemas

Esquema 1.1 - Reações do processo de digestão anaeróbia [25].	12
Esquema 2.1 – Esquema sistemático da montagem, preparação e aquisição de resultados do reator batch utilizado neste estudo.	27
Esquema 4.1 - Etapas de degradação de sólidos.	67



Índice de abreviaturas e siglas

atm	Atmosfera
BPR	Velocidade de produção de biogás
C	Carbono
Ca	Cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
Cal/g	Calorias por grama
CaO	Óxido de cálcio
Cd	Cádmio
CEE	Comunidade económica europeia;
CH ₂ (OH)CH(OH)CH ₂ (OH)	Glicerol
CH ₄	Metano
cm ³	Centímetro cúbico
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COT	Carbono orgânico total
COV	Compostos orgânicos voláteis
CPL	Fração líquida de chorume de Ponte de Lima
CQO	Carência química de oxigénio
Cr	Crómio
DA	Digestão anaeróbia
EPAPL	Escola profissional agrícola de Ponte de Lima
EPB	Efluente vinícola de Ponte da Barca
ESTG	Escola superior de tecnologia e gestão
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais;
FCC	Federal communications commission
Fe	Ferro
g	Gramas
GC-MS	Cromatografia gasosa – espectrometria de massa
GPL	Gorduras de ETAR de Ponte de Lima
GW	Gigawatt
H ₂	Hidrogénio
H ₂ S	Sulfureto de hidrogénio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
IEA	Inóculo da ETAR do Ave
IEC	International Electrotechnical Commission
IPVC	Instituto politécnico de Viana do Castelo
ISO	International Organization for Standardization



IVC	Inóculo da ETAR de Viana do Castelo
K	Potássio
Kg	Kilograma
KPa	Kilopascal
KW	Kilowatt
L	Litro
LCR	Lamas de corrente de recirculação
LEA	Lamas da ETAR do Ave
LVC	Lamas da ETAR de Viana do Castelo
m ³	Metro cúbico
m ³ /h	Metro cubico por hora
MCERTS	Monitoring Certification Scheme of the Environment Agency
mg	Miligrama
mL	Mililitro
MJ	Megajoule
mm	Milimetro
MPa	Megapascal
MS	Massa de resíduo seco
MW	Megawatt
N ₂	Azoto
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₃	Amoníaco
NO _x	Óxidos de azoto
O ₂	Oxigénio
OD	Oxigénio dissolvido
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PERSU	Plano estratégico para os resíduos sólidos urbanos;
pH	Potencial hidrogénico
PNGR	Plano nacional de gestão de resíduos
pO ₂	Pressão relativa de oxigénio
rpm	Rotações por minuto
RSU	Resíduos sólidos urbanos;
RU	Resíduos urbanos;
SDF	Sólidos dissolvidos fixos



SDT	Sólidos dissolvidos totais
SDV	Sólidos dissolvidos voláteis
SFT	Sólidos fixos totais
SGRU	Sistema de gestão de resíduos urbanos
SMEWW	Standard methods for the examination of water and wastewater
SO ₂	Dióxido de enxofre
SPB	Produção específica de biogás
SSF	Sólidos suspensos fixos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
SVT	Sólidos voláteis totais
TRH	Tempo de retenção hidráulico
TWh	Terawatt-hora
UE	União europeia
UMA	Unidade de microbiologia aplicada
µm	Micrómetro



1 ENQUADRAMENTO TEÓRICO

1.1 INTRODUÇÃO

Devido às alterações climáticas e à situação de dependência energética que se tem vindo a verificar nos últimos anos, tanto a nível Nacional como Mundial, tem-se criado a consciência de que o futuro da humanidade passa pelo recurso a fontes de energias renováveis. Com a subida constante dos preços dos produtos petrolíferos e os consequentes problemas provocados pelas emissões gasosas resultantes da utilização dos mesmos, as energias renováveis são cada vez mais o centro das atenções por todo o mundo.

Atualmente, Portugal encontra-se numa situação de grande crise económica. Esta crise veio sobrepor-se a outra, que está a afetar toda a Europa. Neste sentido, tem-se assistido à subida dos custos de energia, devido ao aumento da necessidade de recursos energéticos, ao constante crescimento da população mundial e à intensificação do consumo “*per capita*”.

As energias renováveis têm vindo a ser apontadas como uma solução, porém, na verdade, uma grande parcela da procura de energia global é satisfeita por meio do uso de combustíveis fósseis. De acordo com a Agência Internacional de Energia [1], os combustíveis fósseis foram responsáveis por, até 81% da oferta de energia primária do mundo em 2007, considerando que as fontes renováveis de energia contribuíram apenas em 13%. Embora muita atenção esteja a ser direcionada para o desenvolvimento técnico, económico e implementação de fontes de energia renováveis, os combustíveis fósseis foram e continuarão a ser a principal fonte de energia no mundo, para o período de 2007 a 2030 (estimada em 77%). Esta pequena diminuição do peso total será em grande parte compensada pelo esperado aumento anual de 2.5% na procura de energia até 2030, e neste sentido não se prevê uma melhoria no impacto desta diminuição de combustíveis fósseis. A maior parte do aumento será correspondente a um maior consumo de carvão, seguido de gás e de petróleo [1].

Os recursos renováveis irão desempenhar um papel importante na atual política de mitigação de emissões de CO₂ [1]. Neste sentido, a energia a partir de biomassa e resíduos é vista como uma das futuras fontes de energia renováveis mais determinantes, principalmente devido ao facto de que a geração de energia contínua a partir destas fontes, pode ser garantida, ao contrário de outros tipos, tais como a energia solar e a



energia eólica, que muitas vezes depende das condições meteorológicas. Os resíduos tal como lamas de ETAR, excrementos, resíduos de explorações agrícolas, resíduos de frutas e legumes e resíduos sólidos urbanos são de especial interesse uma vez que estas fontes não competem com as culturas alimentares no uso de terras agrícolas [2],[3].

As várias tecnologias que estão disponíveis para a geração de energia a partir de biomassa são diversas, sendo a digestão anaeróbia em fase líquida uma das possibilidades. A digestão anaeróbia é um processo natural, sendo em geral, técnica e economicamente viável não só em instalações industriais de grande escala, como também em aplicações de pequena escala. Esta característica prevê oportunidades de digestão anaeróbia nos países em desenvolvimento e áreas rurais, onde a oferta de energia é limitada, ou até não está disponível para todos. Esta tecnologia permite ainda dar uma resposta bastante adequada aos problemas de escoamento, tratamento e valorização de efluentes e resíduos orgânicos, que se colocam de forma dramática nos dias de hoje [2],[3].

O biogás resulta do processo de digestão anaeróbia, e pode ser obtido em estações de tratamento de águas residuais (ETAR) ou em aterros sanitários. Em Portugal, além de já estarem a funcionar várias centrais termoelétricas a biomassa, existem também exemplos de produção de energia elétrica em ETAR's municipais e industriais, e em aterros a partir de biogás [3].

Em Portugal tem-se vindo a verificar um grande investimento na energia eólica e solar, para além da tradicional energia hídrica, no entanto, existem já também unidades de grande dimensão a produzir biodiesel. O bioetanol não tem sido uma aposta. A produção e incorporação de biodiesel no gasóleo tiveram início em 2006, com o enquadramento do Decreto-Lei nº 62/2006 de 21 de Março [4]. Porém, nos anos de 2011 e 2012, houve uma quebra na produção e incorporação, que está relacionada com a quebra de consumo de gasóleo nesses mesmos anos [3]. No setor da bioenergia, onde se insere o biodiesel e o bioetanol, está ainda inserida a vertente de geração de energia elétrica por queima de biomassa e também a partir do biogás. No caso da produção de biogás na ETAR cidade de Viana do Castelo, gerida pela empresa Águas do Noroeste, a energia térmica, resultante da queima de metano, é usada para aquecer as lamas do digestor. Neste processo o objetivo é apenas estabilizar as lamas para reduzir a massa de resíduos sólidos no processo de tratamento de águas residuais.



1.2 ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO

1.2.1 Legislação relativa ao tratamento e gestão de lamas de ETAR e águas residuais urbanas.

Segundo a União Europeia entendeu-se a necessidade urgente de defender os recursos naturais de forma a evitar a destruição rápida dos mesmos, tendo sendo assim criada a Diretiva 91/271/CEE do Conselho de 21 de Maio, mecanismos legislativos com vista à harmonização das leis internas dos vários Estados-Membros, relativamente ao tratamento das águas residuais urbanas [5],[6]. A transposição desta diretiva para o direito interno português foi realizada através do Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de Junho, cujas disposições se aplicam à recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas em meio aquático. Aí encontram-se definidas as metas temporais e os níveis de tratamento que deverão orientar a ação das entidades responsáveis na melhoria dos níveis de atendimento e qualidade de serviço dos sistemas de drenagem pública e tratamento de águas residuais. Este Decreto-Lei identifica ainda zonas sensíveis e zonas menos sensíveis, diferenciando os graus de exigência no nível de tratamento que é necessário fazer [7].

O primeiro diploma legal europeu relativo a lamas de depuração foi a Diretiva 86/278/CEE [8], de 12 de Junho, que foi transferida para a ordem jurídica nacional cinco anos depois, através do Decreto-Lei nº 446/91 [9], tendo as respetivas portarias sido publicadas em 1996. Entretanto, o Decreto-Lei n.º 118/2006 de 21 de Junho [10] anulou o Decreto-Lei n.º 446/91. Estes Decretos-Lei referem-se à gestão das lamas residuais e à sua utilização agrícola, de modo a evitar utilizações incorretas deste subproduto das ETAR's e os efeitos nocivos sobre o homem, os solos, a vegetação, os animais e o ambiente no seu geral.

1.2.2 Decreto-lei nº 73/2011

O Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho, que estabelece a terceira alteração do Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro e transpõe a Diretiva n.º 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de novembro de 2008, relativa aos resíduos, prevê, no seu enquadramento legislativo, o reforço da prevenção da produção de resíduos e fomentar a sua reutilização e reciclagem, promover o pleno aproveitamento do novo mercado organizado de resíduos, como forma de consolidar a valorização dos mesmos, com vantagens para os agentes económicos, bem como estimular o aproveitamento de resíduos específicos com elevado potencial de valorização. Clarifica



também conceitos-chave como as definições de resíduo, prevenção, reutilização, preparação para a reutilização, tratamento e reciclagem, e a distinção entre os conceitos de valorização e eliminação de resíduos.

Prevê-se a aprovação de programas de prevenção e estabelecendo metas de preparação para reutilização, reciclagem e outras formas de valorização material de resíduos, a cumprir até 2020.

O decreto-lei nº 73/2011 incentiva também à reciclagem de modo a permitir o cumprimento de metas, e de preservação dos recursos naturais, prevista a utilização de pelo menos 5% de materiais reciclados em empreitadas de obras públicas e define requisitos para que substâncias ou objetos resultantes de um processo produtivo possam ser considerados subprodutos e não resíduos [11].

1.2.3 Plano estratégico para os resíduos sólidos urbanos 2020 (PERSU 2020)

A Portaria n.º 187-A/2014, de 17 de setembro aprovou o Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos para Portugal Continental, referente ao período 2014 – 2020 (PERSU 2020). Este Plano é o novo instrumento de referência da política de resíduos urbanos (RU) e substitui o PERSU II [12].

O PERSU 2020 estabelece os objetivos, as metas globais e específicas por Sistema de Gestão de Resíduos Urbanos (SGRU), bem como as medidas a implementar no quadro dos resíduos urbanos no período de 2014 a 2020. Complementarmente define a estratégia que suporta a respetiva execução, contribuindo para o cumprimento das metas nacionais e comunitárias nesta matéria, em articulação com o projeto de Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR), documento orientador da política nacional de resíduos para o mesmo período de referência [13].

Entre as metas globais a atingir até 2020, salientam-se as seguintes:

- i. Redução de 63% para 35% a deposição, em aterro, dos resíduos urbanos biodegradáveis, relativamente ao ano de referência 1995 (ano da aprovação do primeiro PERSU);
- ii. Aumento de 24% para 50% da taxa de preparação de resíduos para reutilização e reciclagem;
- iii. Assegurar níveis de recolha seletiva de 47kg/habitante/ano [13].

Os princípios gerais estabelecidos para o PERSU 2020 são concretizados em objetivos, que fundamentam o estabelecimento das metas e medidas para os resíduos urbanos entre 2014 – 2020, entre os quais se destacam:

- i. A prevenção da produção e perigosidade dos RU;

- ii. O aumento da preparação para reutilização, da reciclagem e da qualidade dos recicláveis;
- iii. A redução da deposição de RU em aterro;
- iv. A valorização económica e escoamento dos recicláveis e outros materiais do tratamento dos RU [13].

1.3 CARATERIZAÇÃO ENERGÉTICA EM PORTUGAL E NO MUNDO

Tal como alguns países, Portugal depende fortemente das importações de energia, sendo a sua dependência energética elevada. Nesse sentido, Portugal nos últimos anos, tem apostado fortemente na produção de energia a partir de fontes de energias renováveis, como forma de cumprir as normas europeias e reduzir a dependência face a países terceiros, equilibrando simultaneamente a sua balança de pagamentos. De 2008 a 2014 a taxa média de crescimento anual da produção de energia elétrica em regime de micro e mini produção foi de 79% (Figura 1.1) [14]. O peso da energia elétrica renovável atingiu em Abril de 2015, 51.4% relativamente à produção bruta mais saldo importador. De acordo com a metodologia da diretiva 2009/28/CE que estabeleceu objetivos a atingir em 2020, essa percentagem situou-se em 50.4% [14].

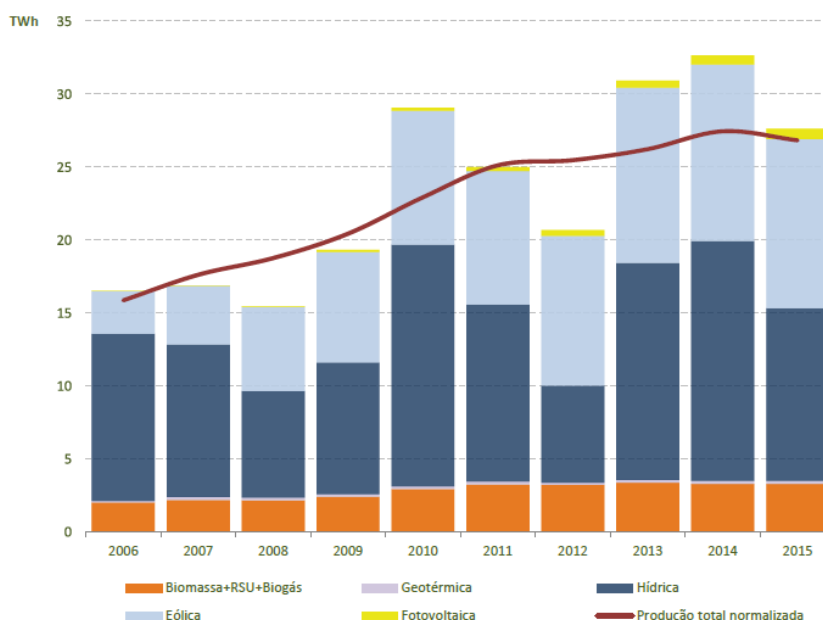


Figura 1.1 - Evolução da energia produzida a partir de fontes renováveis (TWh) em Portugal [14].

Fazendo a análise da Figura 1.1, verifica-se um crescimento moderado do contributo das bioenergias, onde se inclui o biogás, no contexto da produção elétrica



através de fontes renováveis. Atualmente em Portugal, o biogás é visto como uma forma de complementar os atuais sistemas de tratamento de resíduos em ETAR`S, de tratamento de águas residuais ou apenas de responder às exigências legais de funcionamento de unidades agrícolas ou industriais.

Tendo em conta os objetivos a atingir para as áreas do ambiente, agricultura e energia renovável a produção de biogás ajuda a complementar essas exigências, como solução privilegiada para a promoção do desenvolvimento sustentável. No entanto, o número de estações em funcionamento com produção de biogás só cresceu em maior número a partir de 2010 [14].

Tal como está descrito na Tabela 1.1, de 2006 a abril de 2015, a tecnologia com maior crescimento em potência instalada foi a eólica (3.3 GW de incremento). No entanto, em termos relativos, a produção de biogás também foi uma tecnologia que cresceu bastante em Portugal, tendo evoluído de uma potência instalada residual para 80 MW em 2015 [14].

Tabela 1.1 - Evolução histórica da potência total instalada em renováveis (MW) em Portugal [14].

	Potência Instalada (MW)									
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015 abr ¹
Total renovável	7 008	7 809	8 458	9 106	9 687	10 626	11 054	11 311	11 678	11 685
Hídrica	4 848	4 853	4 857	4 884	4 898	5 332	5 539	5 535	5 571	5 571
Grande hídrica (>30MW)	4 234	4 234	4 234	4 234	4 234	4 666	4 877	4 877	4 913	4 913
PCH (>10 e ≤ 30 MW)	288	288	288	290	290	290	288	288	288	288
PCH (≤10 MW)	326	331	335	361	374	377	374	370	370	370
Eólica	1 699	2 464	3 058	3 564	3 914	4 378	4 531	4 731	4 953	4 953
Biomassa	335	348	350	408	592	575	564	564	539	539
C/ cogeração	323	323	323	323	476	459	441	441	416	416
S/ cogeração	12	25	27	85	116	116	123	123	123	123
Resíduos Sólidos Urbanos	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86
Biogás	8	15	16	24	34	50	62	67	80	80
Geotérmica	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29
Fotovoltaica	3	15	62	110	134	175	244	299	420	427

¹ Ano-móvel: maio de 2014 a abril de 2015

De acordo com os dados da direção de energia, em 2014 cerca de 63% da produção de energia elétrica a partir de biomassa, situa-se na região do centro (Figura 1.2). Até final de 2014, no continente, foram licenciados 13 850 MW de instalações electroprodutoras a partir de fontes de energias renováveis [14].

A potência licenciada renovável está mais concentrada no norte do país, fundamentalmente devido à localização das grandes hídricas e de um número considerável de parques eólicos, sendo estas tecnologias que mais têm contribuído para o crescimento de produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis. A tecnologia

do biogás também começa a fazer-se notar nesse aumento de produção, mas tendo como base, essencialmente ajuda local, ou seja, resíduos das ETAR (Figura 1.3) [14].

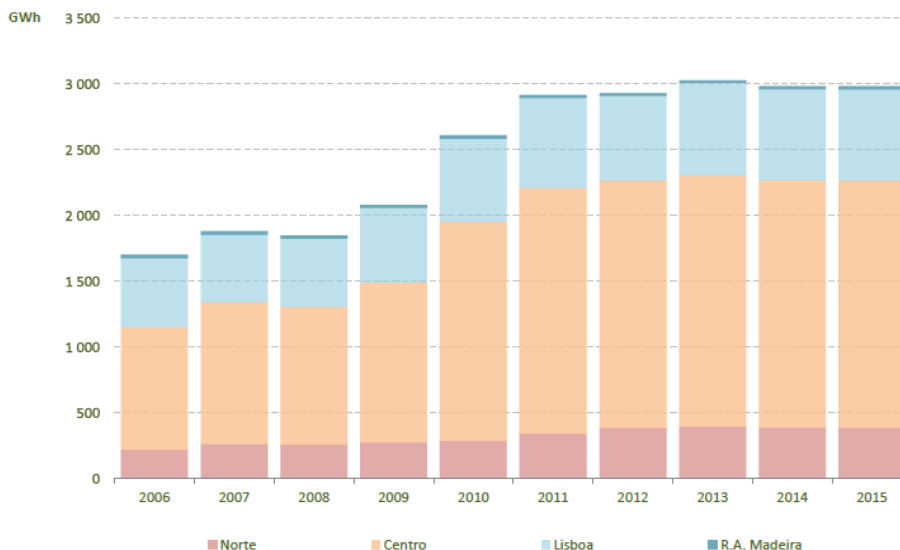


Figura 1.2 - Produção de energia elétrica a partir de biomassa em cada região de Portugal. [14].

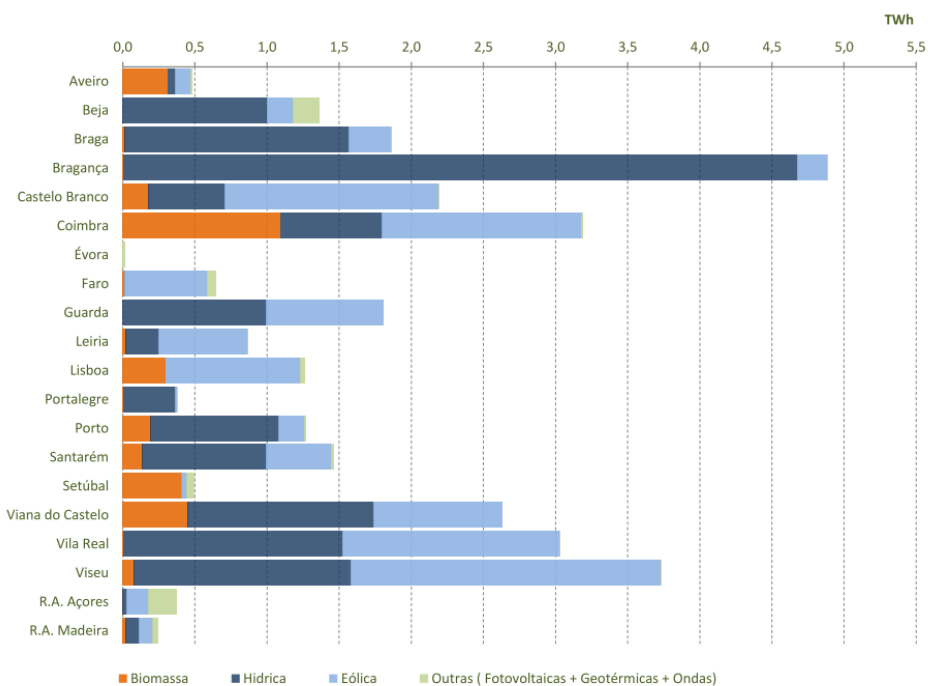


Figura 1.3 - Produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis por distrito em 2014. [14].

Como se pode verificar na Tabela 1.2, Portugal foi, em 2012, o quarto país da União Europeia com maior incorporação de energias renováveis na produção de energia

elétrica, apenas com a Dinamarca, Áustria e Suécia acima. Portugal desceu uma posição relativamente a 2011, devido à forte quebra, de 45%, na produção hídrica [14].

Pode verificar-se que a Dinamarca e a Finlândia são os países que mais cresceram nesta área de produção elétrica a partir de biomassa mais biogás, contudo Portugal também e dos países que apresenta maior crescimento neste campo (Figura 1.4).

Tabela 1.2 - Comparação internacional entre países da união europeia na incorporação de energias renováveis em 2005 e 2012 [14].

	2005			2012			Δ% 12/05	
	Total (TWh)	FER (GWh)	% FER	Total (TWh)	FER (GWh)	% FER	Total	FER
Suécia	159.0	80 910	50.9%	145.9	96 511	66.1%	-8.2%	19%
Áustria	63.1	39 930	63.3%	71.2	47 085	66.1%	12.8%	18%
Dinamarca	36.8	9 510	25.8%	35.6	14 497	40.7%	-3.3%	52%
Portugal	53.9	15 347	28.5%	53.3	29 186	54.7%	-1.2%	90%
Finlândia	70.5	22 890	32.5%	87.9	28 087	32.0%	24.7%	23%
Espanha	291.5	49 430	17.0%	285.9	86 510	30.3%	-1.9%	75%
Itália	293.6	44 100	15.0%	339.4	89 730	26.4%	15.6%	103%
UE28	nd	nd	nd	3 295.0	774 325	23.5%	nd	nd
Alemanha	612.1	61 830	10.1%	597.1	136 814	22.9%	-2.5%	121%
Irlanda	25.7	1 870	7.3%	28.1	5 247	18.7%	9.3%	181%
França	570.6	56 650	9.9%	516.7	81 237	15.7%	-9.4%	43%
Grécia	59.2	5 940	10.0%	59.6	8 986	15.1%	0.7%	51%
Reino Unido	396.6	15 000	3.8%	375.3	41 141	11.0%	-5.4%	174%
Holanda	100.2	7 500	7.5%	119.4	12 314	10.3%	19.2%	64%

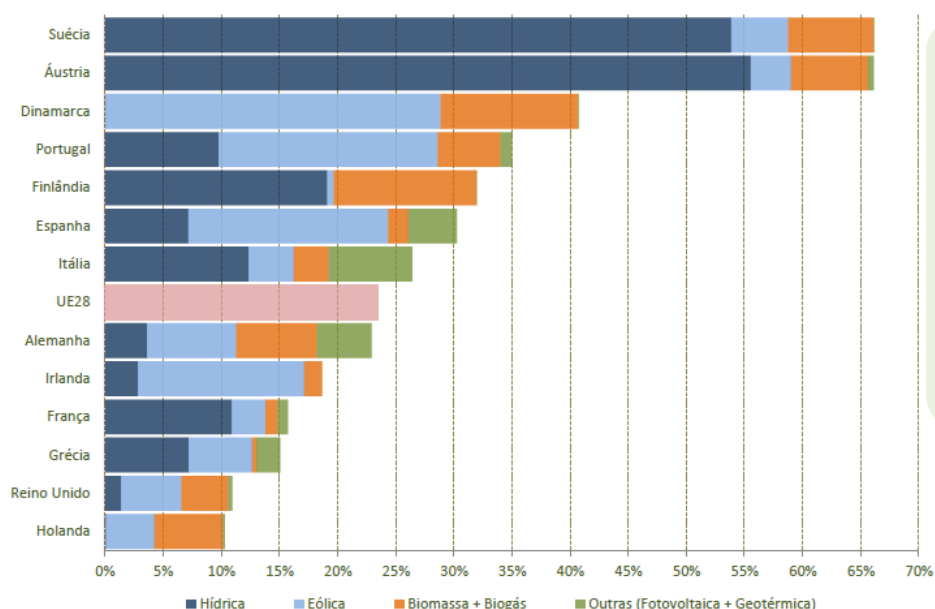


Figura 1.4 - Peso da produção de energia elétrica a partir de energias renováveis na produção bruta mais saldo importador em 2012. [14].

1.4 PRODUÇÃO DE BIOGÁS

De acordo com diversas fontes bibliográficas, a digestão anaeróbia é um processo biológico que ocorre naturalmente no ambiente, assim como em digestores em condições controladas, mediado por uma comunidade complexa de microrganismos que promovem a decomposição e degradação da matéria orgânica, na ausência de oxigênio, permitindo deste modo, a estabilização bioquímica [17],[18]. O funcionamento do processo está dependente da ação cooperativa e sequencial de diversas bactérias de diferentes grupos tróficos (nutritivos) que apresentam relações de benefício mútuo, cooperando entre si de forma a aproveitar, de modo eficiente, quantidades muito reduzidas de energia que normalmente se verificam no processo de conversão de matéria orgânica em metano [17].

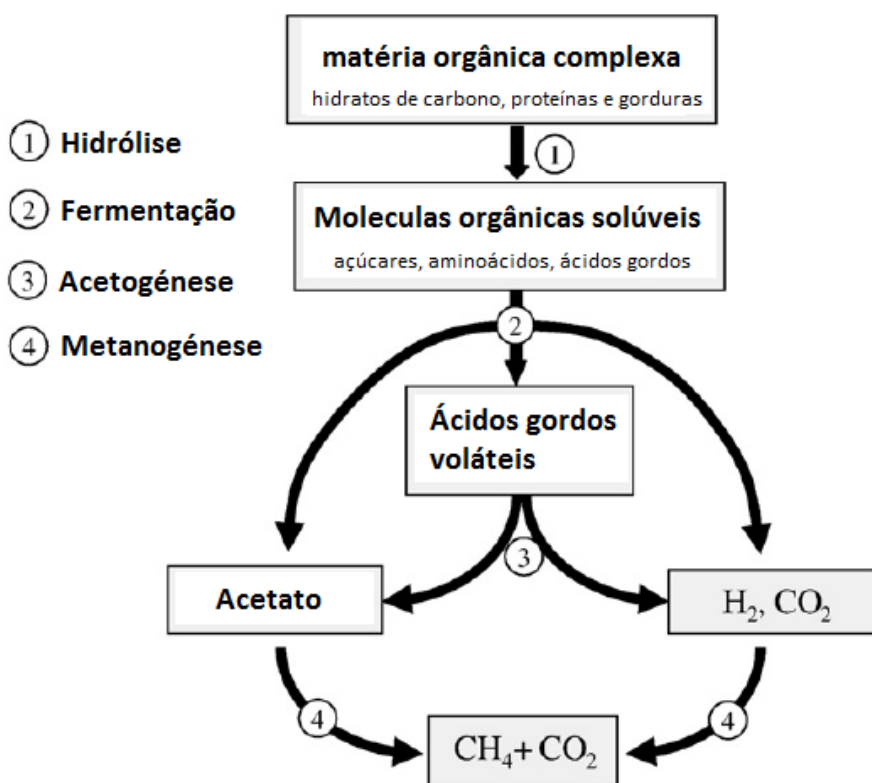


Figura 1.5 - Processo de digestão anaeróbia (figura adaptada) [18].

O processo de degradação ocorre por ação combinada de diferentes populações microbianas, anaeróbias facultativas e/ou anaeróbias obrigatórias, segundo uma sequência de diversas reações. Resumidamente, o processo anaeróbio pode ser dividido em quatro etapas principais (Figura 1.5) [19]:

- i. Hidrólise extracelular da matéria complexa;



- ii. Fermentação ou acidogénese dos açúcares e aminoácidos em ácidos gordos voláteis e álcoois;
- iii. Acetogénese sintrófica, onde os álcoois e ácidos gordos voláteis são convertidos a acetato, hidrogénio ou formato. Esta fase ocorre em sintrofia com as bactérias metanogénicas;
- iv. Metanogénese, onde o acetato, hidrogénio e formato são convertidos em metano.

1.4.1 Hidrólise

O primeiro passo da digestão anaeróbia é a hidrólise, onde enzimas hidrolíticas extra-celulares degradam compostos de elevado peso molecular (glúcidos, proteínas e lípidos) em compostos monoméricos.

As bactérias hidrolíticas excretam enzimas que hidrolisam o substrato particulado em moléculas mais reduzidas, permitindo que estas atravessem as membranas celulares, podendo ser utilizadas pelas bactérias fermentativas durante o processo subsequente de acidogénese [20].

Os glúcidos (açúcares) são hidrolisados a monossacáridos, as proteínas a aminoácidos e os lípidos a ácidos gordos voláteis de cadeia longa e glicerol. O bom funcionamento do processo de hidrólise está dependente do contato eficiente entre a biomassa e as enzimas. A eficiência da atividade enzimática está dependente, de um modo geral, de vários fatores como composição e concentração do substrato, produção e estabilidade das enzimas, disponibilidade de substrato, pH, temperatura do líquido em digestão e concentração de ácidos gordos voláteis [21].

Este passo é normalmente um processo lento, sendo os lípidos, de forma geral, hidrolisados mais lentamente do que outras macromoléculas [22].

1.4.2 Fermentação ou acidogénese

Durante a acidogénese, ou fermentação ácida, os produtos resultantes da fase de hidrólise são degradados pelas bactérias fermentativas, constituídas por uma série de estirpes bacterianas anaeróbias obrigatórias e facultativas. Estas bactérias possuem um metabolismo variado, apresentando diferentes vias de conversão de onde resultam produtos fermentativos diversos, essencialmente ácidos gordos voláteis (ácido propiónico, butírico, valérico, succínico e láctico) e álcoois [17].

A quantidade e o tipo de produtos obtidos na fase de acidogénese dependem fundamentalmente da pressão parcial de hidrogénio (H_2) no digestor, que está associada

à atividade de bactérias utilizadoras de H_2 , como por exemplo, algumas espécies de bactérias metanogénicas e bactérias redutoras de sulfatos [23].

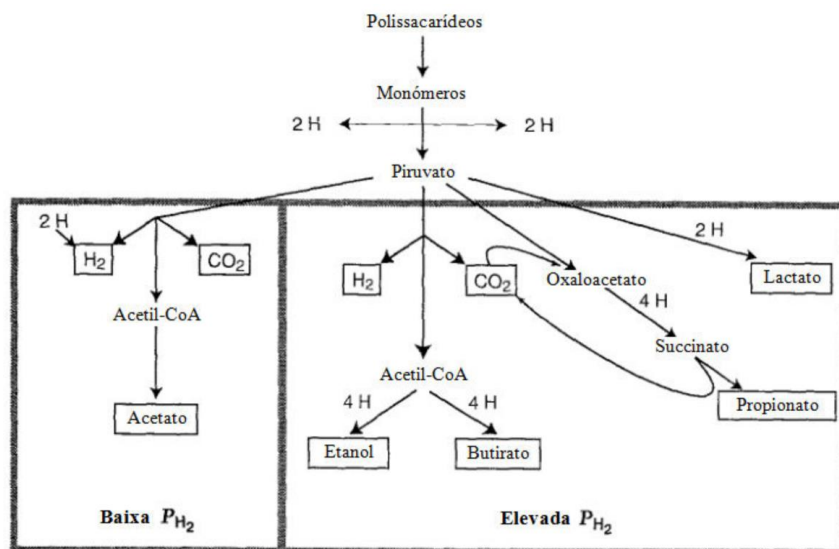


Figura 1.6 - Produtos da acidogénese mediante a pressão parcial de H_2 [19].

Nos digestores anaeróbicos em boas condições operacionais, a concentração de H_2 é normalmente muito baixa devido à enorme capacidade de utilização de H_2 por parte das bactérias utilizadoras de hidrogénio, seguindo principalmente a via metabólica que resulta na produção de acetato. A via metabólica de produção de produtos intermédios (ácidos gordos voláteis, álcoois e lactato) vai assumindo importância à medida que se verifica um aumento da pressão parcial de H_2 derivado, por exemplo, a uma redução do valor do pH (<6). Uma redução do valor do pH pode levar à inibição do processo fermentativo, se atingir um valor de pH igual ou inferior a 4 [24].

1.4.3 Acetogénese

Na acetogénese as bactérias acetogénicas procedem à degradação dos compostos formados durante a fase anterior (acidogénese), como os ácidos gordos voláteis, álcoois, alguns aminoácidos e compostos aromáticos. Os produtos resultantes da degradação destes compostos são hidrogénio (H_2), formiato, dióxido de carbono (CO_2) e acetato, que vão servir de substrato para as bactérias metanogénicas [23].

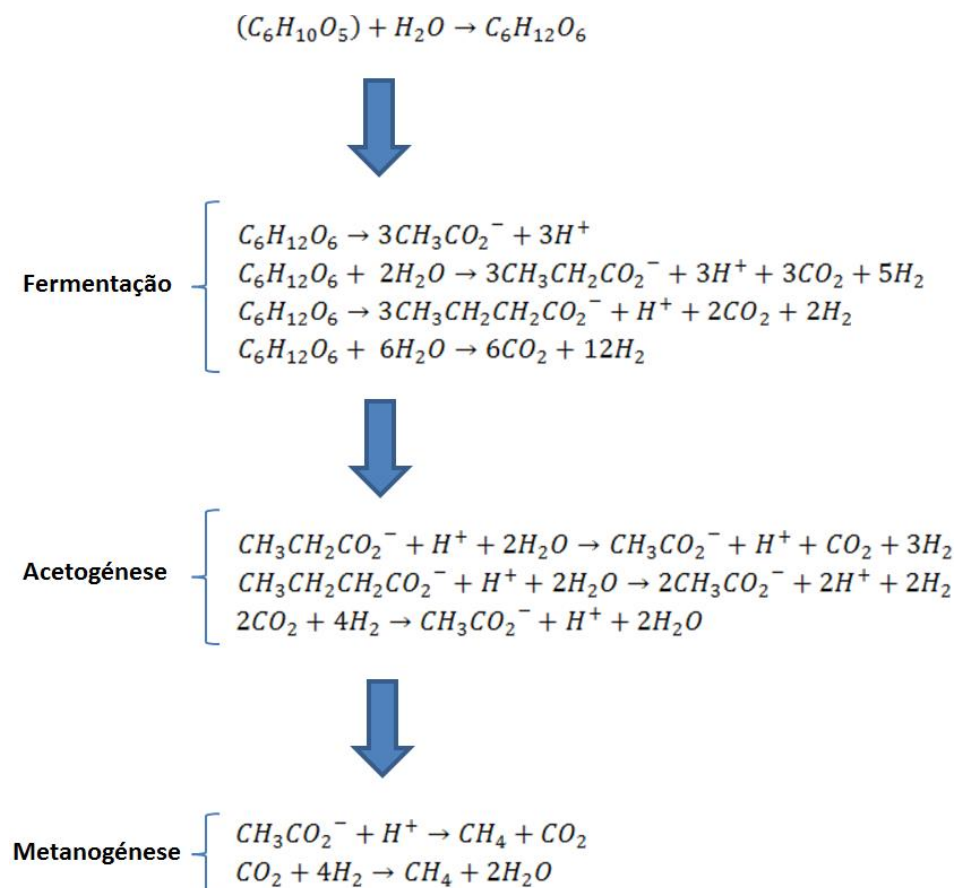
Mesmo em condições ideais (baixas concentrações de acetato e de H_2), a quantidade de energia disponível para suportar o crescimento microbiano é muito baixa. A temperatura é outro fator que influencia a termodinâmica das reações de acetogénese. A formação de hidrogénio (H_2) a partir da oxidação de ácidos orgânicos é energeticamente mais favorável a temperaturas mais elevadas, enquanto o seu consumo

pelas bactérias metanogénicas é menos favorável a temperaturas superiores. No entanto, a velocidade de degradação dos ácidos orgânicos aumenta normalmente com temperaturas mais elevadas devido ao aumento da atividade bacteriana, da sua taxa de crescimento e da degradação do substrato [17].

1.4.4 Metanogénese

As bactérias metanogénicas constituem um grupo diverso de microrganismos que obtêm energia para o crescimento a partir de reações que conduzem à produção de metano. Durante a metanogénese, o acetato, o hidrogénio (H_2), o dióxido de carbono (CO_2), formato, metanol e metilamina são convertidos em metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) pelas bactérias metanogénicas. As bactérias metanogénicas estão dependentes do bom funcionamento de todas as fases anteriores para o fornecimento dos substratos adequados para a sua atividade [19].

O Esquema 1.1 apresenta as reações que ocorrem na digestão anaeróbia, estando presentes as fases de fermentação, acetogénese e metanogénese (Donald L. Klass, 1984, citado por Imanuel Gonçalves, 2014) [25].



Esquema 1.1 - Reações do processo de digestão anaeróbia [25].



1.5 PRODUTOS DA DEGRADAÇÃO

Os produtos finais da digestão anaeróbia são o biogás, constituído essencialmente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), e o produto digerido, constituído por matéria orgânica, incluindo biomassa microbiana [26].

1.5.1 Biogás

O biogás resultante tem uma composição química que pode variar consoante a matéria-prima utilizada. Os valores médios da composição do biogás são [27]:

- i. 60 a 70% de metano (CH_4);
- ii. 30 a 35% de dióxido de carbono (CO_2);
- iii. Vestígios de outros gases, tais como, oxigénio (O_2), azoto (N_2), ácido sulfídrico (H_2S), amoníaco (NH_3), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (COV).

Normalmente o biogás apresenta uma densidade relativa de 0.86. O valor do PCI (poder calorífico inferior) varia entre 21-25 MJ/m^3 , cerca de 30 a 40% mais baixo que o valor de 37.3 MJ/m^3 para o PCI do gás natural [26]. De acordo com a percentagem de metano presente no gás, pode ser determinado o seu poder calorífico. Quanto maior a quantidade de metano no biogás, melhor o seu potencial energético, ou seja, o seu poder calorífico irá ser superior [26].

Todas as unidades de biogás devem estar equipadas com algum tipo de filtro para reduzir a quantidade de partículas finas no gás. Estes filtros, com um tamanho de 2-5 μm de malha, não só removem partículas, mas também reduzem o teor de gotas de água ou a espuma [26].

O biogás é um combustível excelente para um grande número de aplicações. Existem quatro formas básicas de utilização do biogás: produção de calor e vapor de água, geração de energia elétrica/co-geração, uso como combustível de veículos e em última instância pode também ser usado como matéria-prima para a produção de outros produtos químicos [26].

1.5.2 Resíduo digerido

O material digerido é uma mistura de resíduos não biodegradáveis pelas bactérias anaeróbias, por exemplo, fibras das camas dos animais ou da alimentação. Os resíduos de biomassa do digestor e ainda uma fração particulada e/ou solúvel de matéria orgânica anaerobiamente inerte, é sujeita à legislação específica.



Este material, de acordo com a legislação portuguesa é considerado um resíduo pelo que, deve obrigatoriamente ser valorizado, por exemplo através de um processo de compostagem, dando origem a um fertilizante – o composto – produto de valor agronómico e ambiental considerável. A aplicação do composto como fertilizante de solos é regulamentada pelo Código de Boas Práticas Agrícolas [28].

1.6 FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA (DA)

Em ambiente anaeróbio existem diversos parâmetros que afetam a velocidade das reações das diferentes etapas. Entre estes salientam-se o oxigénio, a temperatura, o pH, os nutrientes, a agitação, o teor de sólidos e a toxicidade e inibição de algumas espécies químicas.

1.6.1 Oxigénio

As bactérias metanogénicas precisam de um ambiente livre de oxigénio. Para a maioria destas espécies, uma quantidade pequena de oxigénio já é suficiente para impedir que sobrevivam. No entanto, é impossível evitar completamente que o oxigénio penetre no biodigestor. Mesmo sob essas condições estas não são inibidas nem cessam a sua atividade imediatamente. Isso explica-se pelo facto de elas coexistirem com bactérias aeróbias oriundas das etapas de degradação precedentes. Algumas das espécies de bactérias, as denominadas bactérias anaeróbias facultativas, sobrevivem tanto em ambientes com oxigénio quanto em sua completa ausência. Desde que a entrada de oxigénio não seja excessivamente grande, estas bactérias consomem-no antes que ele prejudique as metanogénicas, dependentes de um meio sem oxigénio [29].

Alguns estudos têm, no entanto, revelado um aumento da solubilização da matéria orgânica na presença de algum oxigénio livre na digestão anaeróbia. Segundo um estudo sobre os efeitos do oxigénio na digestão anaeróbia, é sugerido, através de dados experimentais e de simulação, uma diminuição linear do potencial de metano a cargas crescentes de oxigênio nessas condições operacionais [30].

1.6.2 Temperatura

Existem diferentes gamas de temperatura nas quais o processo de DA pode ocorrer, sendo conhecidos três regimes de temperatura que podem ser aplicados: psicrófila (< 20°C); mesófila (20 e 45°C); e termófila (> 45°C), conforme exemplificado na Figura 1.7 [31].

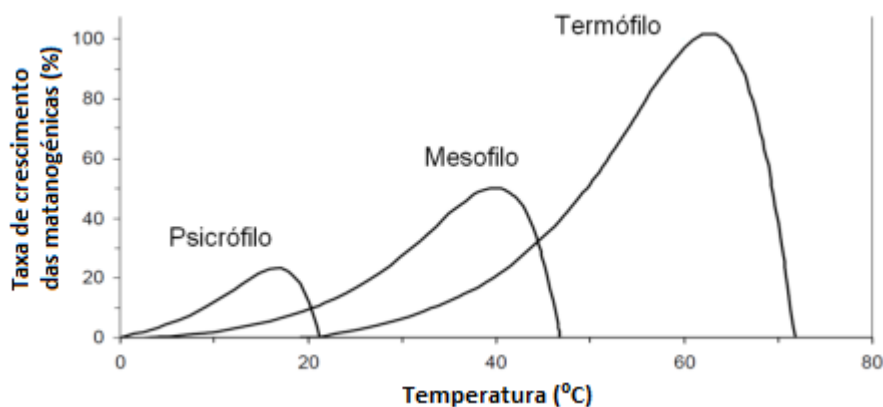


Figura 1.7 - Gama de temperatura e velocidade de reação (figura adaptada [31]).

A gama de temperaturas mesófilas é a mais utilizada nos sistemas de tratamento por digestão anaeróbia devido ao seu desempenho operacional, no entanto a gama de temperaturas termófila revela-se mais eficaz, porque permite a destruição de microrganismos patogénicos e uma boa separação entre a fração sólida e líquida. Os sistemas termófilos suportam efluentes com elevadas cargas orgânicas, apresentando uma taxa de crescimento superior à dos sistemas mesófilos e uma taxa de produção de metano superior. Contudo, tem a desvantagem de necessitar de temperaturas mais elevadas, e desse modo, o custo intrínseco à energia torna economicamente inviável, a aplicação desta gama em instalações à escala industrial [32].

A manutenção de uma temperatura constante no digestor é crucial para o bom funcionamento do processo anaeróbio, uma vez que flutuações pontuais e/ou frequentes na temperatura do digestor podem provocar efeitos severos nas bactérias, particularmente nas metanogénicas [21].

Estudos anteriores, demonstram que a eficiência do regime termófilo aumenta, com a redução do tempo de retenção, obtendo-se um aumento de eficiência superior a 200%, para tempos de retenção muito baixos (3 dias) [33].

1.6.3 pH e alcalinidade

A faixa de pH ideal para o processo global da digestão anaeróbia é muito estreita, estando os valores ótimos compreendidos entre os 6.8 a 7.2. No entanto as diferentes fases apresentam valores de pH ótimos diferentes. O pH ótimo na metanogénese é de cerca de 7.0. A taxa de crescimento na metanogénese é muito reduzida abaixo de pH 6.6, ao passo que um pH alcalino em excesso pode levar a desintegração dos grânulos microbianos e subsequentemente ao fracasso do processo [34].



A estabilização do pH no processo biológico é sobretudo influenciada pela composição do substrato, uma vez que a rápida acumulação de ácidos orgânicos voláteis pode promover uma diminuição do pH para níveis de inibição. Nestes casos a correção do mesmo poderá efetuar-se pela adição de produtos alcalinos [33]. Em geral, o bicarbonato de sódio é utilizado para esta função, uma vez que desloca o equilíbrio suavemente para o valor desejado, sem perturbar o equilíbrio físico e químico da população microbiana frágil [35]. Nesta medida, a análise de valores de pH é muito importante, seja qual for o regime do processo, sendo um parâmetro fundamental para o controlo dos sistemas.

1.6.4 Nutrientes

A presença de iões na biomassa que vai ser digerida é um parâmetro crítico, uma vez que afeta o processo de granulação e de estabilidade. Para além de matérias ricas em carbono as bactérias no processo de digestão anaeróbia requerem micronutrientes e vestígios de elementos, tais como o azoto, fósforo, enxofre, potássio, cálcio, magnésio, ferro, níquel, cobalto, zinco, manganês e cobre para um crescimento ótimo. No entanto estes elementos são necessários em concentrações muito baixas e a falta destes tem um efeito adverso no crescimento microbiano no desempenho do processo. A razão ótima para os três nutrientes mais importantes na produção de metano (C:N:P) é de 100:2.5:0.5 [35].

1.6.5 Agitação

A agitação adequada do digestor é fundamental para o funcionamento ótimo do processo de digestão anaeróbia. A agitação tem a função de proporcionar condições uniformes de temperatura e de concentração de substrato. Para além disso, a agitação evita a formação de camadas de espuma superficiais e a deposição de lama no fundo do digestor [26].

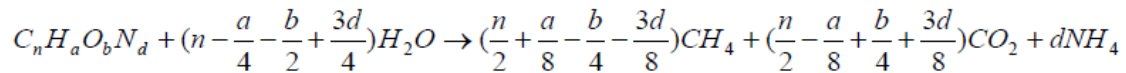
Os métodos de agitação auxiliares utilizados vulgarmente são a recirculação exterior das lamas, agitação mecânica interna ou injeção interna do biogás produzido [36].

1.6.6 Teor de sólidos

O teor de sólidos é um dos parâmetros mais importantes e que influencia a produção de metano na digestão anaeróbia, uma vez que quanto menor for a quantidade de água adicionada, menor terá de ser o volume ocupado no reator, que levará a uma diminuição dos custos de investimento. Todavia a diminuição excessiva de água no



processo biológico pode levar à sua instabilização e até inibição, na medida em que as reações bioquímicas dependem da água para a sua ocorrência. A Equação 1.1 mostra a relevância da água no processo de biodegradação da matéria orgânica por digestão anaeróbia [33].



Equação 1.1 - Reação química representativa da digestão anaeróbia [33].

Assim sendo, deve-se garantir o equilíbrio entre o teor máximo de sólidos de 30% e o teor mínimo de humidade de 70% no reator. Para tal, deve-se proceder ao cálculo da percentagem de humidade da biomassa. Caso esta possua um teor de humidade do resíduo inferior a 70%, este valor deve ser ajustado. Uma percentagem de humidade abaixo dos 70% pode levar à instabilização e até mesmo à inibição do processo [33].

1.6.7 Toxicidade e inibição

Embora muitos materiais sejam tóxicos para as bactérias num digestor anaeróbio, os metais pesados, os cátions de metais leves, o amoníaco, os sulfuretos e alguns materiais inorgânicos são motivo de preocupação. A toxicidade dos metais pesados tem sido frequentemente identificada como causa de falha da digestão anaeróbica, embora pequenas quantidades de metais pesados sejam necessários para a síntese celular. Estes podem provocar uma inibição da atividade ou mesmo a morte dos microrganismos presentes, uma vez que, quando em concentrações elevadas, os metais pesados ligam-se às enzimas, provocando a sua inativação e consequentemente a interrupção da atividade dos microrganismos [26].

Os próprios produtos da digestão anaeróbia podem apresentar efeitos adversos para o processo. Os ácidos orgânicos voláteis são um dos intermediários do processo de digestão anaeróbia. No entanto, em concentrações elevadas tornam-se tóxicos para as bactérias metanogénicas. Quando o processo de digestão anaeróbia é condicionado por um desequilíbrio no meio, por alterações de temperatura, pH ou toxicidade, as bactérias metanogénicas não conseguem utilizar todo o hidrogénio e os ácidos orgânicos voláteis produzidos. A acumulação de ácidos orgânicos voláteis irá provocar acidificação do meio, ficando estes numa forma em que conseguem penetrar a membrana celular e assim inibir a atividade celular [26].



1.7 CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE RESÍDUOS ORGÂNICOS

A co-digestão é um processo de degradação simultânea de dois ou mais substratos. A mistura de vários tipos de resíduos tem efeitos positivos, não só no próprio processo de degradação anaeróbia, como também a nível económico [37].

A digestão de diversos substratos, em vez de um único, reflete-se no aumento da produção de metano de várias formas: por um lado, tende a equilibrar a razão C:N:P (carbono: azoto: fósforo) e as necessidades de minerais e metais e por outro, as características dos co-substratos podem ser complementadas de forma a minimizar efeitos inibidores ou tóxicos que ocorreriam na degradação de um único substrato [37]. Agregados de partículas, materiais flutuantes e resíduos com propriedades dinâmicas pouco favoráveis podem ser mais facilmente digeridos depois de misturados com outros substratos. A mistura será mais homogênea se existirem substratos líquidos ou substratos com elevado teor de água, como por exemplo, lamas ou chorumes [33].

Em termos económicos, o tratamento de resíduos por co-digestão pode ser favorável devido ao facto de, por vezes, as quantidades de resíduos orgânicos gerados, se considerados individualmente não serem suficientes para viabilizar a construção de um sistema de digestão anaeróbia. Deste modo, o estabelecimento de uma unidade central de co-digestão pode ser uma boa solução [38].

1.7.1 Tipos de substrato utilizados no processo de co-digestão

Mata-Alvarez e Llabrés [39] referem que substrato é qualquer substância que contenha uma quantidade significativa de matéria orgânica, passível de ser convertida em biogás.

As características dos substratos utilizados têm grande influência nos aspetos tecnológicos e de operação dos sistemas anaeróbios bem como, na qualidade dos produtos finais: o biogás e a lama anaeróbia excedentária.

Na digestão anaeróbia podem ser utilizados diferentes tipos de substratos, nomeadamente, resíduos como lamas resultantes do tratamento de águas residuais (domésticas ou industriais), resíduos não comestíveis de culturas alimentares, resíduos resultantes da atividade agropecuária (estruume de vacas, porcos e aves), resíduos de óleos e gorduras animais, fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos e efluentes resultantes da atividade industrial (indústria de bebidas, produtos alimentares, amido, açúcar, processamento de papel, matadouros, químicos, leite, cosméticos, entre outros).



1.7.1.1 Resíduos sólidos urbanos (RSU)

A composição dos RSU é muito variável, nomeadamente, em áreas rurais será diferente de áreas urbanas devido a uma maior fração dos resíduos agrícolas na área rural. Além disso, a composição da fração dependerá dos diferentes locais onde são recolhidos, das diferenças de estilo de vida e cultural, tanto em termos de práticas de reciclagem como do tipo de resíduos alimentares produzidos [16].

Normalmente é necessário um pré-tratamento mecânico para redução do tamanho das partículas, contudo os pré-tratamentos térmicos e químicos também são muito utilizados para este tipo de resíduos [40].

1.7.1.2 Resíduos de óleos e gorduras animais

Grandes quantidades de resíduos ricos em lípidos são produzidos pela indústria de processamento de alimentos congelados, indústria de óleo comestível, indústria de laticínios e lagares de azeite. Em todos esses fluxos de resíduos, os lípidos são muitas vezes os componentes principais e mais problemáticos [41]. Em concentrações elevadas, os lípidos causam diferentes tipos de problemas nos digestores anaeróbicos, incluindo entupimento, adsorção da biomassa (causando problemas de transferência de massa) e inibição de crescimento microbiano devido à presença de ácidos gordos de cadeia longa. Deste modo, estes materiais são sempre co-digeridos com outros tipos de substratos para reduzir a concentração de lípidos no digestor [42]. No entanto, vários estudos têm demonstrado que a digestão de materiais com elevado teor de lípidos, aumenta o rendimento de metano [41]. Os excrementos foram identificados como sendo o melhor material para ser co-digerido com os resíduos que contêm elevado teor de gordura, devido à sua elevada alcalinidade, o que aumenta a resistência do digestor para a acidificação, devido à formação de ácidos gordos [43].

1.7.1.3 Culturas energéticas e resíduos agrícolas

Os resíduos não comestíveis de culturas alimentares (por exemplo, folhas e resíduos vegetais) e de culturas energéticas (por exemplo, milho, beterraba e trigo) oferecem um grande potencial para a digestão anaeróbia [44]. Os materiais que contêm celulose como palha de trigo, arroz e sorgo estão amplamente disponíveis como um produto residual da produção de alimentos. A co-digestão deste material com outros resíduos pode melhorar o rendimento da digestão anaeróbia e ao fornecer os nutrientes necessários irá melhorar a eficiência do digestor. O milho, o girassol e erva do sudão, são



as culturas energéticas mais comumente utilizadas para a digestão [45]. É evidente que as culturas devem ser cultivadas de uma forma sustentável.

A produção de metano de materiais com elevado teor de celulose pode, na maioria dos casos apenas ser realizado depois de pré-tratamento por causa da elevada proporção de materiais não degradáveis presentes [46].

1.7.1.4 Resíduos agropecuários

O excremento é uma matéria-prima frequentemente utilizada para digestores anaeróbios, pois está facilmente disponível e é muito adequado para o desenvolvimento de microrganismos anaeróbicos devido ao seu elevado teor de azoto. Assim, é frequentemente aplicado em co-digestão com outros resíduos, que são caracterizadas por baixas concentrações de azoto [16].

Uma motivação adicional para a digestão anaeróbica com excremento é o facto de que a degradação natural do excremento leva à emissão descontrolada de metano, o que é indesejável devido aos seus efeitos de aquecimento global. A digestão anaeróbia controlada deste resíduo impede esta libertação descontrolada [47].

1.7.1.5 Lamas de ETAR

A disposição de lamas geradas durante o tratamento de águas residuais é um problema de importância crescente, o que representa até 50% dos custos operacionais atuais de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR) [26].

A digestão anaeróbia é geralmente considerada como uma tecnologia económica e amiga do ambiente para o tratamento destas grandes quantidades de lamas, uma vez que tem a capacidade de reduzir cerca de 40% da carga total dos resíduos [26]. Outras características benéficas incluem a estabilização das lamas, a melhoria da desidratação das mesmas e o potencial para a inativação e redução dos microrganismos patogénicos. É portanto cada vez mais aplicada para reduzir os custos operacionais de uma ETAR. A digestão anaeróbia de lamas tem a maior capacidade de produção de biogás em todo o mundo [48]. A produção de metano obtido através de digestão anaeróbia é muito dependente da sua composição [49].

1.7.1.6 Resíduos industriais

A digestão anaeróbia apresenta um grande potencial para aplicação em indústrias geradoras de resíduos orgânicos, particularmente nas indústrias alimentares. As que já utilizam a digestão anaeróbia fazem-no como forma de pré-tratamento, com o objetivo de reduzir os encargos com o destino final de lamas biológicas de tratamento, de controlar



odores e de reduzir os custos com as taxas de admissão de resíduos nos sistemas municipais de tratamento. Paralelamente podem também utilizar o biogás produzido para substituir alguns combustíveis na própria unidade industrial. As tecnologias de digestão anaeróbia foram inicialmente comercializadas para as indústrias de processamento de alimentos e bebidas, assim sendo, são estas que mais utilizam o tratamento anaeróbio dos seus resíduos [50]. No entanto, ainda existem muitos resíduos que ainda não estão a ser utilizados e acabam por ser depositados.

Em vários estudos realizados, verificou-se que no mercado central de distribuição de alimentos (carne, peixe, frutas e legumes) em Barcelona, a quantidade total de resíduos varia em torno das 90 toneladas por dia, durante 250 dias por ano [51]. Já num mercado na Tunísia foi estimado em 180 toneladas por mês [52] e na Índia constituem cerca de 5.6 milhões de toneladas por ano, sendo esses resíduos depositados nas periferias das cidades [53]. A sua elevada percentagem de matéria orgânica biodegradável, bem como a alta humidade facilita o seu tratamento biológico. A digestão anaeróbia dos resíduos de frutas e vegetais permite a conversão de 70 a 95% da matéria orgânica em metano. Estes factos demonstram as tendências da utilização destes mesmos resíduos para a digestão anaeróbia. Uma das principais limitações deste processo biológico aplicado aos resíduos de frutas e vegetais é a acidificação rápida, diminuindo o pH no digestor devido a uma elevada produção de ácidos orgânicos voláteis, levando a uma inibição das bactérias metanogénicas [53]. Antes de serem carregados para os devidos digestores, estes resíduos sofrem normalmente alguns pré-tratamentos sendo em geral triturados em partículas pequenas e homogeneizados para facilitar a digestão. Verificou-se que a matéria orgânica pré-tratada de resíduos de fruta e vegetais a altas temperaturas aumenta a eficácia da sua digestão anaeróbia [53].

A indústria de pasta de papel também tem sido uma área crescente na aplicação da digestão anaeróbia, bem como as indústrias químicas e farmacêuticas. Já os resíduos de lagar de azeite, uma vez que contêm grandes quantidades de compostos fenólicos e não biodegradáveis, são resistentes à degradação biológica, não sendo assim a digestão anaeróbia mais aconselhada para este tipo de resíduos, pelo menos sem um pré-tratamento adequado [53].

1.8 PRÉ-TRATAMENTOS PARA OS SUBSTRATOS ORGÂNICOS

Como já foi referido, a digestão anaeróbia é um tratamento promissor para os resíduos orgânicos, resultando na redução do volume de lamas das ETAR's, destruição



de organismos patogénicos e produção de um biogás rico em energia. No entanto, a aplicação da digestão anaeróbia é muitas vezes limitada por tempos de retenção muito longos (20-30 dias) e uma baixa eficiência da degradação dos sólidos orgânicos (30-50%). Esses fatores limitantes estão geralmente associados com a fase de hidrólise [26]. Assim sendo e para ultrapassar essas limitações, vários pré-tratamentos têm sido estudados, para melhorar a digestão anaeróbia. Os pré-tratamentos permitem que as células que constituem a matéria orgânica sofram lise (dissolução ou degradação de um elemento orgânico) e libertem o seu conteúdo intracelular. Assim, o material orgânico é convertido em compostos facilmente biodegradáveis, evitando a etapa limitante da hidrólise [26].

O efeito produzido pelos diferentes tipos de pré-tratamentos depende bastante do tipo de biomassa utilizada, do estado em que esta se encontra e também das condições de operação. As diferentes opções de pré-tratamentos utilizam meios térmicos, mecânicos, químicos ou biológicos com o objetivo fundamental de otimizar o referido processo, designadamente através da melhoria da operacionalidade dos reatores e da solubilização da matéria orgânica particulada biodegradável, visando portanto o aumento da respetiva eficiência e, conseqüentemente, a maximização da rentabilidade do investimento.

1.8.1 Pré-tratamento térmico

Este pré-tratamento utiliza temperaturas na gama dos 150 a 200°C, embora temperaturas mais baixas também tenham sido já utilizadas. As pressões são adjacentes às mesmas e variam entre os 600 e 2500 kPa [26]. A temperatura de tratamento é um fator mais importante do que a duração da aplicação do tratamento [54]. Quanto maior esta for, mais eficaz será o tratamento. No entanto, as temperaturas superiores a 180°C podem levar à formação de compostos orgânicos solúveis recalcitrantes ou intermediários tóxicos/inibidores, reduzindo, portanto, a biodegradabilidade [55].

A desvantagem mais significativa do tratamento com alta temperatura é a sua elevada necessidade de energia. O excesso de energia pode ser recuperado devido ao aumento da produção de biogás e é compensado pelas exigências de elevada energia para levar os substratos até à temperatura de desintegração (e de alta pressão associada). Isso, em grande parte reduz a rentabilidade global do processo. A aplicação do tratamento térmico a baixa temperatura (< 100°C) pode ser uma alternativa para ultrapassar este inconveniente onde o tempo de tratamento desempenha um papel mais



importante. A solubilização de sólidos a temperaturas de cerca de 70°C aumenta por causa da atividade biológica de certas populações de bactérias termófilas [56].

1.8.2 Pré-tratamento mecânico

O tratamento mecânico utiliza várias estratégias para a desintegração física das células e solubilização parcial do seu conteúdo [39].

O uso de tratamentos de corte, jacto mecânico, moinho de corte ou moinho de bolas e ainda homogeneização a pressão elevada são exemplos de pré-tratamentos mecânicos mais utilizados. Estes tipos são aplicados sobretudo a resíduos com partículas de grande dimensão, como lamas de ETAR, resíduos da indústria alimentar, estrumes, resíduos agrícolas e resíduos orgânicos domésticos [26].

Muitos autores recomendam este método devido ao seu baixo custo operacional e por uma degradação mais completa da matéria orgânica [39].

1.8.2.1 Pré-tratamento por ultra-sons

A sonicação é sem dúvida o mais poderoso método para romper as células, embora a desintegração das células a 100% só possa ser obtida com níveis elevados de potência, ou seja, o elevado consumo de energia, torna-se um sério inconveniente [26]. O princípio do tratamento de ultrassons depende do processo de cavitação induzida. Através da compressão e subsequente expansão do fluido sob o efeito das ondas de ultrassons, são geradas implosões que dão origem a locais com condições extremas de temperaturas e pressões, de até 500 bar [26].

As unidades de tratamento de ultrassons estão comercialmente disponíveis numa larga gama de capacidades variando entre 1 e 20 kW. Os custos de capital são hoje cerca de 20 000 €/ kW. Os custos de operação e manutenção são mínimos, embora as sondas de ultrassons precisem de substituição a cada 1.5-2 anos [26].

1.8.3 Pré-tratamento químico

Foram desenvolvidos vários métodos químicos, com base em princípios de funcionamento diferentes. As principais reações são: hidrólise ácida e alcalina (térmica) e a oxidação avançada, que inclui a ozonização [26].

O pré-tratamento químico pode ser realizado em combinação com o aumento de temperatura, sendo muitas vezes referido como método termoquímico [40] reduzindo, assim, o tamanho das partículas e melhorando a solubilização [16].



1.8.3.1 Hidrólise ácida e alcalina (térmica)

A hidrólise ácida e alcalina consiste na adição de um reagente (ácido ou base), conforme ensaio prévio, que determina qual o melhor reagente a aplicar a cada tipo de resíduo durante um determinado período de tempo e de temperatura [33].

A adição de ácido ou de base evita a necessidade de altas temperaturas e, assim, estes métodos são principalmente realizados à temperatura ambiente ou moderada. Este método pode dificultar a solubilização da biomassa e resíduos utilizados na digestão anaeróbia, uma vez que os valores de pH necessários são extremos. A sua utilização como um pré-tratamento para a digestão anaeróbia é, portanto, bastante limitada [26].

Os reagentes mais utilizados neste pré-tratamento são o hidróxido de sódio (NaOH), a cal viva (CaO), a cal hidratada (Ca(OH)₂) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄) [3].

1.8.3.2 Oxidação avançada

Este processo utiliza oxigénio ou ar a temperaturas elevadas (260 °C) e pressões de 10 MPa e é tradicionalmente utilizado para o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica [26].

Alguns problemas como o odor, corrosão e alto custo de energia, restringem a aplicação prática deste processo. Embora os tratamentos oxidativos sejam considerados promissores, são necessários estudos adicionais para evitar as condições extremas de reações em termos de pressões, temperaturas e pH, sendo esta última uma grande desvantagem deste método, pois é necessário levar o material orgânico para um pH muito baixo (pH 3) [26].

1.8.4 Pré-tratamento biológico e enzimático

Este método consiste na adição de bactérias ou de enzimas, de modo a impulsionar a hidrólise. O pré-tratamento enzimático tem como principal objetivo aumentar a lise das células do substrato orgânico, podendo ser realizado à temperatura ambiente [26]. Este tipo de pré-tratamento é normalmente utilizado em substratos de difícil digestão, como é o caso dos resíduos vegetais. A celulose, a hemicelulose e a lenhina são os três principais componentes estruturais das plantas e são compostas maioritariamente por polissacarídeos, sendo a sua hidrólise difícil mas bastante importante para que se libertem os hidratos de carbono que as constituem [57].

Em termos económicos a adição de enzimas vai provocar um aumento nos custos de produção, mas um estudo recentemente realizado na Alemanha, em centrais



agrícolas, provou que a utilização de complexos enzimáticos era uma opção economicamente viável [57].

1.9 OBJETIVO

Foi proposto pela empresa Águas do Noroeste, SA., estudar a eficiência da DA num processo alimentado com lamas e gorduras de ETAR, como forma da resolução do problema de tratamento que as estações têm com as gorduras presentes nas águas residuais. Assim, o objetivo deste trabalho envolve o estudo do efeito de outros co-substratos na DA de lamas de ETAR e comparar com o efeito do co-substrato gordura na DA de lamas de ETAR. Para este objetivo global, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- i. Avaliar quantitativamente e qualitativamente a produção de biogás ao longo do tempo;
- ii. Estudar a degradação de sólidos totais, dissolvidos, suspensos, voláteis e fixos e de CQO, na fração dissolvida e total, ao longo do tempo;
- iii. Avaliar a razão C:N:P no início de operação de cada experiência;
- iv. Avaliar a presença de outros nutrientes, bem como a presença de metais pesados no processo de DA;
- v. Estudar a carga orgânica específica aplicada em cada experiência;
- vi. Estudar a produção específica de biogás e a velocidade de produção de biogás ao longo do tempo;
- vii. Determinar poder calorífico do resíduo seco digerido no final de cada experiência.



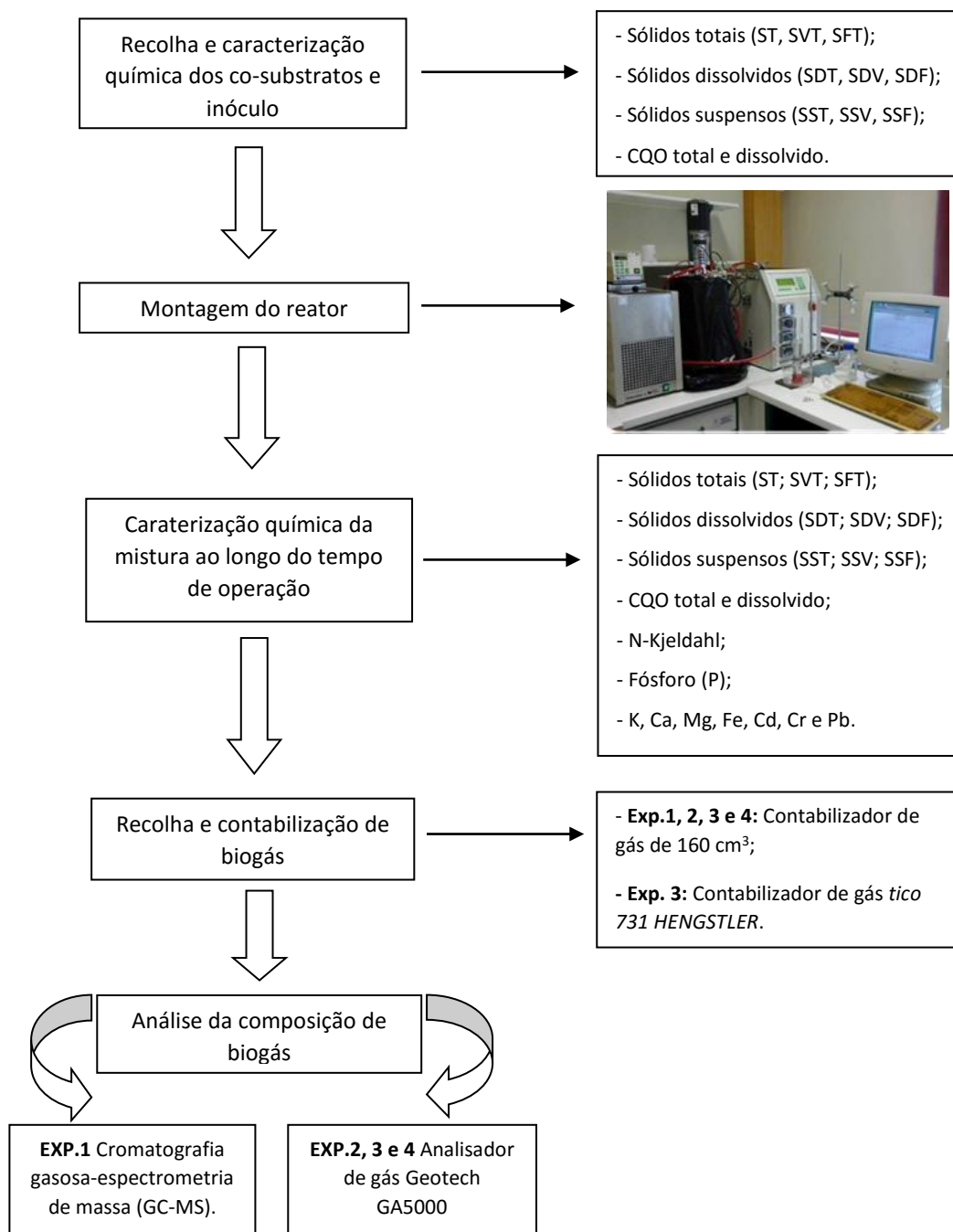
2 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo da produção de biogás em reatores *batch* foi desenvolvido nos laboratórios do IPVC, no seguimento do trabalho já iniciado por Imanuel Gonçalves, ex-aluno do mestrado em Sistemas de Energias Renováveis, que desenvolveu o estudo da produção de biogás a partir de resíduos alimentares. Desta forma, dando continuidade ao referido trabalho, foi desenvolvido um trabalho, em parceria com a empresa Águas do Noroeste e em particular com a ETAR da cidade de Viana do Castelo, que visa avaliar o processo de co-digestão anaeróbia de diversos tipos de substrato com as lamas de ETAR, nomeadamente a co-digestão com gorduras separadas na entrada da ETAR.

Neste capítulo, descrevem-se as condições experimentais aplicadas ao processo de digestão anaeróbia, assim como, os métodos e parâmetros de monitorização do processo, incluindo a produção de biogás, utilizados nas quatro experiências realizadas.

2.1 MONTAGEM E PREPARAÇÃO DOS REATORES

O processo de montagem e preparação do reator *batch*, bem como a aquisição de resultados, foi efetuado de acordo com o resumo descrito no Esquema 2.1.



Esquema 2.1 – Esquema sistemático da montagem, preparação e aquisição de resultados do reator *batch* utilizado neste estudo.

Os co-substratos foram recolhidos em frascos opacos e cheios até transbordar, fechados e armazenados à temperatura de 4°C até serem utilizados.

Nas experiências realizadas, foram utilizados substratos, tais como lamas de recirculação da ETAR, inóculo de biomassa de reator de digestão anaeróbia, fração líquida de chorume, efluente vinícola e gorduras de ETAR, de acordo com o descrito na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 - Experiências realizadas e substratos adicionados.

Amostra	Experiência 1			Experiência 2			Experiência 3			Experiência 4		
	Origem	Massa (g)	Fração mássica (%m/m)	Origem	Massa (g)	Fração mássica (%m/m)	Origem	Massa (g)	Fração mássica (%m/m)	Origem	Massa (g)	Fração mássica (%m/m)
Lamas de corrente de recirculação (LCR)	LEA	1091.98	21.66	LEA	1794.39	36.07	LVC	1815.19	30.01	LVC	1852.31	37.02
Inóculo	IEA	1924.06	38.20	IEA	1363.32	27.40	IVC	1271.06	21.01	IVC	1300.44	25.98
Fração líquida de chorume	CPL	1009.8	20.03	CPL	1816.38	36.51	CPL	1815.10	30.01	CPL	1850.54	36.98
Efluente vinícola	EPB	1002.09	19.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gorduras	-	-	-	-	-	-	GPL	1147.37	18.96	-	-	-
Massa total inicial (g)	5036.84			4974.09			6048.38			5003.29		
Tempo de retenção (dias)	136			92			38			38		

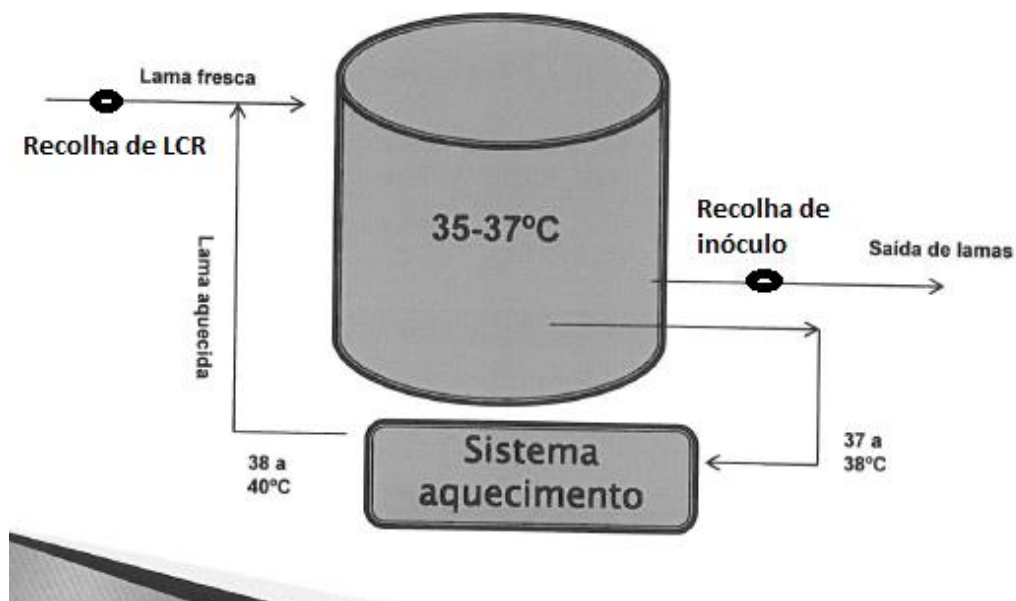


Figura 2.1 - Esquema representativo de um reator de produção de biogás na ETAR, com os pontos de recolha LCR e de inóculo [58].

Nas experiências 1 e 2, as lamas da corrente da recirculação (LCR) do tanque de arejamento, foram recolhidas de acordo com o esquema da Figura 2.1, na entrada de lamas do digester anaeróbio da ETAR do Ave, em Tougues, Vila do Conde e aqui designadas por LEA. Na experiência 3 e 4 as LCR do tanque de arejamento foram recolhidas num ponto equivalente, mas na ETAR da cidade de Viana do Castelo, aqui designadas por LVC.

O inóculo introduzido nas experiências 1 e 2 foi recolhido também na ETAR do Ave (IEA) à saída das lamas do digester (Figura 2.1) enquanto, que na experiência 3 utilizou-se um inóculo da ETAR da cidade de Viana de Castelo (IVC).

Em todas as experiências foi utilizada fração líquida de chorume bovino, proveniente da vacaria da Escola Profissional Agrícola de Ponte de Lima (EPAPL), recolhido na fossa de armazenamento de chorume, designado neste trabalho como CPL. A EPAPL tem um efetivo bovino de 120 animais.

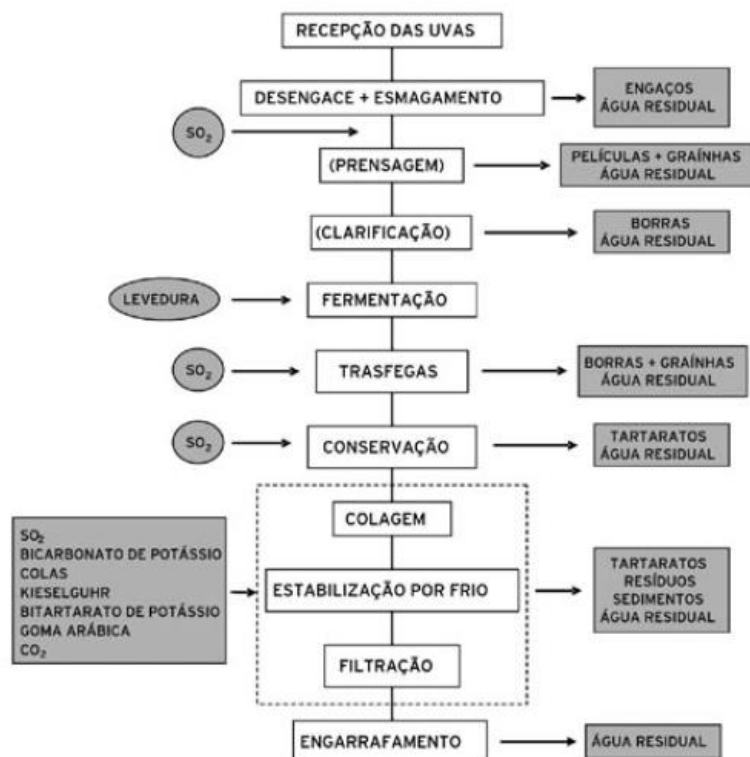


Figura 2.2 - Processo tecnológico adotado na adega cooperativa de Ponte da Barca e identificação do ponto de recolha de EV [59].

Estando esta região do Alto-Minho fortemente ligada à produção de vinho verde, e uma vez que a experiência 1 se realizou num período posterior à época das vindimas, utilizou-se efluente vinícola (EPV) da adega cooperativa de Ponte da Barca, a fim de

aproveitar o resíduo, estudando o impacto deste no processo de co-digestão anaeróbia. Este efluente sofreu um pré-tratamento para remoção de sólidos, que teve como objetivo eliminar partículas em suspensão, que se não forem removidos podem causar impactes negativos nos meios aquáticos, excedendo a resiliência dos ecossistemas e até mesmo nos equipamentos da ETAR. A amostra de efluente vinícola recolhida e designada neste trabalho como EPB, é uma mistura vinda dos vários pontos de saída de águas residuais, como se pode ver na Figura 2.2 [59].

Na experiência 3 foram introduzidas gorduras separadas à entrada da ETAR de Ponte de Lima (freguesia da Correlhã), aqui designadas como GPL. A separação das gorduras é efetuada por um desengordurador, semelhante ao ilustrado na Figura 2.3 [60].



Figura 2.3 - Desengordurador da ETAR da cidade de Viana do Castelo [60].

A utilização das gorduras como co-substrato foi proposta pela empresa Águas do Noroeste, porque a ETAR da cidade de Viana do Castelo tem um problema, sobre o qual a melhor solução para o destino final a dar a este tipo de resíduo.

Os co-substratos foram caracterizados individualmente nos seguintes parâmetros: sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos voláteis (SSV), sólidos dissolvidos voláteis (SDV), sólidos fixos totais (SFT) e carência química de oxigénio (CQO).

Em todas as experiências realizadas o reator foi termostaticado à temperatura de 35°C de modo a obter um equilíbrio térmico do sistema. Encontrando-se o sistema termostaticado, pesou-se a quantidade de substrato necessário para cada experiência, numa balança da marca DENVER INSTRUMENT com um erro de medida de 0.01 g e



simultaneamente também foram medidos os volumes de substrato, sendo imediatamente introduzidos no reator.

Por fim, efetuaram-se as ligações de controlo e aquisição de dados da agitação, temperatura, oxigénio dissolvido e pH. Os elétrodos de OD e pH foram sempre calibrados antes do início de cada experiência.

Após iniciada a experiência, no tempo inicial, 0 dias, foi retirada uma amostra da mistura de substratos do reator (licor misto), para caracterização físico-química nos parâmetros: sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos voláteis (SSV), sólidos dissolvidos voláteis (SDV), sólidos fixos totais (SFT), N-Kjeldahl, fósforo (P) e carência química de oxigénio (CQO). A determinação analítica dos parâmetros referidos, foi efetuada utilizando os métodos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW): SMEWW 2540-B, C, D, E, G (ST, SVT, SDT, SST, SDV, SSV), SMEWW 4500 Norg.-C (N-Kjeldahl), SMEWW 4500-P (B+E) (fósforo) e SMEWW 5220-D (CQO). A determinação de SFT, foi efetuada pelo cálculo da diferença entre ST e SVT. Também foi feita a determinação de metais pelo SMEWW 3010-J (preparação da amostra) e SMEWW 3111-B (espectrofotometria de absorção atómica, método chama ar acetileno) [61]. Apenas na experiência 3 foi feita a quantificação das gorduras, no início e no final da operação, através do método SMEWW 5520-B [61]. Ao longo do tempo de operação do reator, foram retiradas mais amostras para o mesmo efeito.

A experiência 1 decorreu durante 136 dias, a experiência 2, durante 92 dias e as experiências 3 e 4 decorreram durante 38 dias cada.

Na Tabela 2.2 encontram-se descritas todas as adições que foram feitas em cada reator, ao longo do tempo, nas experiências 1, 2 e 3. Na experiência 4 não ocorreram adições. Nas experiências 1 e 2 foram adicionados 10 mL de glicerol ao reator, aos 18, 84, e 122 dias, na experiência 1 e aos 58 e 72 dias na experiência 2. A adição deste substrato teve como objetivo verificar a viabilidade da digestão anaeróbia pela existência de bactérias, que utilizam este tipo de fermentação.

Nas duas primeiras experiências, foram adicionadas gorduras da ETAR de Ponte de Lima (GPL), 10 mL na experiência 1, aos 63 dias e 20 mL na experiência 2 aos 85 dias de operação. Na experiência 3, aos 20 dias de operação, foi realizada uma nova adição de lamas, inóculo e chorume bovino (600g), na mesma proporção que foi inserida no início da experiência, tendo como objetivo introduzir novo inóculo ativo. Aos 27 dias foi adicionado inóculo da ETAR do Ave (200g), uma vez que não ocorreu produção de biogás com a adição anterior, pretendia-se verificar a viabilidade do inóculo. Aos 30, 31 e



34 dias foi adicionado surfactante ao reator na experiência 3, porque não ocorreu novamente produção de biogás e suspeitou-se da inibição pelas gorduras.

Tabela 2.2 – Adições feitas nos reatores, ao longo do tempo, nas experiências 1, 2, 3 e 4.

Tempo (dias)	Experiência 1	Experiência 2	Experiência 3	Experiência 4
14	-	-	NaOH 9 mL	-
15	-	-	NaOH 44 mL	-
16	-	-	NaOH 13 mL	-
18	Glicerol 10 mL	-	-	-
20	-	-	LVC 222.75 g + IVC 156.04 g + CPL 222.40 g	-
27	-	-	IEA 200.56 g	-
30	-	-	Surfactante 3 g	-
31	-	-	Surfactante 2 g	-
34	-	-	Surfactante 3 g	-
58	-	Glicerol 10 mL	-	-
63	GPL 10 mL	-	-	-
72	-	Glicerol 10 mL	-	-
84	Glicerol 10 mL	-	-	-
85	-	GPL 20 mL	-	-
112	Glicerol 10 mL	-	-	-

2.2 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORIFICO SUPERIOR (PCS)

O calor libertado numa reação química pode ser determinado experimentalmente usando um calorímetro adiabático, sendo que, dessa forma, a reação realiza-se sem quaisquer reações colaterais e é suficientemente rápida, para que a troca de calor com o ambiente seja desprezável.

Neste trabalho, o calor de combustão das amostras de resíduo seco depois da fermentação, foi medido através de um calorímetro de bomba adiabática. No referido calorímetro, a reação de combustão ocorre num recipiente fechado sob volume contante (bomba) que fica imersa numa quantidade controlada de água e rodeada por uma blindagem adiabática que serve como isolador de transferência de calor. A agitação contínua da água garante que o calor é distribuído de uma forma uniforme no calorímetro. A bomba e a água do banho, que estão em contacto direto, constituem o calorímetro de bomba adiabática. O calor de combustão está diretamente relacionado com quantidades importantes, tais como a energia interna e entalpia da reação química.

O equipamento e material utilizado para a determinação do PCS foi um calorímetro da marca Parr 6772, uma prensa de *pellets* Parr, um fio metálico Parr e garrafa de oxigénio com grau de pureza de 99.9% (Figura 2.4). Utilizou-se ainda água desionizada para o banho do calorímetro.



Figura 2.4 – A: Prensa de pellets Parr; B: Conjunto do calorímetro Parr 6772.

Foram analisadas quatro amostras no calorímetro, obtidas a partir do resíduo seco do final das experiências 1, 2, 3 e 4 (resíduo seco pós-reator).

As amostras de resíduo seco são moídas num almofariz de agata e o pó resultante, de massa compreendida ente 0.8 e 1.2 g, é colocado numa prensa para fazer uma *pellet* e pesada novamente. Posteriormente a *pellet* é colocada com cuidado num cadinho com o auxílio de uma pinça. Em seguida mede-se cerca de 10 cm de fio metálico, ligando-o aos elétrodos.

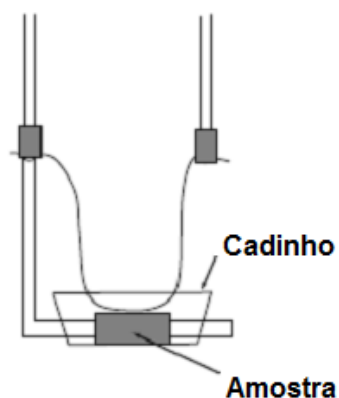


Figura 2.5 - Fixação do cabo de ignição nos elétrodos.



O cadinho juntamente com a amostra prensada (*pellet*) é colocado no suporte juntamente com o fio dobrado em forma de V, de modo a que quase fique em contacto com a superfície do *pellet* (separação de cerca de 1 mm) e que não toque na superfície do cadinho (Figura 2.5).

Cerca de 1 mL de água desionizada é pipetada para a bomba para absorver os óxidos de azoto (NO_x) e de enxofre (SO_2) formados a partir de azoto e enxofre presentes na amostra e na atmosfera dentro da bomba. Após esta preparação, o conjunto da cabeça desliza para dentro do cilindro da bomba, seguido pela abertura do parafuso na tampa, que permite que o ar seja expelido. A cabeça é empurrada para baixo, sendo depois a tampa bem fechada.

Depois desta operação, realiza-se a instalação da ligação de oxigénio, conectando a mangueira da botija de oxigénio ao pino do conjunto da cabeça da bomba. A válvula da botija é aberta para encher a bomba lentamente com oxigénio, observando-se no medidor a subida da pressão da bomba até atingir a pressão de enchimento desejada (30 atm). Quando a pressão é atingida, a válvula de controlo da botija é fechada. O enchimento da bomba não deve ser muito rápido, porque pode fazer explodir a amostra para fora do cadinho.

O balde é cheio com água até registar uma massa de 2.0 ± 0.5 g e é colocado corretamente na camisa, confirmando que está bem posicionado com os quatro pinos do seu interior. Cuidadosamente a bomba é carregada e colocada no balde, notando que esta pousa sobre a parte circular do fundo do balde e certificando que não existem vazamentos de oxigénio.

Os cabos de ignição são ligados à tomada do terminal na cabeça de bomba, evitando tocar com os dedos na água. O agitador foi ligado manualmente, dando a ordem para iniciar o processo de combustão.

Finalmente, é introduzido no ecrã táctil do equipamento a identificação da amostra e a massa do *pellet* (amostra). De cada amostra foram realizadas seis réplicas, exceto na experiência 1, em que foram feitas apenas cinco réplicas.

2.3 DESCRIÇÃO DO REATOR, CONTROLO DE PH E OD

O reator utilizado em todas as experiências foi um reator da marca B. Braun Biotech International, Biostat B® B10 (Figura 2.6-A), com um volume total de 13.0 L e 8.0 L de volume de trabalho. Este volume encontra-se marcado numa escala de 1.0 L até 8.0 L. O reator possui uma camisa que permite a circulação de água para controlo de

temperatura a partir de um termostatizador Thermomix®. Tem ainda a possibilidade de medir e controlar a agitação da mistura no reator, pH, temperatura, oxigénio dissolvido (OD), caudais de entrada de adição de reagentes e caudais de saída. A parte superior tem uma cobertura composta por 17 aberturas (Figura 2.6-B), sendo que as saídas número 2, 4, 5, 10 e 13 foram utilizadas para o sensor de temperatura, sensor de oxigénio, saída de biogás, entrada para adição pontual de inóculo e sensor de pH, respetivamente. O controlador associado a este reator, B. Braun Biotech International MFCS/win IFB RS-422 (Figura 2.6-C), permite controlar e adquirir dados ao longo do tempo. É possível controlar e adquirir dados sobre os seguintes parâmetros: agitação, temperatura, pH, oxigénio dissolvido (OD), caudais de alimentação, controlo de volume de trabalho e nível de formação de espuma no reator. O reator tem ainda associado um computador da marca Dell que utiliza o software MFCS/win, versão 1.1, para aquisição de dados e visualização gráfica dos mesmos (Figura 2.6-D).

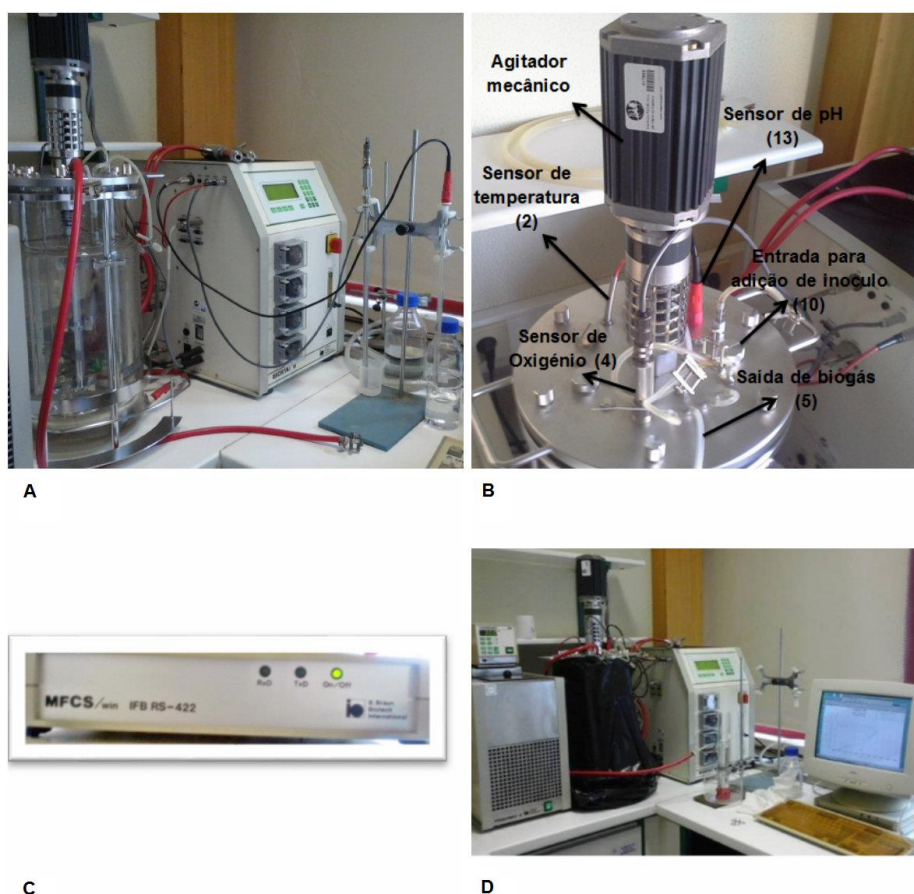


Figura 2.6 - A: Figura ilustrativa do reator e sensores de pH e OD; B: saídas utilizadas durante a elaboração deste trabalho experimental (Figura cedida por Imanuel Gonçalves) [25]; C: controlador do reator; D: sistema completo do reator e acessórios.

A calibração dos elétrodos de pH e OD seguiu o seguinte procedimento: o elétrodo de pH do reator é calibrado com dois padrões, o de pH 4 e o de pH 7 da marca Hanna instruments. O elétrodo de OD foi calibrado com uma atmosfera de azoto (pureza \geq 99.9%) para o valor 0% sat. OD e com uma atmosfera de oxigénio (pureza $>$ 99.5%) para o valor de 100% sat. de OD. Para esta calibração utilizaram-se balões de festa cheios com os gases (Figura 2.7). Para testar se o elétrodo estaria bem calibrado, este foi depois colocado no ar atmosférico do interior do laboratório onde decorrem as experiências, medindo um valor próximo dos 21% de O₂. Sempre que o valor medido depois da calibração não era próximo deste, a calibração era repetida até se obter a calibração correta.



Figura 2.7 - Calibração dos elétrodos de pH e OD.

2.4 CONTROLO DE TEMPERATURA

Para estudar a produção de biogás a partir da co-digestão de lamas de ETAR com outros resíduos orgânicos foram realizadas quatro experiências, todas elas com controlo de temperatura no reator. Todas as experiências foram realizadas mantendo o licor misto no reator a uma temperatura constante de 35°C que foi controlada por um termostizador Thermomix® da marca B. Braun Biotech International (Figura 2.8). Este equipamento mantém a circulação da água na camisa do reator a uma temperatura constante. A temperatura da sala de montagem experimental não foi sempre constante, em todas as experiências. Deste modo, esta foi registada com um termómetro da marca

B Terinber/ immersion 50 mm, da UMA.4.020 (20°C). Este parâmetro tem influência na determinação da massa de biogás, uma vez que este é medido através do volume de biogás no contabilizador que não está termostatizado.



**Figura 2.8 - Termostatizador
Thermomix®**

2.5 CONTABILIZADOR DE BIOGÁS

Nas experiências 1, 2 e 4 utilizou-se um contabilizador com barreira líquida de 160 cm³ de capacidade, para medir o volume de gás produzido. Usou-se também uma solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) acidificada com ácido sulfúrico (H₂SO₄) com pH 2, como líquido de enchimento do contador (Figura 2.9-A). Este contabilizador também foi utilizado em alguns períodos da experiência 3, de modo a poder ser feita a recolha de biogás para análise à sua composição.

Durante a maior parte do tempo na experiência 3, foi utilizado um outro contabilizador, do modelo tico 731 da marca HENGSTLER, cedido pela Escola Superior Agrária do IPVC. Este dispositivo possui um ecrã LCD de 8 dígitos, onde é lido o volume de biogás produzido. É alimentado com uma bateria de lítio com 7 anos de duração e tem uma entrada de contagem programável para um sinal de tensão ou contacto (Figura 2.9-B). O painel frontal do aparelho é aprovado pela IEC para a utilização em ambientes agressivos (IP65).

Ambos os contabilizadores (Figura 2.9), apenas permitem medir o volume de biogás produzido, pelo que a análise da sua composição foi determinada por meio de outros equipamentos.

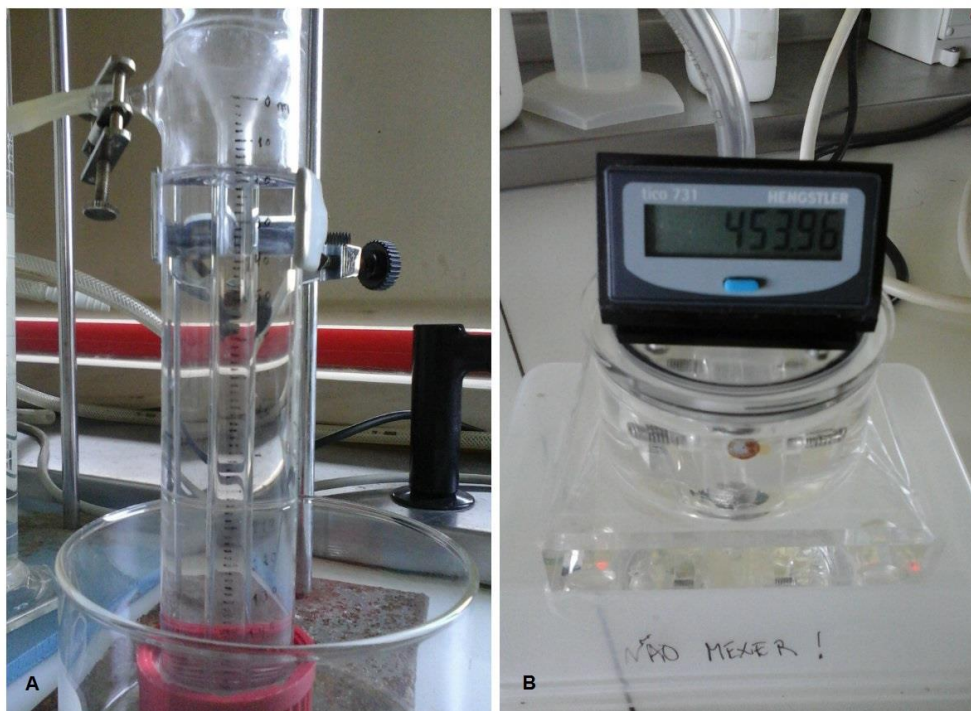


Figura 2.9 - A: Contabilizador de gás de 160 cm³; B: Contabilizador de gás tico 731 HENGSTLER.

2.6 IDENTIFICAÇÃO DE GASES

A identificação dos gases da mistura do biogás foi realizada através de dois equipamentos: um cromatógrafo de gás com detetor de massa (GC-MS) ou um analisador automático Geotech GA5000.

2.6.1 Cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS)

Para recolher o biogás para análise no GC-MS, foi utilizado o contabilizador indicado na Figura 2.9- A.

Na experiência 1, o biogás produzido foi analisado por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS). Este equipamento é composto por um cromatógrafo da marca Thermo Scientific™ Trace™ 1310, um detetor de massa da marca Thermo Scientific™ Trace™ ITQ 900 e um amostrador automático da marca Thermo Scientific™ Trace™ TriPlus RSH 263277 (Figura 2.10). Para a separação foi aplicada uma coluna da Supelco 24246, Carboxen® - 1010 PLOT capillary column, 30m x 0.32mm (L x I.D.), diâmetro de partícula 15 µm. No programa utilizado aplicou-se uma rampa de temperatura:

Temperatura inicial: 35°C;

Tempo com temperatura inicial: 7,5 min;

Rampa de temperatura: 10°C/min;

Temperatura final da rampa: 150°C;

Tempo com temperatura final da rampa: 30 min;

Gás de arraste: Hélio;

Caudal do gás arraste: 3.5 mL/min.



Figura 2.10 - Cromatografia de gás com detetor de massa thermo scientific TM trace™ 1310/ITQ 900.

Todas as amostras de biogás da experiência 1 foram recolhidas a partir do contabilizador de barreira líquida com uma metodologia, que se descreve a seguir.

Foi utilizado um vial específico da marca Thermo Scientific, Chromacol ThermoQuest 20 CV, com as dimensões de 22x75mm que corresponde a um volume de 20mL, adequado para aplicar no carrossel da amostragem por head-space do amostrador do GC-MS. Este vial de vidro e a respetiva tampa metálica magnética (“Comp Blue Mag Cap”) de cor azul da marca Chromacol ThermoQuest 20-MCBC-ST3, contém um septa de um compósito, 20 mm MAGN.COMPOSITE CAP, BLUE, SILIC./PTFE, que permite amostrar o gás no amostrador automático do GC-MS. Para preparar a amostragem do gás retido no contabilizador de barreira líquida, é colocado um *vial* de vidro e a respetiva tampa metálica com septa no interior de um saco plástico. Este saco tem impermeabilidade aos gases de acordo com as especificações técnicas do fornecedor CASFIL. É um saco da marca ROVAC®A, com permeabilidade pelo teste OTR (23 °C, 0% H.R.) com a norma DIN 53380 o valor de de 47.5 cm³/(m² d atm) e pelo teste WVTR (23 °C, 100% H.R.) com a norma ASTM F 1249, 1.91 g/(m²xd) para sacos de espessura 70 µm. No saco foi realizado um orifício e acrescentado um tubo de silicone, selado com cola quente silicone. Este tubo pode ser fechado ou aberto com uma mola, consoante as

necessidades para fazer vácuo ou introduzir gás (Figura 2.11-A). Este saco com o tubo/mola que contém o *vial* e a tampa é selado. Depois de selado faz-se vácuo no sistema (Figura 2.11-A) com a ajuda do equipamento de embalar a vácuo dos laboratórios de Processamento Alimentar da ESTG-IPVC. Este equipamento é da marca VacuMIT®, e tem a capacidade de extração de 21 m³/h. Só depois do vial e do saco estarem sob vácuo, é que é introduzido o gás no saco pelo tubo/mola até encher os mesmos e a rosca azul do vial é lacrada com um alicate da Scientific™ Trace™ C4020-100 (Figura 2.11-B) a partir do exterior sem abrir o saco. Finalmente, este é aberto para retirar o vial lacrado e analisar o gás com o GC-MS/Head Space.

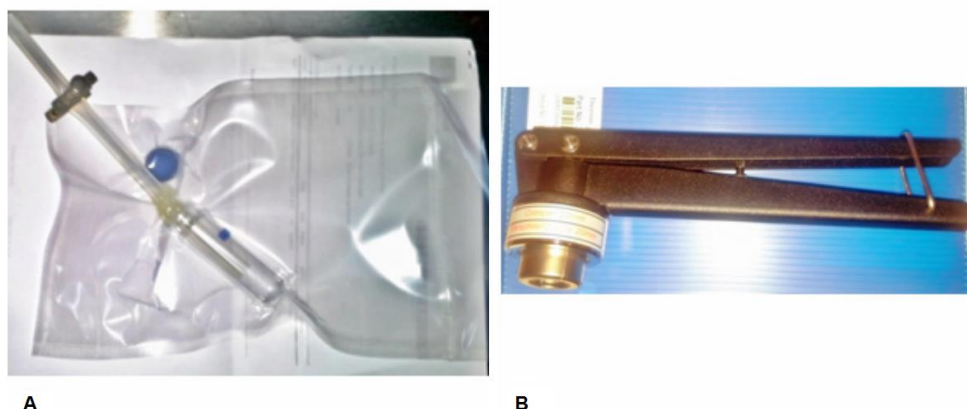


Figura 2.11 - A: Sistema de recolha de gás; B: Alicate da scientific TM Trace™ C4020-100 (Figuras cedidas por Imanuel Gonçalves) [25].

2.6.2 Analisador de gás Geotech GA5000

O Geotech GA5000 é um analisador de gases desenvolvido para analisar os componentes de biogás em aterros sanitários, capaz de determinar a composição do biogás em termos de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e oxigénio (O₂). A série 5000 de analisadores de gás pode ser usada para medição de gases em aterros sanitários e em outras fontes, é controlado por protocolos definidos pela legislação de governos na Europa e está em conformidade com as regras FCC (Federal Communications Commission). A MCERTS é o sistema de certificação de monitorização da agência do ambiente do Reino Unido, que fornece um quadro no qual as medições ambientais podem ser feitas em conformidade com os requisitos de qualidade da agência. O regime abrange uma gama de atividades de acompanhamento, amostragem e inspeção. O sistema de certificação MCERTS prevê a certificação dos produtos de acordo com os padrões de desempenho da agência ambiental, com base em normas ISO e normas nacionais.

O instrumento pode ser configurado para medir níveis baixos de vários gases, mas não é certificado para o uso em atmosferas explosivas de gases. O equipamento não deve ser usado numa atmosfera com concentração de oxigénio superior a 21%. Possui também sensores de deteção de gases, calibrados com gases padrão, que permitem a medição da percentagem de CH₄, CO₂ e O₂. O método de deteção de gás funciona na base de uma reação química com o gás alvo. Os três canais de gás padrão podem ser calibrados pelo utilizador, no entanto neste trabalho foi usada a calibração fornecida pelo fabricante.

Nas experiências 2, 3 e 4, foi usado o analisador de gás Geotech GA5000 para a análise da composição de biogás produzido. Ao longo do tempo de operação dos reatores, foram efetuadas diversas análises (Figura 2.12).



Figura 2.12 - Analisador de gás de aterro sanitário Geotech GA5000.

O procedimento para a utilização do analisador Geotech é o seguinte: depois de iniciar o analisador, edita-se o ID de tempo de purga para efetuar a análise. Em todas as experiências, medidas com este aparelho, foram usados tempos de purga de amostra entre os 5 e 10 segundos, sendo que os referidos tempos foram selecionados de acordo com o volume de amostra existente no contabilizador. Quanto maior o volume de amostra, maior pode ser o tempo de purga. Foi ainda necessário colocar os transdutores a zero, para remover algum resíduo que estivesse presente nas tubagens do equipamento. Leituras estáveis no zero são importantes e são requeridas para dar precisão à análise. De seguida, o tubo transparente foi conectado entre a porta de amostragem do analisador e o contabilizador (Figura 2.9- A) do reator, e o tubo amarelo no ponto de exaustão do equipamento. A saída do tubo amarelo deve ser colocada num local ventilado e deve estar a uma distância segura do ponto de amostragem, para



assegurar que não há recirculação do sistema. A medição de pressão do biogás, foi depois medida, em relação ao valor zero dos transdutores. Finalmente, depois de fixar a pressão, deu-se ordem ao aparelho para fazer a leitura de gases. Todas as análises foram memorizadas pelo dispositivo. A Figura 2.13 ilustra como são visualizados os valores da análise.

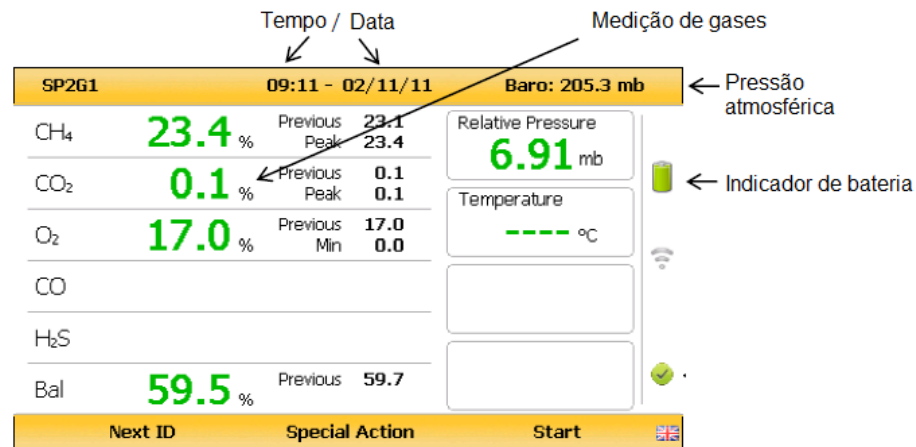


Figura 2.13 - Figura ilustrativa da leitura de gases no Geotech GA5000 (figura adaptada do manual de operação)[62].

Nas experiências realizadas, não foram medidos valores de CO nem de H₂S, pelo que para isso, seria necessário adquirir acessórios, os quais não fazem parte dos acessórios disponíveis. O parâmetro Bal corresponde ao valor residual de N₂ (azoto), ou seja, é igual ao balanço da %O₂ × 3.76, onde o balanço é igual a 100% - (%CH₄ + %CO₂ + %O₂) e 3.76 é o rácio de N₂ para O₂ no ar ambiente (79/21).

2.7 GLICEROL

Como já foi referido (Tabela 2.2, secção 2.1), nas experiências 1 e 2 foram feitas adições de glicerol, CH₂(OH)CH(OH)CH₂(OH), do fornecedor Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany com um grau de pureza de 87%, massa molar de 92.10 g/mol e uma massa volúmica de 1.23 kg/L. Foram feitas adições pontuais de 10 mL de glicerol. O glicerol foi recolhido com uma seringa e introduzido no reator através do ponto número 10 do reator, entada para adição pontual de inóculo (conforme o que está descrito na secção 2.3).

2.8 SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Durante a experiência 3 foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) de modo a garantir um pH próximo do valor recomendado na bibliografia. Foram utilizadas duas concentrações diferentes de NaOH, encontrando-se ambas já preparadas nos laboratórios de química do IPVC.

Primeiramente foram adicionados ao reator 9 mL de solução de NaOH de concentração 6 Molar. Não tendo esta solução causado grande alteração de pH, decidiu-se utilizar uma solução de concentração 10 Molar. Deste modo, foram feitas adições de 12 mL+ 22 mL+ 6 mL+ 4mL+ 8mL+ 5mL, chegando assim a um valor de pH medido de 6.90, tendo como valor de partida o pH de 5.34 (dia 14).

2.9 SOLUÇÃO DE SURFACTANTE DE SODIUM DODECYL SULFATE

O surfactante de *sodium dodecyl sulfate*, $C_{12}H_{25}NaO_4S$, é da marca Fluka BioChemika e foi fornecido pela Suíça.

Um surfactante é composto por moléculas de alto peso molecular. Cada uma das suas extremidades apresenta um lado polar (hidrofólio) e outro apolar (hidrofóbico). Estas possuem propriedades cognitivas diferentes, ou seja, enquanto uma possui afinidade pela água (polar) e a outra possui afinidade com gorduras e outras substâncias não solúveis (apolares). A interação entre elas resulta numa estrutura conhecida como *micela* que remove a sujidade e a aderência das gorduras num meio (Figura 2.14).

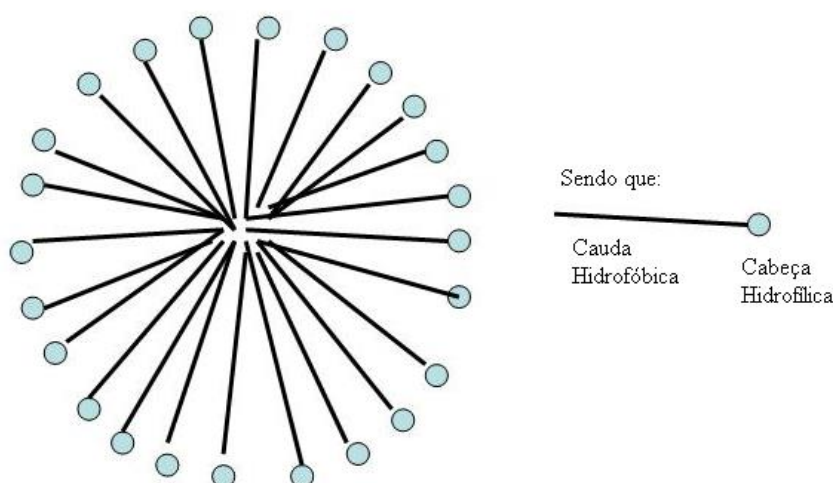


Figura 2.14 - Figura ilustrativa da estrutura de uma micela [63].



Foram feitas três adições de surfactante de *sodium dodecyl sulfate*. Para a primeira e terceira adições, foi pesada, numa balança analítica da marca Sartorius BP 2215, com um erro de medida de 0.1 mg, uma massa de 3 g de surfactante, sendo depois dissolvida em 20 mL de água destilada aquecida a 100°C. Na segunda adição repetiu-se o mesmo procedimento, mas apenas foi pesada uma massa de 2 g de surfactante dissolvida em 30 mL de água quente destilada.

O surfactante dissolvido foi recolhido de um gobelé com uma seringa e adicionado ao reator pela entrada de adição de inóculo.



3 INDICADORES PARA A AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS

3.1 TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICO (TRH)

O tempo de retenção hidráulico (TRH) pode ser definido como o tempo médio que um dado volume de substrato permanece no digestor, podendo ser calculado segundo a Equação 3.1.

$$TRH = \frac{V}{Q} = \frac{V \text{ útil (mL)}}{V \text{ líquido clarificado (mL)}} \cdot \text{tempo de retenção (dia)}$$

Equação 3.1 - Tempo de retenção hidráulico.

Em que:

- *V útil* representa o volume de carga inicial no reator;
- *V líquido clarificado* diz respeito ao volume de líquido clarificado no final de operação do sistema;
- *Tempo de retenção* corresponde ao tempo de operação do reator.

3.2 CARGA ORGÂNICA ESPECÍFICA APLICADA

A carga orgânica aplicada à biomassa por dia é expressa em g CQO. g SSV⁻¹dia⁻¹ e é calculada segundo a Equação 3.2.

$$\text{Carga orgânica específica aplicada (Bx)} = \frac{[CQO \text{ total}] \left(\frac{g}{L}\right)}{[SSV] \left(\frac{g}{L}\right) \cdot TRH \text{ (dia)}}$$

Equação 3.2 - Carga orgânica específica aplicada.

O parâmetro CQO (carência química de oxigénio) mede a concentração de matéria orgânica oxidada. No entanto, na medição deste valor podem haver interferências devido à presença substâncias inorgânicas susceptíveis de serem oxidadas (sulfuretos, sulfitos, iodetos, entre outros). A sua medição é muito usada no setor de resíduos sólidos, em especial nas lamas.

O parâmetro SSV (sólidos suspensos voláteis), corresponde à fração mássica de SST (sólidos suspensos totais), que é transformada após a calcinação na mufula a 550°C. Para os lodos biológicos, a concentração de SSV relaciona-se com a quantidade de matéria orgânica presente na amostra.



3.3 PRODUÇÃO ESPECÍFICA DE BIOGÁS (SPB) OU RENDIMENTO DE BIOGÁS

A produção específica de biogás ou rendimento da produção de biogás (SPB) é definido como o volume de biogás produzido (m^3) por massa de substrato inserido no reator (kg). A SPB permite saber que quantidade de biogás é produzida por unidade de massa de substrato. O cálculo deste parâmetro foi calculado segundo a Equação 3.3, para o período antes de ensaios preliminares e segundo a Equação 3.4 para o período depois de ensaios preliminares.

Antes de ensaios preliminares:

$$SPB = \frac{\text{Volume biogás produzido } t_j \text{ (L)}}{\text{massa de SVT inicial} - \text{massa de SVT } t_j \text{ (g)}}$$

Equação 3.3 – Produção específica de biogás antes de ensaios preliminares.

Depois de ensaios preliminares:

$$SPB = \frac{\text{Volume biogás produzido } t_j \text{ (L)}}{(\text{massa de SVT inicial} + \text{massa adicionada}) - \text{massa de SVT } t_j \text{ (g)}}$$

Equação 3.4 - Produção específica de biogás depois de ensaios preliminares.

Em que:

- O volume de biogás t_j corresponde ao volume de biogás produzido j dias após o tempo inicial de operação do reator;
- Massa de SVT inicial corresponde à massa de sólidos voláteis totais no tempo inicial (0 dias);
- Massa de SVT t_j é a massa de sólidos voláteis totais j dias após o tempo inicial de operação do reator.

3.4 VELOCIDADE DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS (BPR)

Este parâmetro dá indicação do volume de biogás que pode ser obtido a partir de um volume de reator ativo, num dia.

A velocidade de produção de biogás (BPR) é expressa em $L \cdot L^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ ($m^3 m^{-3} \text{dia}^{-1}$) e é calculada segundo a Equação 3.5.

$$\text{Velocidade prod. biogás (BPR)} = \frac{\text{Volume de biogás produzido por dia (L/dia)}}{\text{Volume reator (L)}}$$

Equação 3.5 – Velocidade de produção de biogás.



Em que:

- O volume de biogás produzido por dia corresponde ao volume de biogás contabilizado a cada dia de operação;
- O volume reator corresponde ao volume da mistura de co-substratos no reator.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante este trabalho foram realizadas quatro experiências, em reator *batch*, para estudar a produção de biogás a partir da co-digestão de resíduos. Foram utilizados como co-substrato, lamas de corrente de recirculação de ETAR, inóculo de lamas digeridos de ETAR, fração líquida de chorume bovino, efluente vinícola e gorduras de ETAR.

Tendo em conta o objetivo deste estudo, proposto pela empresa Águas do Noroeste, foram aplicadas gorduras da ETAR de Ponte de Lima no processo de digestão anaeróbia, como forma de resolução do problema de tratamento que a Estação tem com as mesmas.

Este estudo dividiu-se em dois ensaios que seguiram metodologias distintas com duas experiências em cada ensaio.

No primeiro ensaio, realizaram-se as experiências 1 e 2 para estudar os efeitos das características dos co-substratos, tais como lamas de ETAR, inóculo, chorume e efluente vinícola, na produção de biogás num processo de digestão anaeróbia. Ao longo deste estudo, foram feitas adições pontuais de outros substratos tais como glicerol e gorduras de ETAR, verificando os efeitos das mesmas. A experiência 1 decorreu durante 136 dias e a experiência 2 durante 92 dias.

No segundo ensaio realizaram-se as experiências 3 e 4, para testar o efeito da adição de gorduras aos restantes co-substratos, lamas, inóculo e chorume no processo de DA. A experiência 3 teve a aplicação direta das gorduras no tempo inicial. Na experiência 4, não foram adicionadas gorduras, e esta serviu como branco da experiência 3, e ambas as experiências decorreram durante 38 dias.

No processo de DA foram sempre registadas as condições de pH, temperatura e oxigénio em tempo real por meio do controlador MFCS (descrito na secção 2.4).

Todas as experiências foram monitorizadas de forma a recolher a mistura de gás produzido para quantificação e análise. Além da análise à composição de biogás, também foram efetuadas análises físico-químicas à composição da biomassa dentro do reator ao longo da co-digestão, para o estudo do processo de degradação da matéria orgânica.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

As amostras de substrato que foram utilizados ao longo deste estudo, foram caracterizadas quanto à sua composição através dos parâmetros sólidos e CQO. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.1 e os registos experimentais, cálculos intermédios e fórmulas de cálculo no Anexo 1.

Tabela 4.1 - Caracterização dos substratos utilizados nas quatro experiências.

Amostra	ST (g/L)	SVT (g/L)	SFT (g/L)	SVT/ST (%)	SST (g/L)	SSV (g/L)	SDT (g/L)	SDV (g/L)	SDV/ST (%)	CQO dissolvida (mg O ₂ /L)	CQO total (mg O ₂ /L)	
Exp.1	LEA	7.73	5.88	1.85	76.04	5.99	5.27	1.78	0.82	10.61	-	-
	IEA	12.15	7.61	4.54	62.63	9.68	7.19	2.47	0.42	3.45	-	-
	CPL	16.46	12.28	4.19	74.57	13.90	10.92	2.15	0.84	5.10	-	-
	EPB	1.92	0.94	0.98	48.96	0.09	0.06	1.83	0.88	45.84	-	-
Exp.2	LEA	26.30	21.78	4.53	82.79	23.61	20.68	2.76	1.42	5.40	5062.50	56093.75
	IEA	15.45	11.55	3.90	74.75	13.76	10.61	1.03	0.31	2.01	385.31	27343.75
	CPL	37.70	29.85	7.85	79.17	31.77	26.72	5.19	3.03	8.04	9684.38	159375.00
Exp.3	LVC	21.65	13.54	8.11	62.54	18.12	13.33	4.53	0.85	3.93	1417.19	25937.50
	IVC	20.48	12.98	7.50	63.39	14.58	10.51	4.59	1.02	4.98	23093.75	20062.50
	CPL	41.57	28.97	12.60	69.69	31.95	25.65	7.69	3.51	8.44	11343.75	100625.00
	GPL	267.81	234.71	33.10	87.64	-	-	-	-	-	36129.00	150763.00
Exp.4	LVC	55.11	34.74	20.37	63.04	36.12	30.26	15.58	2.78	5.04	2096.88	74687.50
	IVC	7.41	3.28	4.13	44.26	3.49	2.83	4.96	0.99	13.36	665.63	9062.50
	CPL	24.21	16.52	7.69	77.89	15.75	13.03	5.70	2.88	11.90	9343.75	33906.25

Nos digestores de produção de biogás por DA, normalmente é aplicada uma carga onde o valor de ST varia entre 3 a 5% (m/v) [64]. Os valores de ST dos substratos individuais aplicados neste estudo variam de 0.19 a 26.8% (m/v) (Tabela 4.1). No entanto, a carga do reator tem sempre uma mistura de substratos, o que favorece o equilíbrio nos valores de sólidos. Esta é uma vantagem da utilização de co-substratos que podem ter valores de sólidos ou muito elevados ou muito baixos, sendo que na mistura final apresenta uma concentração de sólidos dentro dos valores normais (3-5%).

A razão SVT/ST em percentagem representa a matéria orgânica disponível no substrato. Esta razão deve ter uma correlação positiva com o parâmetro CQO. Na Tabela 4.1 observa-se que o valor mais elevado desta razão encontra-se no co-substrato gordura (GPL), 87.64%, e o mais baixo no inóculo da ETAR de Viana do Castelo (IVC), 44.26%. Estes resultados estão de acordo com os valores de CQO total e CQO dissolvido dos mesmos co-substratos, uma vez que a gordura tem 150763 mg O₂/L e 36129 mg O₂/L, respetivamente, e o inóculo tem, 9062.50 mg O₂/L e 665.63 mg O₂/L,



respetivamente. Estes resultados correspondem aos valores mais elevado e mais baixo de CQO de todos os substratos utilizados nos ensaios. Seria de esperar uma menor quantidade de matéria orgânica no inóculo, uma vez que este é obtido após a digestão da lama no reator.

Na Tabela 4.1 observa-se para todos os substratos, exceto para o efluente vinícola de Ponte da Barca (EPB), que a maioria dos sólidos voláteis se encontram na fração suspensa e não na fração dissolvida. Esta característica dos substratos é que define a necessidade do passo de hidrólise na digestão anaeróbia (secção 1.4.1). A matéria orgânica biodegradável não dissolvida tem que ser convertida em compostos solúveis, no passo da hidrólise.

Na Tabela 4.2, apresentam-se valores de referência da literatura da caracterização de sólidos e CQO de co-substratos semelhantes aos utilizados.

Tabela 4.2 – Valores de referência dos substratos semelhantes aos utilizados neste estudo.

Substrato	ST	SVT	SVT/ST (%)	CQO total	Literatura
Lamas de ETAR	3 – 5 %	-	75 -85	-	[64]
	4.29 % (m/v)	3.38 % (m/v)	79	66700 mg/L	[65]
	2.76 % (m/v)	1.51 % (m/v)	54.9	19940 mg/L	[66]
Inóculo	6.4 %	4.5 %	70.3	-	[67]
	2.3 % (m/v)	1.6 % (m/v)	70	20700 mg/L	[65]
	1.22%	0.79 %	64.75	-	[68]
Chorume	6 – 11 %	-	68 -85	-	[64]
	15.1 %	7.2 %	47.7	56000 mg/L	[69]
	9.4 % (m/m)	-	79 ± 2	907000 ± 245000 mg/kg	[70]
	6.26 % (m/v)	4.6 % (m/v)	73.5	103400 mg/L	[43]
Efluente vinícola	4 – 8 %	-	90 - 98	-	[64]
	-	-	81 – 86 % de SVT/SST ^{Nota 1}	9240 – 17900 mg/L	[59]
Gorduras	42.3 %	41.5 %	98.1	1652000 mg/L	[69]
	42.4 % (m/v)	-	96.5	1211000 mg/kg	[71]
	97.2 % (m/v)	-	100	439000 mg/L	[71]
	-	-	96.2	107061 mg/L	[71]
	15.5 % (m/v)	12.6 % (m/v)	81.3	253700 ± 3600 mg/L	[65]
Resíduos alimentares	25.87 % (m/v)	21.64 % (m/v)	83.62	121760 mg/L	[25]

Nota 1: 81 – 86% de SVT/SST.

Comparando os valores de sólidos e CQO dos substratos aplicados neste estudo com os valores da literatura, verifica-se que o co-substrato gordura apresenta o valor mais elevado de todos os restantes substratos aplicados neste estudo na razão SVT/ST, estando no entanto de acordo com os valores (Tabela 4.2). A maioria dos valores de referência da razão SVT/ST, para a gordura (Tabela 4.2) são ligeiramente mais elevados que os deste estudo, próximos dos 100%. Sendo o valor da gordura (GPL) usada na experiência 3 de aproximadamente 90 %. O CQO total das gorduras (GPL) usadas neste



estudo, apresenta um valor bem abaixo da média dos que são descritos pela literatura, 151 g/L e 107 – 439 g/L respetivamente. Isto pode dever-se ao facto desta conter uma percentagem de sólidos fixos superior aos valores das referências (SVT/ST de 88% conta 96 – 100% na literatura), mas pode também estar relacionado com o facto do tipo de gorduras usadas neste estudo não ser oxidável com o dicromato e por essa razão não é quantificável pelo teste de CQO.

Quanto ao inóculo (IEA ou IVC), o que apresenta o valor da razão SVT/ST fora dos valores descritos na literatura é o valor de 44.26%, na experiência 4. Nas experiências 1, 2 e 3, o inóculo utilizado apresenta valores de 62.63%, 74.75% e 63.39% na razão SVT/ST, respetivamente, estando próximos dos valores da literatura. O inóculo de Viana do Castelo (IVC) utilizado na experiência 3 é o que tem uma concentração de CQO total (23093 mg O₂/L) mais próxima do valor que é descrito pela literatura, 20700 mg O₂/L.

Verifica-se também, que os valores referidos pela literatura para as lamas (LEA ou LVC) e para o chorume (CPL) estão de acordo com os valores dos substratos usados nas quatro experiências, no que diz respeito ao valor de SVT e CQO total. Em relação ao chorume (CPL), o parâmetro de SVT/ST, em todas as experiências, está dentro dos valores da literatura (74.57%, 79.17%, 69.69% e 77.89% para as experiências 1, 2, 3 e 4 respetivamente) e o valor de CQO total também está de acordo com os valores da Tabela 4.2, sendo que os valores de CQO total nas experiências 2, 3 e 4 são 9684.38 mg O₂/L, 11343.75 mg O₂/L e 9343.75 mg O₂/L, respetivamente.

O efluente vinícola (EPB) é o co-substrato que apresenta uma maior discrepância na razão SVT/ST, pois a literatura refere valores na ordem dos 80 – 98%, enquanto o valor do substrato usado neste estudo é de 48.96%.

4.2 PROCESSOS DE CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA (DA) À ESCALA LABORATORIAL

A co-digestão é um conceito baseado em digerir lamas de ETAR e outros substratos, como por exemplo e chorume animal, numa unidade de biogás com localização central na área de recolha. A localização da unidade de biogás visa reduzir custos, tempo e mão-de-obra para o transporte de biomassa para a unidade de biogás. Estas unidades de DA podem utilizar uma variedade de outros co-substratos adequados, por exemplo, resíduos biodegradáveis de agricultura, indústrias alimentares, resíduos domésticos orgânicos recolhidos separadamente, entre outros.



4.2.1 Influência dos co-substratos na produção de biogás com ensaios preliminares de adição de glicerol e de gordura.

Neste primeiro ensaio, as duas experiências realizadas em reator *batch*, experiência 1 e 2, foram caracterizadas através dos valores de sólidos, N-Kjeldahl, fósforo, CQO e biogás produzido, entre o tempo zero e o tempo final. Os valores da caracterização de sólidos apresentam-se na Tabela 4.3. Estes resultados dividem-se em antes e depois de ensaios preliminares (adição de glicerol e gordura). Na experiência 1, o primeiro ensaio preliminar ocorreu no tempo 18 dias e na experiência 2, no tempo 58 dias.

Tabela 4.3 - Caracterização das experiências 1 e 2, através do parâmetro sólidos entre o tempo inicial e final.

	Tempo	ST (g/L)	SST (g/L)	SDT (g/L)	SVT (g/L)	SVT/ST (%)	SFT (g/L)	SSV (g/L)	SSF (g/L)	SDV (g/L)	SDF (g/L)	
Antes dos ensaios preliminares												
Exp. 1	0	12.16	10.57	1.59	8.68	71.40	3.48	6.76	2.60	0.71	0.88	
	17	10.87	8.71	1.91	7.53	69.30	3.34	6.77	1.94	0.53	1.38	
	η% Remoção	10.62	17.60	-	13.23	-	-	7.27	-	25.35	-	
	Tempo 18 dias - início dos ensaios preliminares com adições de glicerol e gorduras											
	119	9.70	7.68	1.72	6.28	64.70	3.42	5.75	1.93	0.51	1.21	
	η% Remoção	20.26	27.34	-	27.70	-	-	14.94	-	28.17	-	
Antes dos ensaios preliminares												
Exp. 2	1	27.47	24.38	3.00	22.09	80.40	5.38	19.31	5.07	1.59	1.41	
	14	23.41	20.12	3.29	18.02	76.96	5.39	16.08	4.04	1.95	1.34	
	η% Remoção	14.77	17.47	-	18.42	-	-	16.73	-	-	-	
	22	22.44	19.94	2.78	17.31	77.14	5.13	15.85	4.09	1.50	1.28	
	η% Remoção	18.31	18.21	7.33	21.64	-	-	17.92	-	5.66	-	
	51	19.44	17.59	2.18	14.41	74.13	4.69	13.67	3.92	1.08	1.10	
	η% Remoção	29.23	27.85	27.33	34.77	-	-	29.21	-	32.08	-	
Tempo 58 dias – início dos ensaios preliminares com adições de glicerol e gorduras												
	87	18.41	15.13	2.49	13.25	72.00	5.15	11.59	3.54	1.04	1.45	
	η% Remoção	32.99	37.94	17.00	39.99	-	-	39.98	-	34.59	-	
ETAR [58]	Inicial	40.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Final	37.00	-	-	-	45.00	-	-	-	-	-	
	η% Remoção	7.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
[65]	Inicial	42.90	-	-	33.8	78.79	-	-	-	-	-	
	Final	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	η% Remoção	24.10	-	-	39.1	-	-	-	-	-	-	
[72]	Inicial	27.65	-	-	15.18	54.9	-	-	-	-	-	
	Final	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Na experiência 1 o reator *batch* de oito litros de volume de trabalho, foi carregado com 5036.84 g de mistura de substratos (secção 2.1), correspondente a uma concentração de 12.16 g de sólidos totais e 8.68 g de sólidos voláteis totais por litro de mistura no reator (Tabela 4.3). Comparando com a experiência 2, esta última foi processada com uma carga semelhante (4974.09 g), no entanto com concentrações de sólidos superior, 27.47 g/L em sólidos totais 22.09 g/L de sólidos voláteis totais (Tabela 4.3), que corresponde a mais do dobro da concentração do primeiro reator. Como se pode observar na Figura 4.1 e na Figura 4.2, esta diferença nas concentrações deve-se principalmente ao facto da experiência 2 não conter efluente vinícola (EPB), que tem a concentração de sólidos totais mais baixa. Por outro lado, a lama de ETAR da primeira experiência contém uma concentração em sólidos aproximadamente três vezes inferior à lama de ETAR da segunda experiência (Tabela 4.1). Apesar da origem dos substratos ser a mesma, estes foram recolhidos em períodos diferentes. A carga alimentada no reator da ETAR da cidade de Viana do Castelo, trabalha com uma concentração de sólidos totais de 4% (m/v), enquanto que nas experiências laboratoriais utilizou-se uma concentração de 1.2% (m/v) e 2.7% (m/v) nas experiências 1 e 2, respetivamente. Comparando estes valores, observa-se que a experiência 1 tem uma massa de resíduo seco muito inferior, enquanto a experiência 2 trabalha com um valor mais aproximado do da ETAR [58].

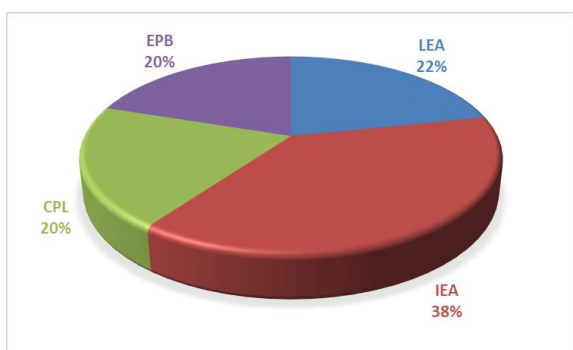


Figura 4.1 - Proporções de co-substratos utilizados na experiência 1.

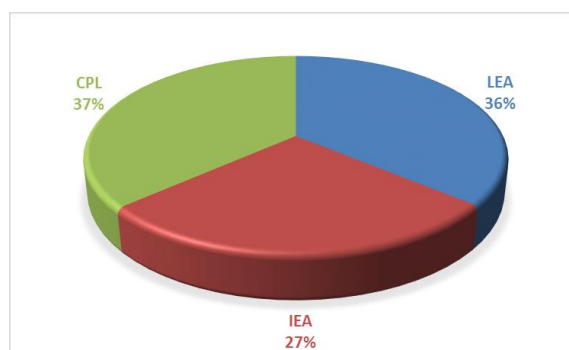


Figura 4.2 - Proporções de co-substratos utilizados na experiência 2.

Eficiência da DA na degradação dos substratos antes de ensaios preliminares

Tendo em conta os diferentes tipos de substratos e as diferenças nas respetivas concentrações aplicadas nas experiências 1 e 2, considerando os resultados apresentados na Tabela 4.3 e na Tabela 4.4 antes dos ensaios preliminares, observa-se na Tabela 4.3 que a taxa de remoção dos ST, SVT, SSV e SDV são sempre superiores



na experiência 2 (tempos 14, 22 ou 51 dias) em relação à experiência 1 (tempo de 17 dias). Por exemplo, a taxa de remoção dos SVT é de 13.23% e 34.77% (m/v), respetivamente para a experiência 1 e experiência 2, nos tempos 17 e 51 dias. A taxa de remoção de SVT entre os 14 e 22 dias, na experiência 2, varia entre 18.42% e 21.64% (m/v), respetivamente, sendo estes valores superiores ao verificado na experiência 1 aos 17 dias.

Tabela 4.4 – Caracterização das experiências 1 e 2, através dos parâmetros N-Kjeldahl, fósforo, CQO e volume total de biogás produzido.

	Tempo (dias)	N-Kjeldahl (g/L)	Fósforo (P) (g/L)	CQO dissolvida (mg O ₂ /L)	QO total (mg O ₂ /L)	Volume de biogás produzido (mL)
Antes de ensaios preliminares						
Exp.1	0	0.52	0.25	1487.50	59218.75	-
	17	-	-	431.25	14140.63	1579
	η% Remoção			71.01	76.12	
Tempo 18 dias – início de ensaios preliminares						
	119	0.35	0.19	1105.00	16187.50	6035
	η% Remoção	33.23	24.59	25.71	72.66	-
Antes de ensaios preliminares						
Exp.2	1	1.08	0.40	7362.50	76406.25	-
	14	-	-	5887.50	40859.38	-
	η% Remoção	-	-	20.03	46.52	-
	17	-	-	-	-	3694
	22	-	-	3662.50	40078.13	4906
	η% Remoção	-	-	50.25	47.55	-
	51	-	-	1534.38	33359.38	7673
η% Remoção	-	-	79.16	56.34	-	
Tempo 58 dias – Início de ensaios preliminares						
	87	0.64	0.29	1946.88	24921.88	11445
	η% Remoção	40.66	25.88	73.56	67.38	-
[65]	Inicial	-	-	1800.00	66700.00	-
	Final	-	-	-	-	-
	η% Remoção	-	-	-	36.00	-
[72]	Inicial	-	-	-	19940.00	-
	Final	-	-	-	-	-

A partir da Tabela 4.4 e considerando o valor de CQO dissolvido, verifica-se que a conversão de matéria orgânica dissolvida é maior na experiência 2 do que na experiência 1, antes dos ensaios preliminares. Assim, tanto estes resultados como os da taxa de remoção de sólidos, confirmam uma eficácia superior no reator da experiência 2. Estes resultados estão de acordo com o valor de volume total de biogás produzido que também é superior na experiência 2 que na experiência 1, 3694 mL e 1579 mL aos 14 e 17 dias, respetivamente (Tabela 4.4).



Na ETAR de Viana do Castelo a remoção de SVT é de 45% (m/v) e a remoção de sólidos totais, em massa por volume, é de 7.5% (digestor alimentado com 4% (m/v) de MS e a concentração de saída do digestor com 3.7% (m/v)) [58].

Num estudo sobre a influência de inóculo de chorume bovino no desempenho de reatores anaeróbios para o tratamento de resíduos sólidos urbanos, obtiveram-se eficiências de remoção de SVT entre 31% e 54% [73]. Observando os resultados obtidos neste ensaio (Tabela 4.3), só as condições aplicadas na experiência 2 permitiram obter um resultado semelhante, 35%. Na experiência 1 foi obtido um valor de 13%, que parece estar relacionado com a baixa concentração em sólidos na carga do reator, e no efluente vinícola (EPB), ou em ambos simultaneamente. Assim, os valores de eficiências de remoção de sólidos obtidos à escala laboratorial estão relacionados com o tipo e as proporções de substrato, utilizadas em cada experiência. Tal como se pode observar na Figura 4.1, na primeira experiência foi utilizada uma proporção de 20% de efluente vinícola (EPB), caracterizada por uma baixa concentração de sólidos e a razão SVT/ST mais baixa (Tabela 4.1). Este valor teve influência na concentração de sólidos na mistura total de substratos, contribuindo para a existência de um menor teor de sólidos em relação à experiência 2. Tanto na experiência 1 como na 2, o inóculo possui uma concentração de sólidos, inferior aos restantes co-substratos. Na experiência 1 trabalhou-se com uma proporção de 38% de inóculo, enquanto na experiência 2 essa proporção foi de apenas 27% (Figura 1.1 e Figura 1.2). Assim, verifica-se que todos os co-substratos utilizados na experiência 1 são caracterizados por um teor de sólidos, inferior ao utilizado na experiência 2, que poderá ter tido influência nos valores de eficiência de remoção. Além deste fator, o efluente vinícola poderá ter inibido a eficiência de remoção de sólidos e conseqüentemente a produção de biogás. O efluente vinícola possui uma carga orgânica antimicrobiana e fitotóxica, que limita significativamente a ação dos microrganismos envolvidos no processo de biodegradação, retardando o processo de degradação [74]. Outro problema pode ser a presença de elevados níveis de compostos fenólicos, que afetam negativamente a biodegradação, pois inibem enzimas celulósicas e proteolíticas, bem como o crescimento de bactérias do rúmen de animais [75].

Uma vez que não foi possível determinar a composição de carbono dos substratos, através do parâmetro COT (carbono orgânico total) ou através da composição elementar, considera-se como aproximação para o valor de carbono o parâmetro SVT. O azoto Kjeldahl representa o azoto orgânico e amoniacal, considerando-se este por aproximação o valor de azoto total. Tendo em conta estes pressupostos e os valores recomendados na literatura para a razão C:N:P (Tabela 4.5), observa-se que nas



experiências 1 e 2, foi utilizada uma mistura de substratos com concentração de fósforo (P) superior à recomendada pela literatura [35], mais na experiência 1 do que na 2. Este fator pode também ter limitado a taxa de remoção de sólidos na primeira experiência.

Tabela 4.5 - Comparação entre a razão C:N:P obtida na experiência 1 e 2, no tempo inicial, e o valor descrito na literatura.

	Carbono (C)	Azoto (N)	Fósforo (P)
Razão teórica C:N:P [35]	200	5	1
Exp.1			
Valor obtido (g/L)	SVT = 8.68	0.52	0.25
Valor ideal (g/L)		0.22	0.04
Exp.2			
Valor obtido (g/L)	SVT = 22.09	1.08	0.40
Valor ideal (g/L)		0.55	0.11
Razão teórica CQOt:N:P [76]	100	2	0.28
	100	2.5	0.10
Exp.1			
Valor obtido (g/L)	CQOt = 59.22	0.52	0.25
Valor ideal (g/L)		1.18 - 1.48	0.06 - 0.17
Exp.2			
Valor obtido (g/L)	CQOt = 76.41	1.08	0.40
Valor ideal (g/L)		1.53 - 1.91	0.08 - 0.21
Razão teórica N/ST e P/ST [77]		Min: 2.70% ≥ N/ST ≤ 4.00%	Min: 0.55% ≥ P/ST ≤ 1.72%
		Máx: 5.20% ≥ N/ST ≤ 9.60%	Máx: 0.84% ≥ P/ST ≤ 2.00%
Exp. 1 (valor obtido)	ST = 12.16 g/L	4.27%	2.05%
Exp. 2 (valor obtido)	ST = 27.47 g/L	3.93%	1.45%

Nota: O valor ideal é calculado com base nos valores indicados pela literatura.

Comparando a razão de N:ST e P:ST obtidas nas duas experiências com os valores da mesma razão referidos pela literatura, conclui-se que os valores obtidos encontram-se na mesma gamas de valores que os descritos, para a experiência 2 mas ligeiramente acima na experiência 1, no que diz respeito ao fósforo [77].

Analisando os valores das razões CQO:N e CQO:P dos valores referidos na literatura com os valores obtidos é possível observar que na experiência 1 se trabalhou com uma deficiência na concentração de azoto (N), ou seja 0.52 g/L, devendo ser 1.18 – 1.48 g/L, e com um excesso de fósforo (P), isto é 0.25 g/L, devendo ser 0.06 – 1.17 g/L. Na experiência 2 trabalhou-se também com uma deficiência na concentração de azoto (N), 1.08 g/L, devendo ser 1.53 – 1.91 g/L, e com uma concentração de fósforo (P) em excesso (0.40 g/L, devendo ser 0.08 – 0.21 g/L) [76].

Para além da análise ao N-Kjeldahl e ao fósforo, foi ainda analisada a presença de outros nutrientes, entre eles o potássio (K), o cálcio (Ca), o magnésio (Mg) e o ferro (Fe). Os resultados obtidos de concentração de nutrientes em ambas as experiências estão descritos na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6 - Concentrações de nutrientes nas experiências 1 e 2.**

	Experiência	Tempo	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/kg) ¹
Potássio (K)	Exp. 1	Inicial	352.91	29022.13
	Exp. 2	Inicial	607.63	22119.89
Cálcio (Ca)	Exp. 1	Inicial	277.79	22844.57
	Exp. 2	Inicial	618.53	22516.44
Magnésio (Mg)	Exp. 1	Inicial	99.66	8195.63
	Exp. 2	Inicial	186.49	6788.77
Ferro (Fe)	Exp. 1	Inicial	45.28	3723.55
	Exp. 2	Inicial	77.40	2817.69

¹ Concentração apresentada em mg/kg de resíduo seco.

Tabela 4.7 - Concentrações de nutrientes referidas pela literatura.

	Concentrações usuais	Concentração ótima	Inibição moderada	Inibição	Literatura
Potássio (K)	10000 mg/kg	-	-	-	[35]
	-	200 - 400 mg/L	2500 - 4500 mg/L	>12000 mg/L	[64]
	2100 mg/kg	-	-	-	[68]
	2075 ± 7 mg/L	-	-	-	[78]
	799 mg/L	-	-	-	[79]
Cálcio (Ca)	690 ± 61 mg/L	-	-	-	[80]
	4000 mg/kg	-	-	-	[35]
	-	100 - 200 mg/L	2500 - 4500 mg/L	>8000 mg/L	[64]
	1767 mg/kg	-	-	-	[68]
	67.3 ± 4.4 mg/L	-	-	-	[78]
Magnésio (Mg)	194.0 mg/L	-	-	-	[79]
	340 mg/L	-	-	-	[80]
	3000 mg/kg	-	-	-	[35]
	-	75 - 150 mg/L	1000 - 1500 mg/L	>3000 mg/L	[64]
	1824 mg/kg	-	-	-	[68]
Ferro (Fe)	272.8 ± 18.7 mg/L	-	-	-	[78]
	84.0 mg/L	-	-	-	[79]
	1800 mg/kg	-	-	-	[35]
	442.4 mg/kg	-	-	-	[68]
	8.64 ± 0.25 mg/L	-	-	-	[78]
6.92 mg/L	-	-	-	[79]	

Nota: Os valores de concentração são apresentados em mg/L ou em mg/kg de resíduo seco.

Em relação ao potássio (K) e ao Cálcio (Ca), estes apresentam, nas duas experiências, valores idênticos, sendo a concentração de potássio mais baixa que a concentração de cálcio. Ou seja, na experiência 1, tem uma concentração de potássio de 352.9 mg/L e uma concentração de Cálcio de 277.79 mg/L e a experiência 2, tem uma concentração de potássio de 607.63 mg/L e uma concentração de cálcio de 618.53 mg/L. As concentrações de magnésio e ferro apresentam valores mais baixos em relação ao potássio e ao cálcio, sendo que a concentração de magnésio é de 99.66 mg/L na experiência 1 e 186.49 mg/L na experiência 2. A concentração de ferro é a que apresenta



o valor mais baixo em relação ao potássio, cálcio e magnésio, sendo a concentração de ferro de 45.28 mg/L e 77.40 mg/L, nas experiências 1 e 2, respetivamente (Tabela 4.6).

Na Tabela 4.7 apresentam-se os valores, indicados pela literatura, de concentração de nutrientes, em substratos semelhantes aos estudados neste trabalho. Aqui são indicadas as concentrações de nutrientes identificadas noutros estudos, bem como as concentrações, a partir das quais se começa a notar inibição do processo de DA.

Comparando os valores de concentração de nutrientes, descritos na Tabela 4.6, com os valores referidos pela literatura (Tabela 4.7), verifica-se que os valores determinados experimentalmente neste estudo apresentam alguma discrepância em relação a algumas referências da literatura. No entanto a literatura apresenta valores de concentração, tais como 10000 mg/kg e 799 mg/L para o potássio, 340 mg/L para o Cálcio, 272.8 mg/L 84 mg/L para o magnésio e 1800 mg/kg para o ferro, cujos valores obtidos em ambas as experiências se aproximam dos valores mencionados. Tendo em conta que as concentrações ótimas no processo de DA são 200 – 400 mg/L, 100 – 200 mg/L e 75 – 150 mg/L para o potássio, cálcio e Magnésio respetivamente, pode-se verificar que na experiência 1, as concentrações de nutrientes esteve dentro do intervalo de concentração ótima. Na experiência 2 as concentrações destes nutrientes mantiveram-se um pouco acima do que é referido na literatura [64]. Contudo, mesmo essas concentrações sendo mais elevadas, ainda se encontram bem abaixo dos valores de inibição. Quanto ao ferro (Fe), pode-se observar uma maior concentração deste na experiência 2. Em ambas as experiências as concentrações de ferro são superiores aos valores referidos pela literatura.

Avaliação da presença de metais pesados no processo de DA

Tendo em conta que a presença de metais pesados pode ser prejudicial para o desempenho de processo de formação de biogás, e tendo em atenção que depois do processo de digestão anaeróbia de lamas, estas podem ser destinadas à agricultura, sendo usadas como substrato agrícola, foram determinadas também as concentrações de metais pesados. Os metais estudados foram o cádmio (Cd), o crómio (Cr) e o chumbo (Pb). Os valores de concentração para os metais pesados, obtidos experimentalmente nas duas experiências estão apresentados na Tabela 4.8.

Analisando os resultados obtidos experimentalmente para a determinação de metais pesados, pode-se observar que nos substratos analisados em ambas as experiências, o cádmio é o que apresenta um valor de concentração mais baixo e o Chumbo um valor de concentração mais elevado. Verifica-se também que a



concentração de metais pesados é sempre ligeiramente superior na experiência 2, ou seja, o cádmio apresenta valores compreendidos entre 0.03 mg/L e 0.02 mg/L na primeira experiência e entre 0.05 mg/L e 0.03 mg/L na segunda experiência. Os valores de concentração do crómio variam entre 0.20 mg/L e 0.19 mg/L na experiência 1 e entre 0.35 mg/L e 0.30 mg/L na experiência 2. Em relação à concentração de Chumbo os valores estão entre 0.34 mg/L e 0.29 mg/L na primeira experiência e entre 0.78 mg/L e 0.45 mg/L na segunda experiência.

Tabela 4.8 - Concentrações de metais pesados nas experiências 1 e 2.

	Experiência	Tempo	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/Kg) ¹
Cádmio (Cd)	Exp. 1	Inicial	0.03	2.17
		Final	0.02	2.29
	Exp. 2	Inicial	0.05	1.64
		Final	0.03	1.85
Crómio (Cr)	Exp. 1	Inicial	0.20	16.69
		Final	0.19	19.19
	Exp. 2	Inicial	0.35	12.84
		Final	0.30	16.50
Chumbo (Pb)	Exp. 1	Inicial	0.34	27.72
		Final	0.29	29.88
	Exp. 2	Inicial	0.78	28.51
		Final	0.45	24.71

¹ Concentração apresentada em mg/kg de resíduo seco.

Na Tabela 4.9 estão descritos os valores de concentração de metais pesados, no que diz respeito à concentração dos mesmos em substratos semelhantes aos utilizados neste estudo, concentração de inibição e toxicidade para os microrganismos e valores de limite de concentração segundo o decreto de lei nº.118/2006.

Tabela 4.9 - Valores de concentração de metais pesados indicados pela literatura.

	Concentrações usuais	Inibição	Toxicidade para os microrganismos	Limite de concentração Dec. lei nº.118/2006	Literatura
Cádmio (Cd)	-	70 mg/L	600 mg/L	-	[64]
	6.8 mg/kg	170 mg/L	250 mg/L	-	[81]
	0.00 ± 0.00 mg/L	-	-	-	[78]
	-	-	-	20 mg/kg	[10]
Crómio (Cr)	-	110 - 130 mg/L	260 - 420 mg/L	-	[64]
	31.0 mg/kg	775 mg/L	1550 mg/L	-	[81]
	0.13 ± 0.02 mg/L	-	-	-	[78]
	-	-	-	1000 mg/kg	[10]
Chumbo (Pb)	-	340 mg/L	340 mg/L	-	[64]
	0.41 ± 0.06 mg/L	-	-	-	[78]
	0.138 mg/L	-	-	-	[79]
	-	-	-	750 mg/Kg	[10]

Nota: Os valores de concentração são apresentados em mg/L ou em mg/kg de resíduo seco.

Comparando os valores obtidos com a literatura, pode-se concluir que todos os valores de concentração, estão muito abaixo dos limites de inibição ou de toxicidade para os microrganismos, não representado assim uma ameaça no desempenho do processo de DA. Tendo em consideração as concentrações de cádmio, crómio e chumbo, de acordo com o decreto de lei nº.118/2006, as lamas excedentes das experiências 1 e 2, poderiam ser aplicadas na agricultura como co-substrato, pois apresentam valores de concentração muito abaixo dos valores limite.

Carga orgânica específica aplicada ao longo do tempo

Na Figura 4.3 está representada a carga orgânica específica aplicada ao longo do tempo, antes de serem realizados ensaios preliminares. Os valores apresentados foram calculados de acordo com a Equação 3.2, descrita na secção 3.2. Em ambas as experiências, apenas foi considerado o intervalo de tempo antes de adições preliminares, pois as adições preliminares podem provocar um desequilíbrio do sistema, interferindo nos valores carga orgânica específica aplicada ao reator no tempo inicial.

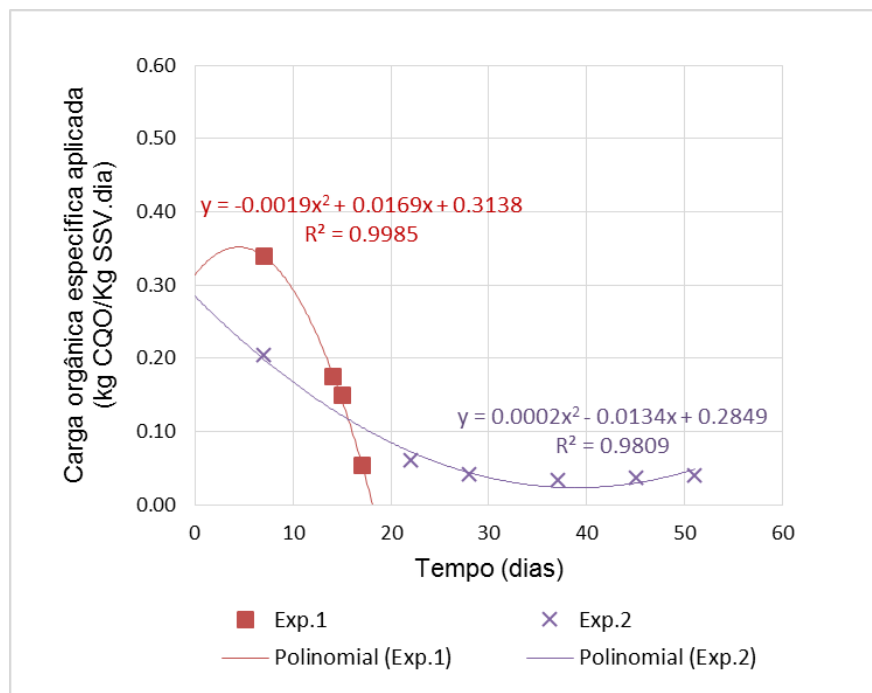


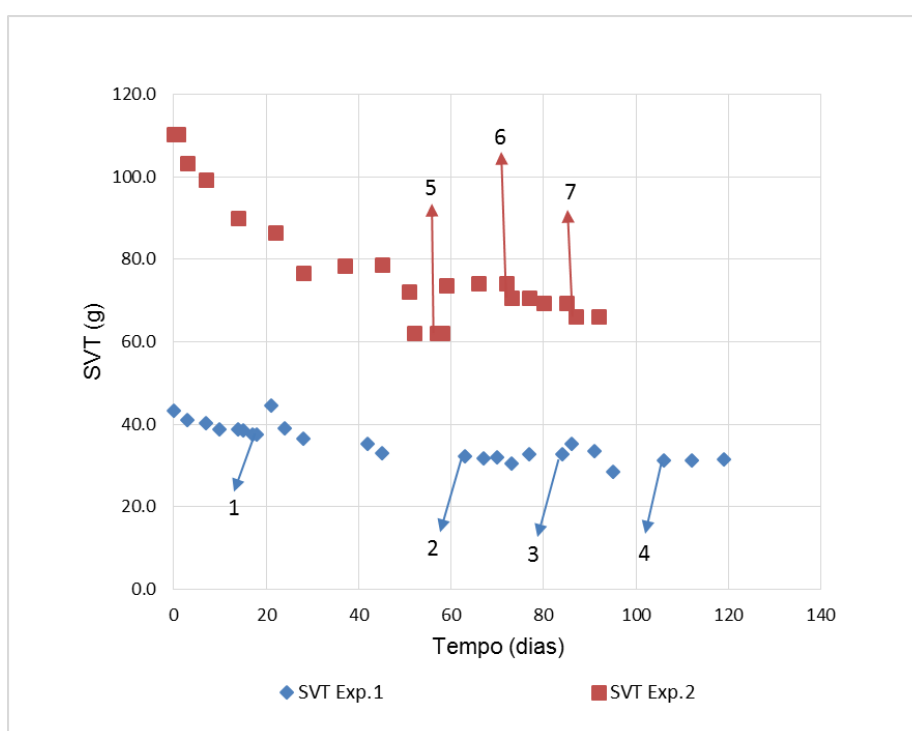
Figura 4.3 - Carga orgânica específica aplicada ao longo do tempo nas experiências 1 e 2.

Através da análise do gráfico da Figura 4.3, verifica-se que existe um consumo de matéria orgânica mais rápido na experiência 1 o que na experiência 2. Contudo se tivessem sido tirados mais pontos, estes resultados poderiam apresentar uma melhor precisão. Os valores obtidos de carga orgânica específica aplicada no tempo inicial, são os valores das ordenadas na origem das equações polinomiais das linhas de tendência

das experiências 1 e 2, 0.31 Kg CQO Kg SSV⁻¹.dia⁻¹ e 0.28 Kg CQO Kg SSV⁻¹.dia⁻¹, respetivamente. Estes valores estão na mesma ordem de grandeza que o valor descrito na literatura, 0.3 Kg CQO Kg SSV⁻¹.dia⁻¹, sendo que segundo a mesma fonte, o valor referido encontra-se ligeiramente abaixo do que o habitualmente relatado para a DA de esterco [82].

Avaliação do desempenho dos reatores de DA longo do tempo

As alterações de SVT nos reatores das experiências 1 e 2 durante todo o período de avaliação do sistema experimental é apresentado na Figura 4.4.



- 1 - Primeira adição do glicerol aos 18 dias na experiência 1;
- 2 - Adição de gordura (GPL) aos 63 dias na experiência 1;
- 3 - Segunda adição de glicerol aos 84 dias na experiência 1;
- 4 - Terceira adição de glicerol aos 112 dias na experiência 1;
- 5 - Primeira adição de glicerol aos 58 dias na experiência 2;
- 6 - Segunda adição de glicerol aos 72 dias na experiência 2;
- 7 - Adição de gordura (GPL) aos 85 dias na experiência 2.

Figura 4.4 - Redução de SVT nas experiências 1 e 2, ao longo do tempo.

Analisando as alterações na degradação de substrato (SVT) apresentado na Tabela 4.10, observa-se que a experiência 2 sofreu uma maior taxa de redução de SVT do que na experiência 1, 43.83% e 13.25%, respetivamente. A taxa de redução de SVT na primeira experiência estabilizou ao fim de 17 dias de operação, enquanto na segunda experiência estabilizou aos 51 dias de operação. Observa-se ainda na experiência 1 que após a adição do substrato glicerol foi possível baixar ainda mais a concentração de



sólidos, passando de uma taxa de remoção de 13.25% aos 17 dias, para uma taxa de remoção de 27.65% aos 119 dias, o que indicia que este substrato favorece a degradação dos restantes.

Tabela 4.10 - Variação da redução da massa de SVT nas experiências 1 e 2.

	Tempo (dias)	SVT (g)	Massa de SVT convertida (g)	Taxa Remoção de massa de SVT (%)
Antes dos ensaios preliminares				
Exp.1	0	43.40	-	-
	17	37.65	5.75	13.25
	Tempo 18 dias – Início dos ensaios preliminares			
	119	31.40	12.00	27.65
Antes dos ensaios preliminares				
Exp.2	1	110.43	-	-
	14	90.10	20.33	18.41
	22	76.90	33.53	30.36
	51	62.03	48.40	43.83
	Tempo 58 dias – início dos ensaios preliminares			
	87	66.27	44.16	39.98

Na Figura 4.5 e na Figura 4.6 são apresentadas para as experiências 1 e 2, a produção específica de biogás (SBP), volume de biogás por g de substrato em SVT e velocidade de produção de biogás (BPR), ao longo do tempo. Os valores obtidos não são rigorosos, pois durante o decorrer das duas experiências, houve perdas na contabilização de biogás, devido ao método. Foi utilizado um contabilizador de gás de barreira líquida, tal como descrito na secção 2.5, que revelou algumas limitações a contagem de volume de biogás. Neste equipamento foi utilizada uma solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) acidificada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) até pH 2. Possivelmente houve perda de gás por difusão através do líquido [25]. O biogás não só se dissolve nas soluções barreira como também tende a sair por difusão porque as pressões parciais do dióxido de carbono e de metano na atmosfera são mais baixas [83]. Para além disso, tendo o contabilizador um limite máximo de contagem de gás de apenas 160 cm³, houve numerosas perdas na contabilização do biogás no período da noite e aos fins-de-semana. Na experiência 1, houve mais facilidade no controlo da contabilização de biogás, pois produziram-se volumes mais baixos de gás ao longo do tempo. Na experiência 2 esta tarefa tornou-se mais complicada devido aos volumes mais elevados que foram produzidos ao longo do tempo, tendo-se registado mais perdas durante os períodos da noite e fins-de semana.

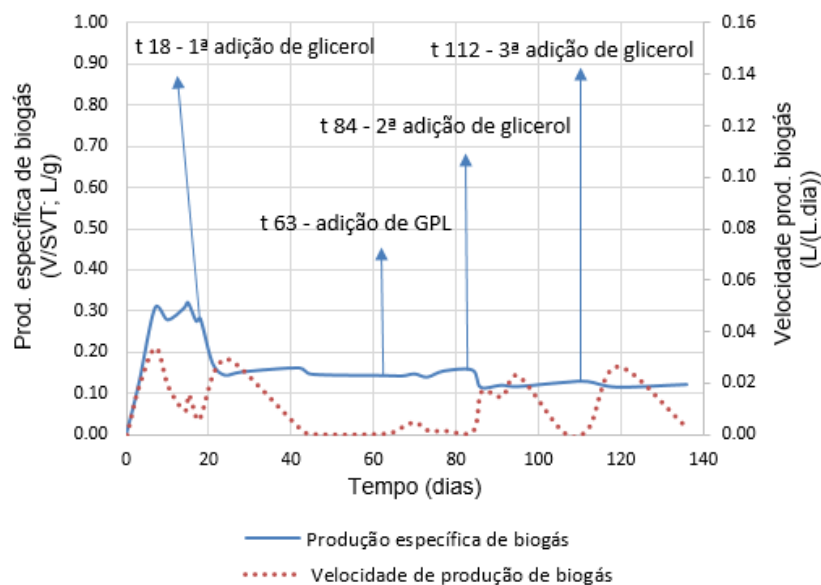


Figura 4.5 - Variação da produção específica de biogás e velocidade de produção de biogás na experiência 1.

Na experiência 1, antes de serem realizados ensaios preliminares, a produção específica de biogás atingiu o seu valor máximo de 0.32 L/g de SVT aos 15 dias de operação do reator. No momento em que se fez a primeira adição de glicerol, aos 18 dias de operação, a produção específica de biogás registava um valor de 0.28 L/g de SVT. À medida que foram sendo repetidos os ensaios preliminares, a produção específica de biogás foi sempre baixando, registando no final da operação um valor de 0.12 L/g de SVT. A velocidade de produção de biogás (BPR) atingiu o seu valor máximo de 0,034 L/(L.dia), aos 7 dias de operação. Esse parâmetro voltou a registar novos picos, depois de cada adição feita ao reator, tendo sido registados valores de 0.030, 0.005, 0.023 e 0.027 L/(L.dia), aos 24, 70, 95 e 119 dias de operação, respetivamente (Figura 4.5). Observa-se daqui, que o valor mais baixo de velocidade de produção de biogás coincide com a adição da gordura (GPL), portanto este substrato não favorece a DA.

Na experiência 2, nas mesmas condições da primeira experiência, a produção específica de biogás atingiu o valor máximo de 0,23 L/g de SVT aos 45 dias de operação. Após a primeira adição de glicerol, aos 58 dias de operação, pode-se notar a partir da Figura 4.6, uma ligeira subida até aos 0.20 L/g de SVT, aos 72 dias de operação. A produção específica de biogás estabilizou no final da operação do reator em 0.16 L/g de SVT, valor este, superior ao da primeira experiência. A velocidade de produção de biogás atingiu o valor de 0.047 L/(L.dia), aos 22 dias de operação. Depois das adições de glicerol houve um novo aumento na produção de biogás, tendo atingido a valor máximo

de 0.136 L/(L.dia), aos 59 dias de operação, após a primeira adição de glicerol (tempo 58 dias) e o valor de 0.022 L/(L.dia), aos 73 dias de operação, após a segunda adição de glicerol (Figura 4.6). Tal como na experiência 1, a gordura (GPL) não favorece a DA.

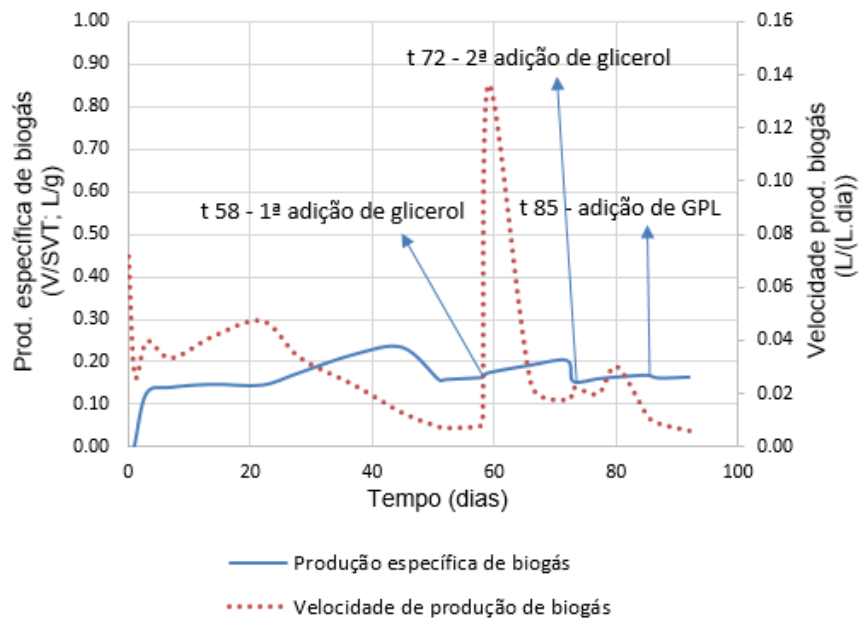


Figura 4.6 - Variação da produção específica de biogás e velocidade de produção de biogás na experiência 2.

Na Tabela 4.11 está representada a massa de SVT convertida e a produção específica de biogás nos instantes em que o valor estabilizou, antes de cada adição de glicerol ou gordura e no final da operação.

Tabela 4.11 - Remoção de SVT e respetiva produção específica de biogás ao longo do tempo, nas experiências 1 e 2.

	Tempo (dias)	Massa de SVT convertida (g)	Taxa de remoção de massa de SVT (%)	Volume de biogás produzido (L)	Produção específica de biogás (L/g de SVT)
Exp.1	18				0.28
	21				0.17
	63	12.00	27.65	6.035	0.14
	84				0.16
	112				0.13
	136				0.12
Exp.2	22				0.15
	58				0.16
	72	44.17	39.99	11.445	0.20
	85				0.17
	92				0.16



Comparando a SBP das duas experiências, verifica-se que na primeira este parâmetro mantém-se próximo de 0.16 L/g de SVT a partir dos 21 dias e a partir deste período mantém-se constante ou diminui. Ao contrário desta tendência, na experiência 2 a SBP tem o valor mais alto de 0.15 L/g de SVT, até aos 22 dias e aumenta durante a fase seguinte, nunca apresentando valores abaixo dos iniciais. Este comportamento é semelhante à literatura [77]. Devido às limitações encontradas no sistema de contabilização de biogás que podem ter afetado a contagem do mesmo, estas provavelmente também afetaram os valores de produção específica de biogás, uma vez que ao longo do trabalho experimental se verificaram numerosas perdas na contabilização de biogás. No final da operação, os valores já parecem estar mais concordantes com os resultados discutidos anteriormente, uma vez que a produção específica de biogás, no final da operação, na experiência 2 estabilizou em 0.16 L/g de SVT, enquanto na experiência 1 estabilizou em 0.12 L/g de SVT.

Numa ETAR o valor de produção específica de biogás varia entre 0.3 e 0.5 L/g de SVT e aumenta ao longo do tempo [84], [64]. Considerando os valores obtidos à escala laboratorial, verifica-se que os valores obtidos na experiência 2, estão mais concordantes com os valores da ETAR, sendo que os valores da experiência 1, encontram-se um pouco mais abaixo. Segundo um estudo, realizado à escala laboratorial, sobre o aumento da produção de biogás numa ETAR por co-digestão com resíduos de indústrias de avicultura, verificou-se que a produção específica de biogás estabilizou ao fim de 20 dias, sem qualquer adição ao reator, num valor de 0.5 m³/Kg de SVT. No mesmo estudo foram realizados adições do mesmo tipo de substrato utilizado inicialmente, em diferentes proporções, verificando-se um aumento da produção específica de biogás para 0.61 m³/Kg de SVT, aos 140 dias de operação do reator. Outros autores apresentam resultados semelhantes (0.57 m³/Kg de SVT e 0.61 m³/Kg de SVT) para o tratamento do mesmo tipo de resíduos [77]. Tanto a experiência 1 como a 2, quando comparadas com os valores referidos acima, apresentam valores inferiores.

Os valores típicos da velocidade de produção de biogás (BPR) para reatores mesófilos variam entre 0.9 e 1.3 m³/(m³.dia) [64]. Comparando estes valores com os obtidos nas experiências 1 e 2, verifica-se ambas as experiências têm um valor de BPR muito abaixo dos valores típicos, sendo que o valor máximo obtido na experiência 1 foi de 0.034 L/(L.dia) e na experiência 2 de 0.136 L/(L.dia). Estes valores foram calculados para um volume de reator de 5 L. Na Figura 4.7 está representada a produção de biogás por dia nas experiências 1 e 2.

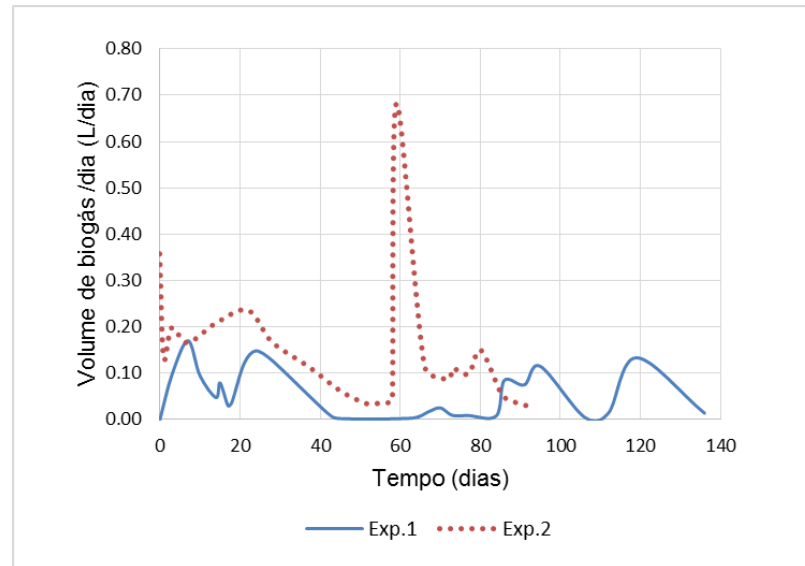
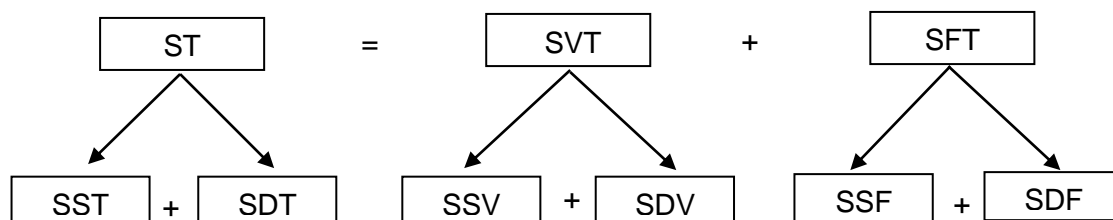


Figura 4.7 - Volume de biogás produzido por dia (L/dia) nas experiências 1 e 2

Considerando que os valores representados na Figura 4.7, representam o BPR em 1L de reator, estes estariam mais próximos dos valores de BPR de referência. Ou seja, a experiência 1 a produção de biogás atingiu o seu valor máximo absoluto de 0.17 L/dia, logo após o início da experiência, tempo 7 dias. A produção de biogás voltou a registar novos valores máximos após cada adição feita ao reator (Figura 4.7), tempos 24, 95 e 119 dias. Na experiência 2, a produção de biogás atingiu seu valor máximo absoluto após a primeira adição de glicerol. Aos 58 dias de operação (Figura 4.7). Apesar de na experiência 1 também ter sido adicionada a mesma quantidade de glicerol, nunca se observa um valor máximo superior a 0.17 L/dia. Na segunda experiência registaram-se valores de produção de biogás por dia (L/dia) sempre superiores aos registados na experiência 1. Enquanto na experiência 1 se registou um valor máximo absoluto de 0.17 L/dia, na experiência 2 registou-se um valor máximo absoluto de 0.68 L/dia, sendo que é a segunda experiência a que apresenta valores mais próximos dos valores da literatura referentes à velocidade de produção de biogás (0.9 e $1.3 \text{ m}^3/(\text{m}^3.\text{dia})$) [64]. Com o quociente entre os valores que foram agora mencionados e o volume de substrato no reator, 5 litros, obtêm-se os valores que estão descritos na Figura 4.5 e na Figura 4.6, referentes à velocidade de produção de biogás (BPR). Como se pode verificar, esses valores estão muito abaixo dos valores referidos pela literatura [64], ao passo que se os mesmos fossem obtidos a partir de um litro de substrato no reator se obtinham os mesmos valores que se apresentam na Figura 4.7. isto leva a concluir que seria benéfico ter aplicado uma mistura de substratos menos diluída, e com isto provavelmente se obteriam melhores resultados.

Degradação dos Sólidos ao longo do tempo

Ao longo do tempo de operação da DA foram retiradas vinte e seis amostras de mistura do interior do reator na experiência 1 e catorze amostras na experiência 2, a fim de fazer o acompanhamento da composição nos reatores ao longo do tempo. Assim, para todas as amostras, foram determinados os sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos voláteis SSV, sólidos dissolvidos voláteis (SDV), sólidos fixos totais (SFT), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos dissolvidos fixos (SDF) e CQO dissolvida e CQO total. Os vários tipos de sólidos são discutidos a seguir de forma organizada de acordo com Esquema 4.1.



Esquema 4.1 - Etapas de degradação de sólidos.

1. Solubilidade dos sólidos ao longo do tempo (ST, SST e SDT)

Pode-se observar na Figura 4.8 que ao longo do tempo de operação, a linha de sólidos dissolvidos totais (SDT) se manteve praticamente constante. Já as linhas de SST e ST sofreram um decréscimo ao longo do tempo. Observa-se então que a biomassa estará a ser maioritariamente consumida a partir dos SST. Verifica-se a ocorrência do passo de hidrólise tal como referido na secção 1.4.1. No passo de hidrólise as bactérias hidrolíticas excretam enzimas que hidrolisam o substrato particulado em moléculas mais reduzidas, permitindo que estas atravessem as membranas celulares, podendo ser usadas pelas bactérias fermentativas durante o processo subsequente de acidogénese [20]. A hidrólise é tanto mais eficaz quanto maior for o decréscimo nas SST. A concentração de SDT é semelhante nas experiências 1 e 2, sendo também muito baixa. No entanto na experiência 2 verifica-se uma maior concentração de ST e SST e as suas linhas de tendência apresentam um maior declive em relação à experiência 1, sugerindo assim, uma maior conversão de massa de sólidos e aparentemente um passo de hidrólise mais eficaz na experiência 2 do que na experiência 1.

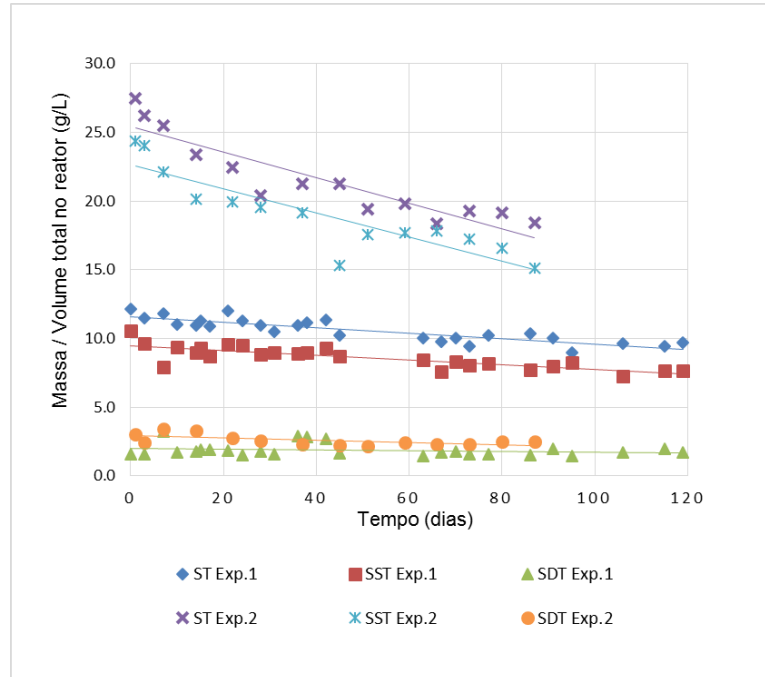


Figura 4.8 – Variação dos ST, SST e SDT nas Experiências 1 e 2, ao longo do tempo.

2. Degradação dos sólidos totais ao longo do tempo (ST, SVT e SFT)

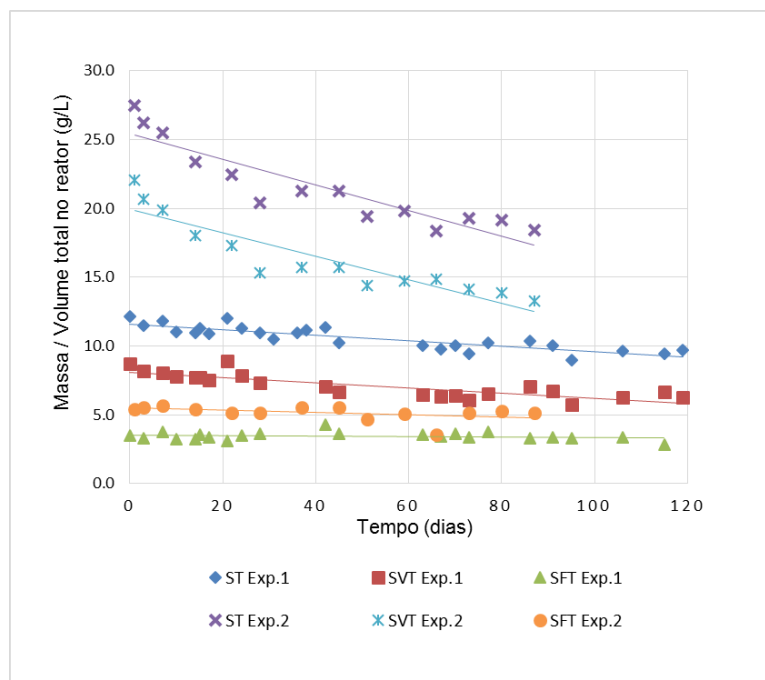


Figura 4.9 - Variação dos ST, SVT e SFT nas experiências 1 e 2 ao longo do tempo.

Na Figura 4.9 é possível observar em ambas as experiências, que a linha de sólidos fixos se mantém constante ao longo do tempo, tal como seria de esperar, pois a concentração destes sólidos diz respeito à matéria inorgânica existente, não devendo

esta variar ao longo do processo. Pode-se verificar também que houve degradação da matéria orgânica, pois é possível observar um decréscimo na linha de sólidos voláteis totais, sendo que o decréscimo da linha de tendência na experiência 2 é mais acentuado que na experiência 1, registando um maior declive. Isto significa que houve uma maior degradação de matéria orgânica no reator da experiência 2. Também é possível notar que na experiência 2 se trabalhou com uma concentração de sólidos mais elevada em relação à experiência 1.

3. Degradação dos sólidos suspensos ao longo do tempo (SST, SSV e SSF)

Na Figura 4.10 está representada a variação dos sólidos suspensos ao longo do tempo. A variação de sólidos suspensos voláteis (SSV) ao longo do tempo, é idêntica à variação de sólidos suspensos totais (SST). Ou seja, a avaliar pela linha de tendência dos SSV e SST, pode-se verificar que houve degradação da matéria orgânica. A diminuição da concentração de SSV na experiência 2 foi superior à experiência 1, comparando o declive, que é acentuado na linha de tendência.

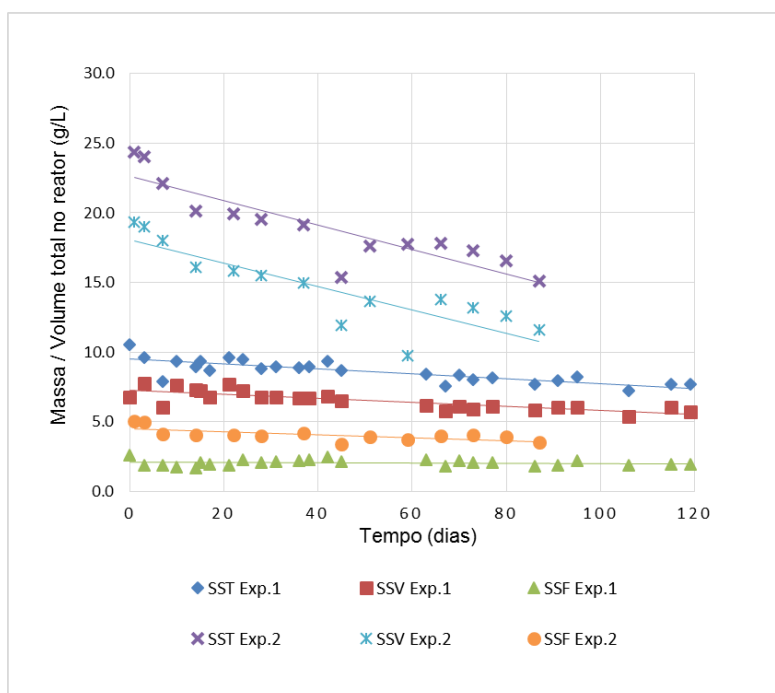


Figura 4.10 - Variação nos SST, SSV e SSF nas experiências 1 e 2 ao longo do tempo.

4. Degradação dos sólidos dissolvidos ao longo do tempo (SDT, SDV e SDF)

Na experiência 2 houve uma maior degradação de sólidos dissolvidos em relação à experiência 1. Na experiência 1 pode-se observar que a massa de SDF é muito

superior à massa de SDV, estando a concentração de SDF próxima da concentração de SDT. Isto significa que nos sólidos dissolvidos totais (SDT) havia pouca matéria orgânica para degradar. Já na experiência 2, inicialmente a massa de SDV é superior à de SDF. Mais ou menos a meio da operação o valor de SDV passa a ser inferior aos SDF (Figura 4.11 e Figura 4.12).

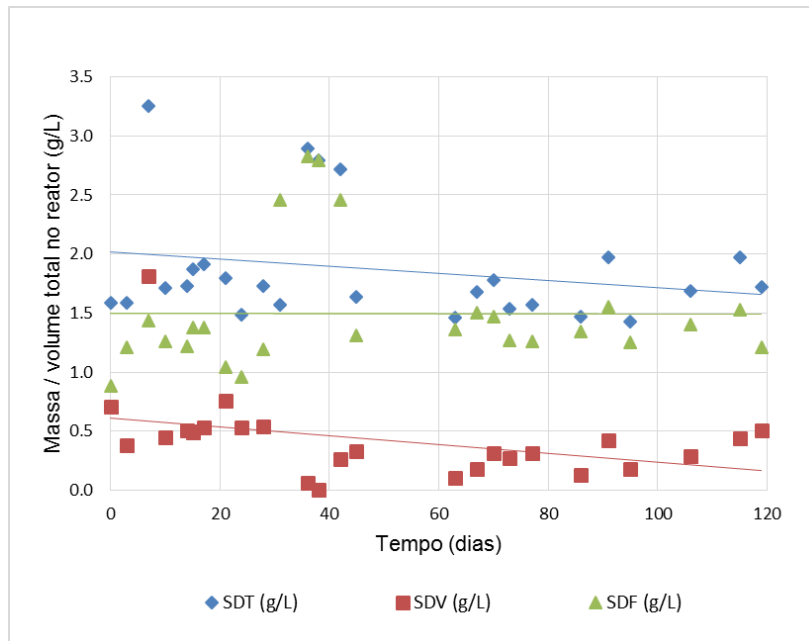


Figura 4.11 - Variação dos SDT, SDV e SDF ao longo do tempo na experiência 1.

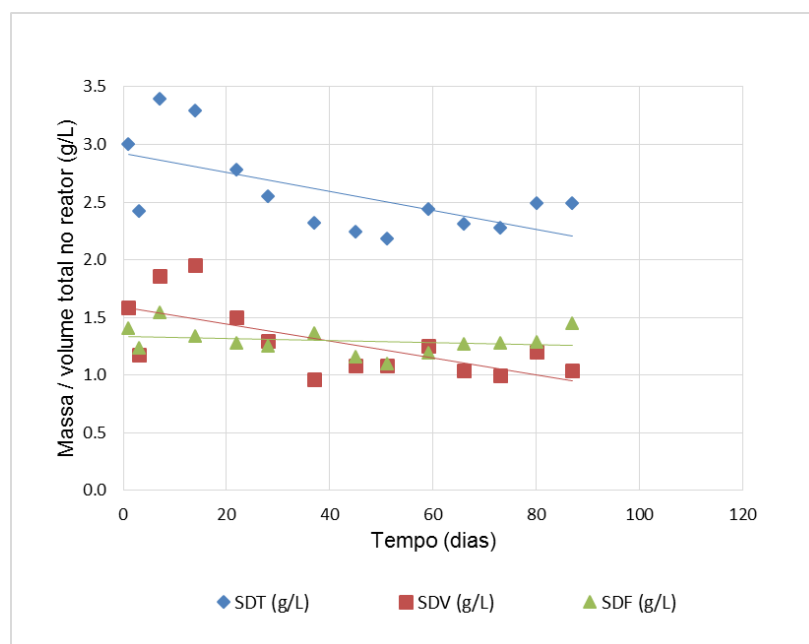
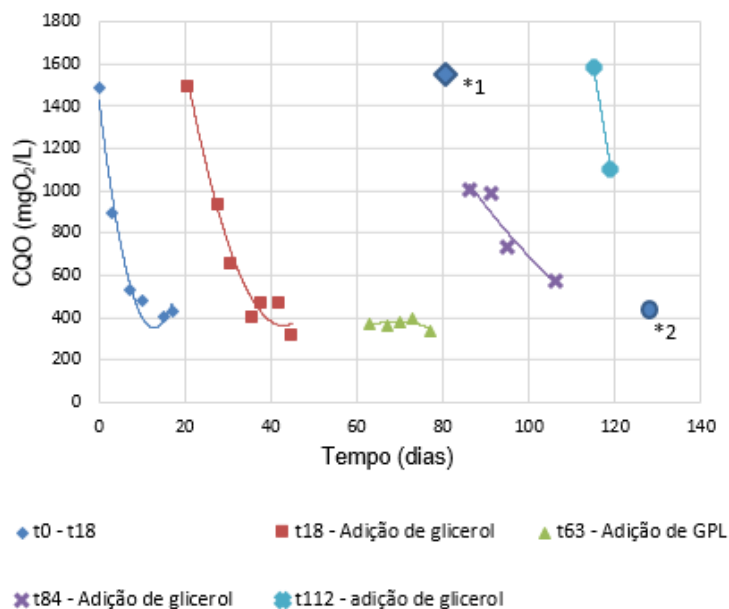


Figura 4.12 – Variação dos SDT, SDV e SDF ao longo do tempo na experiência 2.

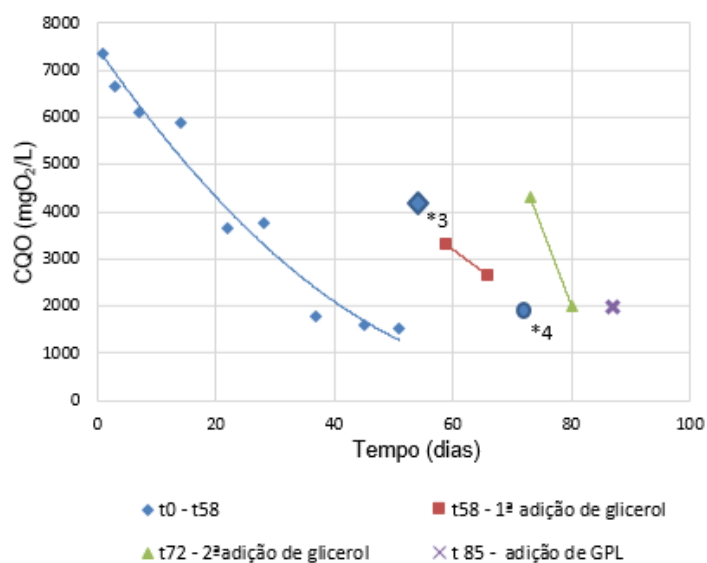
Degradação de CQO dissolvido ao longo do tempo

Na Figura 4.13 e na Figura 4.14 estão representadas as variações da concentração de CQO dissolvido ao longo do tempo nas experiências 1 e 2 respetivamente.



*1 – Ponto teórico de concentração de CQO dissolvido logo após a adição de glicerol;
 *2 – Ponte teórico de concentração de CQO dissolvido estabilizada após a adição de glicerol.

Figura 4.13 - Variação de CQO dissolvido ao longo do tempo na experiência 1.



*3 – Ponto teórico de concentração de CQO dissolvido logo após a adição de glicerol;
 *4 – Ponto teórico de concentração de CQO dissolvido estabilizado após a adição de glicerol.

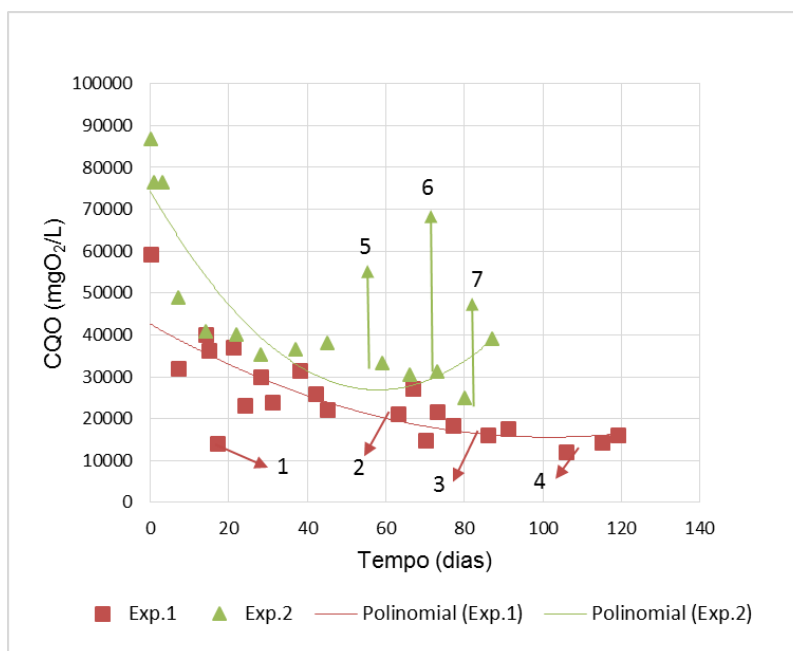
Figura 4.14 - Variação de CQO dissolvido ao longo do tempo na experiência 2.



Nos gráficos de CQO dissolvido (Figura 4.13 e Figura 4.14), verificou-se que na segunda adição de glicerol a concentração de CQO dissolvido, em mg de O_2/L , voltou a atingir valores próximos dos obtidos após a primeira adição de glicerol. Isto significa que a estabilização desta matéria orgânica adicionada é semelhante. Por um lado, as quantidades adicionadas são iguais (massa teórica de 12.3 g de glicerol – 10 mL), mas as condições para a DA também se mantêm no reator, ao longo do tempo, podendo ser efetuadas adições periódicas. Na experiência 1, a última adição de glicerol deveria estabilizar também dentro do mesmo intervalo de CQO das adições anteriores. No entanto, não se caracterizou o conteúdo do reator a partir dos 119 dias, tendo a DA continuado até aos 136 dias. Por isso foi identificado o ponto *2 na Figura 4.13 que seria o ponto teórico onde a concentração de CQO dissolvido deveria de estabilizar ao final de 136 dias, de acordo com comportamento nas adições anteriores. Verificou-se também que em ambas as experiências, a adição de gorduras de ETAR (GPL) não provocou alteração no CQO dissolvido, mantendo-se os valores constantes ao longo do tempo. Isto pode ser explicado, pois o método CQO tem limitação na quantificação deste tipo de matéria orgânica. Por lapso, também não foram recolhidas amostras nos momentos, imediatamente anterior e imediatamente após, as adições feitas ao reator. Com isto podem-se notar em ambos os gráficos (Figura 4.13 e Figura 4.14) alguns defeitos nos pontos de concentração de CQO dissolvido. De acordo com o comportamento observado, os pontos *1 (Figura 4.13) e *3 (Figura 4.14), representam o ponto teórico do valor de concentração de CQO dissolvido logo após a adição de glicerol. O ponto *4 na Figura 4.14, representa o ponto teórico do valor estabilizado da concentração de CQO dissolvido depois de uma adição de glicerol.

Degradação de CQO total ao longo do tempo

A linha de tendência de CQO total em ambas as experiências (Figura 4.15), representa a diminuição da matéria orgânica oxidável com dicromato. Desta forma, observa-se na Figura 4.15, que a partir de um determinado momento, em cada experiência, esta diminuição estabiliza. Devido às adições de substrato efetuadas ou longo do tempo em ambas as experiências, observa-se a existência e pontos que indicam uma concentração de CQO total mais elevada, após ter sido realizada uma adição.

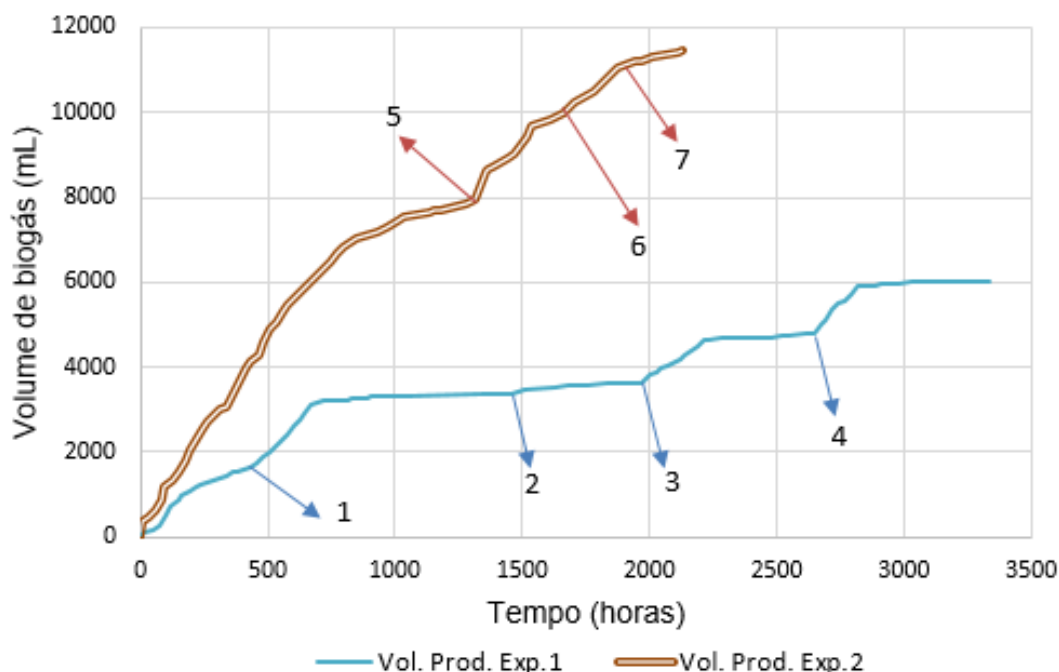


- 1 - Primeira adição do glicerol aos 18 dias na experiência 1;
- 2 - Adição de gordura (GPL) aos 63 dias na experiência 1;
- 3 - Segunda adição de glicerol aos 84 dias na experiência 1;
- 4 - Terceira adição de glicerol aos 112 dias na experiência 1;
- 5 - Primeira adição de glicerol aos 58 dias na experiência 2;
- 6 - Segunda adição de glicerol aos 72 dias na experiência 2;
- 7 - Adição de gordura (GPL) aos 85 dias na experiência 2.

Figura 4.15 - Variação de CQO total ao longo do tempo nas experiências 1 e 2.

Produção de biogás ao longo do tempo

Na Figura 4.16, apresenta-se o gráfico de produção de biogás ao longo do tempo nas experiências 1 e 2. Pode ser observado a partir da Figura 4.16, que na experiência 2, com um tempo de retenção mais curto e com menos adições de substrato que na experiência 1, se conseguiu obter uma produção de biogás superior. Como já foi referido atrás, este reator tem uma concentração de sólidos totais e voláteis, superior ao da experiência 1, 1.2% (m/v) de sólidos totais e 0.87% (m/v) de sólidos voláteis na experiência 1 e 2.7% (m/v) de sólidos totais e 2.2% (m/v) de sólidos voláteis na experiência 2. A produção de biogás, em ambas as experiências, foi quantificada através de do contabilizador de biogás de barreira líquida descrito na secção 2.5 (Figura 2.9-A), sendo este tipo de quantificação semelhante a alguns estudos desenvolvidos [85]. Na experiência 2 começou a haver produção de biogás logo que a experiência deu início, tendo o sistema começado a contabilizar gases, num tempo de retenção mais curto que na experiência 1.



- 1 - Primeira adição do glicerol aos 18 dias na experiência 1;
- 2 - Adição de gordura (GPL) aos 63 dias na experiência 1;
- 3 - Segunda adição de glicerol aos 84 dias na experiência 1;
- 4 - Terceira adição de glicerol aos 112 dias na experiência 1;
- 5 - Primeira adição de glicerol aos 58 dias na experiência 2;
- 6 - Segunda adição de glicerol aos 72 dias na experiência 2;
- 7 - Adição de gordura (GPL) aos 85 dias na experiência 2.

Figura 4.16 - Produção de biogás nas experiências 1 e 2.

Observou-se ainda, nas experiências 1 e 2, que nas primeiras horas de operação, foi contabilizado um volume de biogás relativamente elevado, que pode ser explicado pela equação dos gases ideais (Equação 4.1).

$$PV = nRT$$

Equação 4.1 - Fórmula dos gases ideais

Quando se deu início às experiências, a temperatura do reator encontrava-se se em subida até aos 35°C (temperatura em que estabilizou). Deste modo, com a subida da temperatura, dá-se também a expansão de volume de gás.

Na Tabela 4.12 apresentam-se os volumes de biogás quantificados após cada adição de substrato efetuada no reator.



Tabela 4.12 – Produção de biogás quantificada em cada adição de substrato efetuada no reator nas experiências 1 e 2.

Tempo (dias)	Amostra adicionada	Volume adicionado (mL)	Volume de biogás quantificado (mL)
Experiência 1			
0 -18	-	-	1617
18 - 63	Glicerol	10	1768
63 - 84	GPL	10	263
84 - 112	Glicerol	10	1141
112 - 142	Glicerol	10	1246
Volume total de biogás			6035
Experiência 2			
0 - 58	-	-	7938
58 -72	Glicerol	10	2023
72 - 85	Glicerol	10	1251
85 - 92	GPL	20	233
Volume total de biogás			11445

Na sequência da diminuição de produção de biogás registada ao fim de 18 dias de operação na experiência 1 e ao fim de 58 dias na experiência 2, foram realizadas adições de 10 mL de glicerol, correspondentes a uma massa teórica de 12.3 g, a fim de verificar se os microrganismos estariam ativos. A adição de gorduras de ETAR (GPL) também foi feita a fim de observar como a mistura reagiria a essa adição. Verifica-se então que as adições glicerol potenciam a reativação do sistema, voltando este a produzir eficazmente. A adição de GPL não provocou efeitos muito positivos na produção de biogás.

Identificação e composição de gases produzidos no processo de DA

Na experiência 1, a identificação da composição do biogás produzido foi efetuada por *head space* GC-MS por comparação com amostras padrão (secção 2.6.1). Nesta experiência não foi possível fazer a quantificação dos gases de metano e dióxido de carbono, pelo que apenas se pode observar a presença destes, no cromatograma da Figura 4.17 e da Figura 4.18. Observa-se no cromatograma da Figura 4.17, da recolha de uma amostra de biogás, aos 16 dias de operação, em condições de 0% de pressão relativa de oxigénio e pH igual a 6.87, a presença de gases de metano e dióxido de carbono, com tempos de retenção de 4.96 e 10.73 minutos, respetivamente. No cromatograma da Figura 4.18 também se verifica a presença dos gases de metano e dióxido de carbono, sugerindo uma maior produção de metano em relação ao dióxido de carbono, com tempos de retenção de 4.82 e 10.67 minutos, respetivamente.

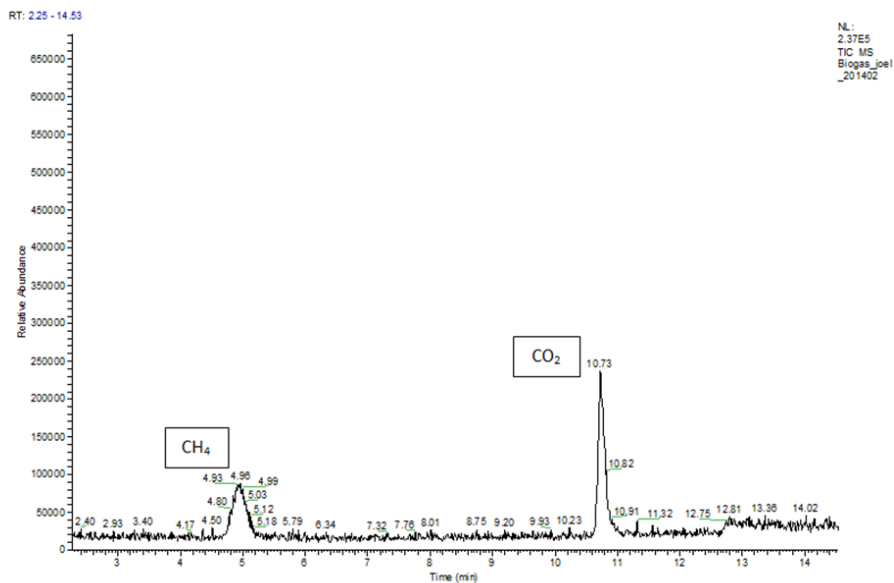


Figura 4.17 - Cromatograma de recolha do contabilizador de biogás aos 16 dias de operação.

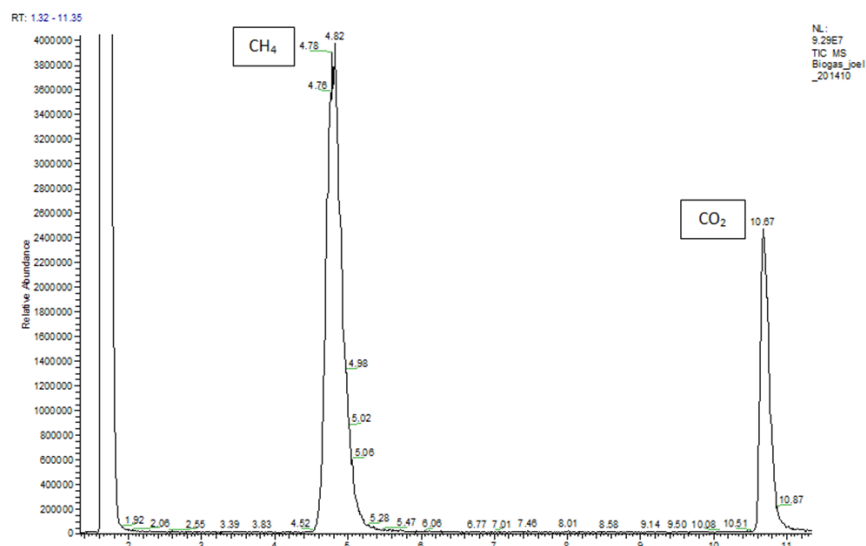


Figura 4.18 - Cromatograma de recolha do contabilizador de biogás aos 95 dias de operação.

Apesar de aparentemente esta recolha sugerir melhores resultados de metano, a verdade é que no momento em que se fez esta recolha (95 dias de operação), a pressão relativa de oxigénio no reator era de 4.3%. Ora as moléculas metanogénicas só se produzem estritamente na ausência de oxigénio (meio anaeróbio). De acordo com a literatura, a explicação para estes resultados pode ser a seguinte: as bactérias metanogénicas, como forma de sobreviverem à presença de oxigénio, podem-se ter agregado em flocos de biomassa, o que pode ter impedido que o oxigénio chegasse a parte interior do floco, continuando assim a produzir metano a partir do seu interior [29].



No decorrer dos primeiros dias de operação da experiência 2, não foi possível fazer análises à composição do biogás, pois o GC-MS começou a revelar problemas operacionais. Nesse sentido adquiriu-se o analisador de gás Geotech GA5000 (secção 2.6.2) para efetuar as análises. Devido a este imprevisto, a primeira análise com o Geotech GA5000 só foi feita aos 43 dias de operação. Os resultados da análise à composição e identificação dos gases produzidos no processo de DA, na experiência 2, estão descritos na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Identificação e composição dos gases produzidos na experiência 2.

Tempo de operação (dias)	Pressão atmosférica (mbar)	Pressão relativa (mbar)	CH ₄ (% (v/v))	CO ₂ (% (v/v))	O ₂ (% (v/v))	Bal ¹ (% (v/v))
43	1010	23.53	39.3	18.4	13.4	29.0
58	Primeira adição de glicerol					
59	1020	27.98	60.7	27.9	2.7	8.7
63	1015	16.35	45.9	35.1	7.2	11.8
65	1013	15.83	43.0	34.4	8.1	14.6
66	1020	13.98	50.7	39.3	4.0	6.0
70	1016	13.78	54.6	33.9	4.9	7.3
72	Segunda adição de glicerol					
74	1018	15.20	47.2	43.8	3.7	5.3
77	1018	14.05	44.3	40.9	4.1	5.7
81	1015	12.94	55.2	36.6	3.4	4.8
85	Adição de GPL					
91	1015	14.55	38.2	26.4	8.6	21.1

¹ Valor residual de N₂ (secção 2.6.2)

Em todas as análises é possível observar na Tabela 4.13, que no biogás produzido, o metano é o que tem sempre uma composição química superior. A produção de metano foi mais baixa aos 43 dias de operação (39.3% (v/v)), altura em que a produção de biogás já estava a estabilizar, e no final da operação, aos 91 dias (38.2% (v/v)), quando a produção de biogás também já era muito baixa. Após os ensaios preliminares de adição de glicerol verifica-se um valor superior na composição de metano.

Segundo a literatura, os valores médios da composição do biogás compreendem-se entre 60 a 70% de metano (CH₄) e 30 a 35% de dióxido de carbono (CO₂), sendo que há ainda vestígios de outros gases, tais como oxigénio (O₂), azoto (N₂), ácido sulfídrico (H₂S), amoníaco (NH₃), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (COV). Estes valores podem variar consoante a matéria-prima utilizada [27]. Os valores obtidos depois dos ensaios preliminares de adição de glicerol são os que mais se aproximam dos valores descritos na literatura, sendo o melhor valor obtido após a

primeira adição de glicerol, aos 59 dias de operação, registando 60.7% (v/v) de metano e 27.9% (v/v) de dióxido de carbono. Aos 59 dias de operação, é também o tempo a que se regista o valor mais baixo na composição de vestígios de oxigénio, 2.7% (v/v). Após a segunda adição de glicerol, apesar da composição de metano se situar entre 44.3 e 55.2% (v/v), a composição de dióxido de carbono é superior à registada depois da primeira adição, variando entre 36.6 e 43.8% (v/v).

Registo de temperatura, pH, OD e agitação no reator ao longo do tempo

Ao longo do tempo de operação das duas experiências, a temperatura manteve sempre um valor constante de 35°C, gama mesofílica.

Na experiência 1, durante o período de operação do reator, ocorreram quatro falhas de energia elétrica que afetaram a instituição. As falhas no sistema ocorreram entre as 2 e 18 horas, 159 e 162 horas, 226 e 234 horas e por último entre as 2897 e 2898 horas de operação. Na experiência 2, o sistema sofreu três falhas de energia elétrica, que ocorreram, entre as 714 e as 718 horas, as 767 e as 770 horas e as 778 e as 837 horas de operação.

Na Figura 4.19 observa-se que os valores de pH da mistura, na experiência 1, mantiveram-se geralmente entre 6.7 e 6.9, encontrando-se portanto nas condições ótimas para a produção de metano [34]. No entanto foram registadas três ligeiras descidas nos valores de pH, nunca descendo abaixo dos 6,2.

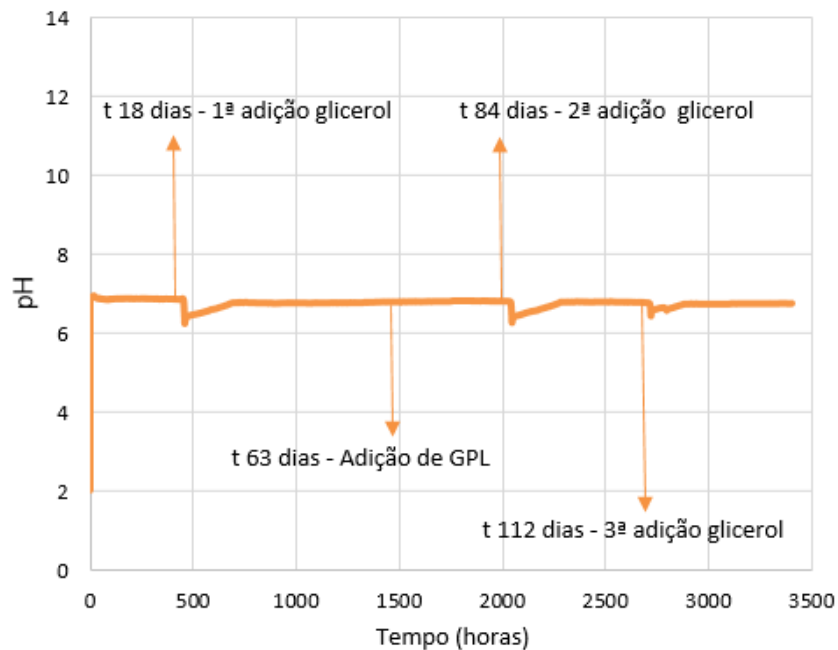


Figura 4.19 - Registo de pH ao longo do tempo na experiência 1.

Como se pode observar na Figura 4.20, na experiência 2, a variação de pH, foi muito inconstante ao longo do tempo, tendo este apenas estabilizado em dois momentos ao longo de toda a operação. O pH estabilizou entre valores próximos da neutralidade (pH 7) e ocorreu entre as 628 e as 646 horas de operação e estabilizou novamente a partir das 1370 horas de operação até ao final da operação do reator. Esta variação inconstante de pH, pode querer indicar nesta experiência ocorreu uma hidrólise mais eficaz, em relação à experiência 1, levando a uma melhor degradação pelas bactérias fermentativas na fase de acidogénese [17], [20]. Assim, os valores de pH registados na Figura 4.20, revelam a ocorrência eficaz das diferentes fases de DA, hidrólise, fermentação (acidogénese), acetogénese e metanogénese, uma vez que a cada fase está associada uma gama de pH. Pode-se ainda verificar na Figura 4.19 e na Figura 4.20 que sempre que se fez uma adição de glicerol, o valor de pH sofreu uma descida, sendo que mais tarde voltou a ajustar-se para a mesma gama de valores que tinha assumido anteriormente.

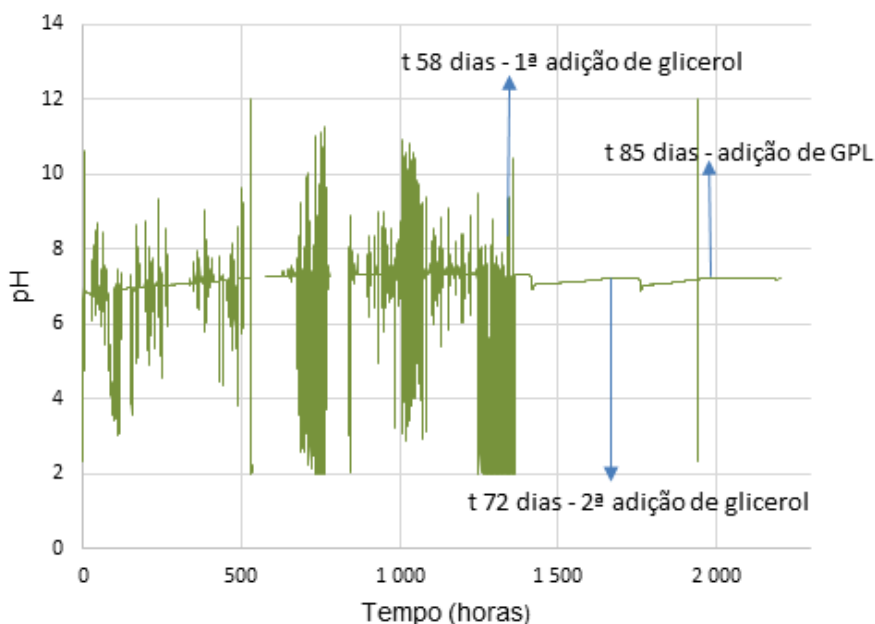


Figura 4.20 - Registo de pH ao longo do tempo na experiência 2.

Como já foi referido anteriormente, a digestão anaeróbia só acontece na ausência de oxigénio [16]. Neste sentido, foi por isso que no momento de montagem do sistema, depois de adicionada a mistura, se fecharam todas as entradas do reator, para que este ficasse em anaerobiose. Como se pode observar na Figura 4.21, na experiência 1 o reator manteve-se na ausência de oxigénio durante cerca de 1800 horas, desde o início de operação. A partir desse instante, começaram a registar-se valores de OD superiores

a zero. Estando o reator exposto à luz, pensou-se que seria provável que estivessem a formar-se de algas no interior do reator através do processo de fotossíntese. Nesse sentido, decidiu-se cobrir o reator com sacos de plástico preto, para que a luz deixasse de penetrar. Com os valores de percentagem de oxigénio a continuar a aumentar de dia para dia, decidiu-se então verificar se o eléctrodo estaria descalibrado. Desse modo, às 2349 horas de operação foi retirado o eléctrodo e colocado ao ar exterior, durante uma hora, registando um pico próximo dos 30% de pressão relativa de O_2 , mas voltando a estabilizar no valor de 20,74%. Constatou-se que a eléctrodo de OD estaria bem calibrado e de seguida foi conectado novamente ao reator, voltado a medir 3,7% de OD. Posteriormente, a percentagem de OD, no interior do reator, foi continuando a subir, nunca ultrapassando os 11% de OD. Um aspeto interessante que ocorreu nesta fase, foi o facto de mesmo com percentagens de OD acima dos 0%, o sistema continuou a produzir biogás e nomeadamente de metano, como aliás já foi referido.

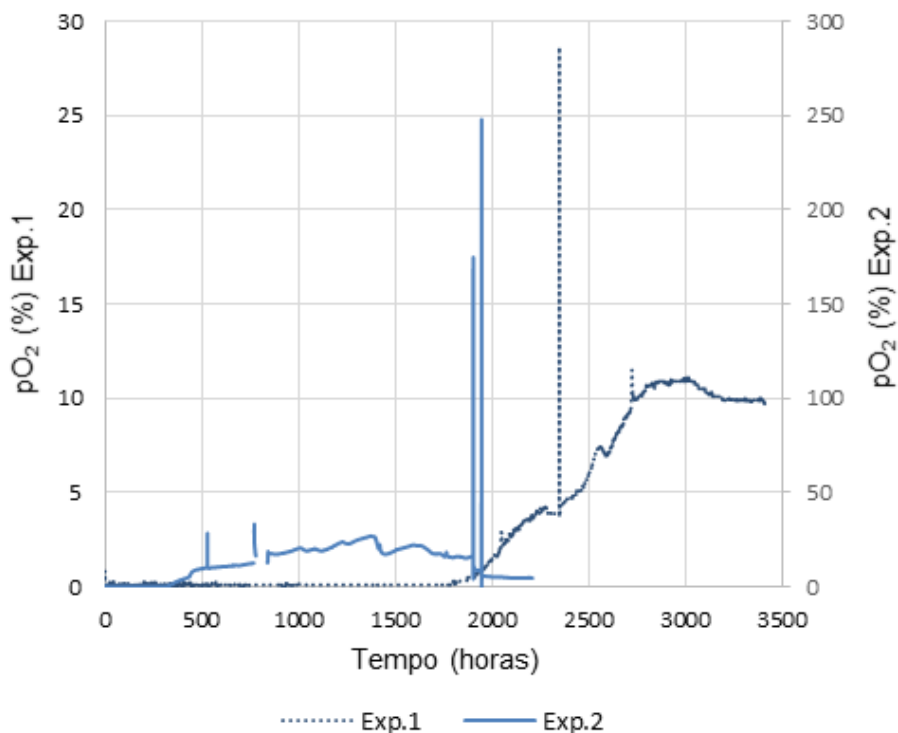


Figura 4.21 - Registo de pO_2 ao longo do tempo nas experiências 1 e 2.

Na experiência 2, tendo em conta o que aconteceu na experiência anterior, o reator foi logo no início (tempo 0 dias), coberto com sacos de plástico preto, para que a mistura de substrato não permanecesse exposta à luz. No entanto, não podendo controlar este parâmetro, ao fim de 323 horas de operação, o valor da pressão relativa de oxigénio (OD) começou a registar valores superiores a 0%. Após as três falhas de



energia que ocorreram na instituição, o controlador registou valores de percentagem do oxigénio na ordem dos 30%. Nesse momento, concluiu-se que o elétrodo de OD teria mesmo descalibrado com a falha de energia que ocorreu na instituição. Assim às 1900 horas de operação, o elétrodo foi retirado do reator e foi colocado ao ar exterior pra ser calibrado. O elétrodo foi novamente calibrado às 1943 horas de operação, pois anteriormente não teria ficado ainda bem calibrado. Depois da nova calibração, o controlador ficou a registar uma pressão relativa de oxigénio de 2,9%, no interior do reator. Durante as duas calibrações foram registados dois picos, o primeiro acima dos 150% e o segundo próximo dos 250%.

A agitação da mistura também foi um parâmetro controlado, uma vez que este fator é bastante importante para manter a mistura homogénea [26]. Na experiência 1, inicialmente foi definida uma agitação de 50 rpm (rotações por minuto). Contudo ao final de 355 horas, verificou-se que esse valor de agitação estaria a ser insuficiente para a homogeneização da mistura, uma vez que estava a ocorrer a formação de duas fases, uma se sobrenadante e outra de sedimentado. Deste modo, aumentou-se a agitação para 100 rpm. Na experiência 2, trabalhou-se sempre com uma agitação de 150 rpm (rotações por minuto), uma rotação mais elevada que a experiência 1, pois nesta experiência trabalhou-se com um teor de sólidos mais elevado.

Determinação do Poder calorífico superior (PCS) do substrato pós-Reator

No final de operação do reator, foi recolhida uma amostra de resíduo digerido em ambas as experiências, e após secagem foram utilizadas para determinar o poder calorífico superior (PCS) da biomassa, através de um calorímetro de bomba adiabática, descrito na secção 2.2.

Para a experiência 1 foram feitos cinco ensaios e para a experiência 2 foram feitos seis ensaios, cujos resultados se apresentam na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Poder calorífico superior (PCS) do resíduo seco no final das experiências 1 e 2 e de outros tipos de biomassa.

Experiência 1			Experiência 2			Literatura [86]	
Ensaio	PCS (cal/g)	PCS (MJ/kg)	Ensaio	PCS (cal/g)	PCS (MJ/kg)	Outros tipos de biomassa	PCS (MJ/kg)
1.1	2896.90	12.13	2.1	3627.74	15.19	Caroços de fruta	15.8 - 20.5
1.2	2842.37	11.90	2.2	3339.07	13.98	Palha de trigo	16.1 - 18.9
1.3	2837.33	11.88	2.3	3601.70	15.08	RSU	13.1 - 19.9
1.4	2844.04	11.91	2.4	3648.92	15.28	Resíduos florestais	16.47
1.5	2863.27	11.99	2.5	3646.66	15.27	Petróleo bruto	45.54
-	-	-	2.6	3646.15	15.27	Gás natural	52.22

Analisando os resultados obtidos na Tabela 4.14, verifica-se que foi na experiência 2 que se obteve um valor de PCS mais elevado, sendo o valor médio de 12 MJ/kg na primeira experiência e 15 MJ/kg na segunda experiência. Esta diferença de valores pode ser justificada com o facto de haver menos matéria orgânica disponível na mistura de substratos da experiência 1, como se pode verificar na Tabela 4.3 em que a razão SVT/ST no final da operação é 64.7% e 72% para as experiências 1 e 2, respetivamente. Comparando estes resultados com outros tipos de biomassa, referidos na literatura, verifica-se que os valores obtidos, nas duas experiências são mais próximos dos valores PCS de resíduos sólidos urbanos (RSU), 13.1 – 19.9 MJ/kg. Na experiência 2, os valores de PCS encontram-se mesmo no intervalo de valores referido para os RSU, sendo também muito próximos dos valores referidos para os caroços de fruta, palha de trigo e resíduos florestais, 15.8 – 20.5 MJ/kg, 16.1 – 18.9 MJ/kg e 16.47 MJ/kg, respetivamente. No entanto os valores obtidos em ambas as experiências são mais de três vezes inferiores aos referidos para o gás natural, 52.22 MJ/kg.

No final da combustão, em todos os ensaios, verificou-se a existência de uma determinada quantidade de resíduo no fundo do cadinho de combustão do pellet (Figura 4.22).



Figura 4.22 – Resíduo do pellet após a combustão no calorímetro de bomba adiabática.

Decidiu-se então secar a amostra excedente na estufa, a 103°C e pesar as amostras. Posteriormente foram levadas à mufla a 550°C e pesadas novamente. Denominou-se peso A, a amostra pesada depois de ir à estufa e peso B, a amostra pesada depois de ir à mufla. O peso das amostras corresponde ao peso do cadinho mais amostra de resíduo. Foi finalmente calculada a diferença entre o peso A e peso B, para verificar se existia matéria orgânica no resíduo após a combustão no calorímetro. Os resultados referentes às experiências 1 e 2 encontram-se descritos na Tabela 4.15.

**Tabela 4.15 - Resultados das pesagens do resíduo do calorímetro após a combustão na mufla.**

	Ensaio	Peso A (g)	Peso B (g)	Peso A - Peso B (g)
Exp.1	1.1	14.0090	14.0072	0.0018
	1.2	14.1209	14.1208	0.0001
	1.3	14.0813	14.0794	0.0019
	1.4	14.0941	14.0944	-0.0003
	1.5	14.0716	14.0708	0.0008
Exp.2	2.1	14.0025	14.0007	0.0018
	2.2	13.8779	13.8754	0.0025
	2.3	13.9290	13.9279	0.0011
	2.4	13.8615	13.8612	0.0003
	2.5	14.0631	14.0616	0.0015
	2.6	14.0103	14.0097	0.0006

Tendo em consideração os resultados na Tabela 4.15, pôde-se concluir que o resíduo excedente da combustão no calorímetro de bomba adiabática, corresponde a uma massa de sólidos fixos totais (SFT) e não de matéria orgânica, pois o último algarismo da pesagem numa balança analítica não é rigoroso, e assim existe 1 mg ou não foi detetada matéria orgânica por oxidar.

4.2.2 Influência do co-substrato gordura (GPL) na produção de biogás

No segundo ensaio, as duas experiências realizadas também em reator *batch* (experiência 3 e 4), foram caracterizadas através dos valores de sólidos, N-Kjeldahl, fósforo, CQO e biogás produzido, entre o tempo zero e o tempo final. Os valores da caracterização de sólidos apresentam-se na Tabela 4.16. Na experiência 3 estes resultados dividem-se em antes e depois de outras adições de sólidos, em que a primeira adição se realizou no tempo 14 dias. Na experiência 4 não foram realizadas mais adições após o tempo inicial.

Na experiência 3 o reator *batch* de oito litros de volume de trabalho foi carregado com 6048.38 g de mistura de substratos (secção 2.1), correspondente a uma concentração de 57.26 g de sólidos totais e 47.26 g de sólidos voláteis totais por litro de mistura no reator (Tabela 4.16). Comparando com a experiência 4, esta última foi processada com uma carga de 5003.29 g, com uma concentração de sólidos inferior, 30.10 g/L em sólidos totais 19.02 g/L de sólidos voláteis totais (Tabela 4.16), que corresponde a cerca de metade da concentração do terceiro reator. Para o tempo inicial, a concentração de sólidos totais na experiência 4 é idêntica à da experiência 2, 27.47 g/L. Como se pode observar na Figura 4.23 e na Figura 4.24, esta diferença nas concentrações deve-se principalmente ao facto de na experiência 3 conter as gorduras de ETAR (GPL), sendo o co-substrato que tem a concentração de sólidos totais (ST) e a



razão SVT/ST mais alta de todos os co-substratos estudados, 267.81 g/L e 87.64%, respetivamente (Tabela 4.1). Por outro lado, as lamas de ETAR de Viana do Castelo (LVC) da terceira experiência contêm uma concentração em sólidos totais, aproximadamente duas vezes inferior às lamas de ETAR (LVC) da quarta experiência, 21.65 g/L e 55.11 g/L, respetivamente. No entanto, a concentração de sólidos totais, na experiência 3, é cerca de duas vezes superior para a fração líquida de chorume (CPL), 41.57 g/L na experiência 3 e 24.21 g/L na experiência 4, e quase três vezes superior para a para a inóculo (IVC), 20.48 g/L na experiência 3 e 7.41 g/L na experiência 4 (Tabela 4.1).

Tabela 4.16 - Caracterização das experiências 3 e 4, através do parâmetro sólidos entre o tempo inicial e final.

Tempo	ST (g/L)	SST (g/L)	SDT (g/L)	SVT (g/L)	SVT/ST (%)	SFT (g/L)	SSV (g/L)	SSF (g/L)	SDV (g/L)	SDF (g/L)	
Antes de ensaios de adição de sólidos											
0	57.26	53.21	4.52	47.26	82.54	10.00	46.26	6.95	1.92	2.60	
14	53.14	44.71	6.18	43.77	82.37	9.37	39.83	4.88	2.19	3.99	
η% Remoção	7.20	15.97	-	7.38	-	-	13.90	-	-	-	
Exp. 3	Tempo 14 dias – Adição de NaOH					Tempo 20 dias – Adição de LVC+IVC+CPL					
	20	60.66	47.10	11.35	46.83	77.20	13.83	40.53	6.57	4.69	6.66
	21	58.74	41.99	10.82	44.88	76.40	13.86	35.83	9.91	4.47	6.35
	35	59.82	47.55	11.99	45.78	76.52	14.04	40.97	6.58	4.99	7.00
	38	54.24	43.99	11.59	40.93	75.46	13.31	37.80	6.19	4.45	7.14
	η% Remoção	9.32 ¹	7.48 ¹	3.33 ¹	10.59 ¹	-	-	7.73 ¹	-	10.82 ¹	-
Exp. 4	0	30.10	21.48	8.45	19.02	63.19	11.08	17.49	3.99	1.91	6.54
	12	26.15	17.84	9.72	15.21	58.16	10.94	14.27	3.57	2.42	7.30
	η% Remoção	13.12	16.95	-	20.03	-	-	18.41	-	-	-
	17	25.20	16.38	9.24	14.37	57.02	10.83	13.03	3.35	2.04	7.20
	η% Remoção	16.28	23.74	-	24.45	-	-	25.50	-	-	-
	38	18.42	8.72	9.94	8.44	45.82	9.98	6.59	2.13	2.40	7.54
η% Remoção	38.80	59.40	-	55.63	-	-	62.32	-	-	-	
ETAR [58]	Inicial	40.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Final	37.00	-	-	-	45.00	-	-	-	-	-
	η% Remoção	7.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[65]	Inicial	42.90	-	-	33.80	78.79	-	-	-	-	-
	Final	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	η% Remoção	24.10	-	-	39.10	-	-	-	-	-	-
[72]	Inicial	27.65	-	-	15.18	54.90	-	-	-	-	-
	Final	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹Taxa de remoção considerada entre os tempos 35 e 38 dias de operação.

Apesar da origem dos substratos ser a mesma, estes foram recolhidos em períodos diferentes, tal como aconteceu com as experiências 1 e 2. A carga alimentada no reator da ETAR da cidade de Viana do Castelo trabalha com uma concentração de sólidos totais de 4% (m/v), enquanto, que nas experiências laboratoriais utilizou-se uma concentração de 5.7% (m/v) e 3.0% (m/v) nas experiências 3 e 4, respetivamente. Comparando estes valores, observa-se que a experiência 3 tem uma massa de resíduo seco superior, enquanto, que a experiência 4, trabalha com um valor mais aproximado do da ETAR [58].

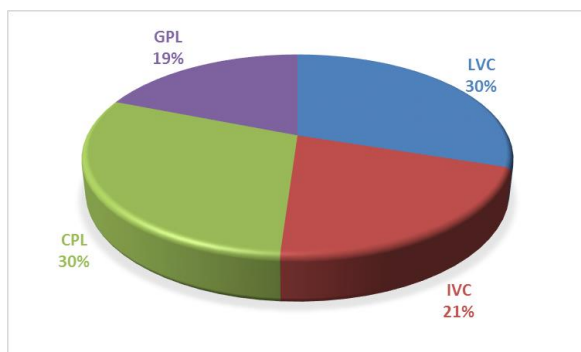


Figura 4.23 - Proporções de co-substrato utilizados na experiência 3.

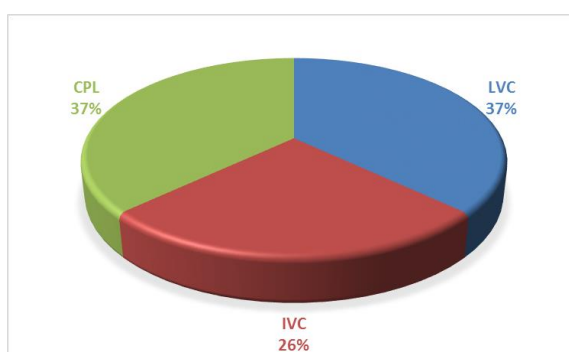


Figura 4.24 - Proporções de co-substrato utilizados na experiência 4.

Eficiência na degradação dos substratos antes de outras adições de sólidos

Tendo em conta os diferentes tipos de substratos e respetivas concentrações aplicados nas experiências 3 e 4, considerando os resultados apresentados na Tabela 4.16 antes serem feitas adições ao reator, observa-se que a taxa de remoção dos ST, SVT e SSV são sempre superiores na experiência 4 (tempo 12 dias) em relação à experiência 3 (tempo de 14 dias). Por exemplo, a taxa de remoção dos SVT é de 7.38% e 20.03% (m/v), respetivamente para a experiência 3 e experiência 4, nos tempos 14 e 12 dias. A taxa de remoção de SVT entre os 12 e os 17 dias, na experiência 4, varia entre 20.03% e 24.45% (m/v), respetivamente, sendo estes valores superiores ao verificado na experiência 3 aos 14 dias. Comparando estes resultados com os valores obtidos na experiência 2 (Tabela 4.3), verifica-se que a taxa de remoção de SVT aos 14 dias de operação é de 18.42% (m/v), enquanto, que na experiência 4 é de 20.03% (m/v), aos 12 dias de operação. Assim, verifica-se que é a experiência 4, a que apresenta uma taxa de remoção superior.



Tabela 4.17 – Caracterização das experiências 3 e 4, através dos parâmetros N-Kjeldahl, fósforo, CQO e volume total de biogás produzido.

Tempo (dias)	N-Kjeldahl (g/L)	Fósforo (P) (g/L)	CQO dissolvida (mg O ₂ /L)	QQO total (mg O ₂ /L)	Volume biogás produzido (mL)	
Antes de ensaios de adição de sólidos						
0	1.71	0.45	7312.50	70781.25	-	
14	-	-	15156.25	104843.75	1200	
η% Remoção	-	-	-	-	-	
Tempo 14 dias – Adição de NaOH Tempo 20 dias – Adição de LVC+IVC+CPL						
Exp.3	21	-	-	22906.25	123281.25	1267
	30	-	-	20531.25	137343.75	1445
	35	-	-	20906.25	136406.25	1513
	38	1.65	0.52	19343.75	106796.88	2062
η% Remoção	3.20	-	15.55 ¹	22.24 ²	-	
	0	1.18	0.28	4356.25	39218.75	-
	12	-	-	7718.75	36640.63	2109
η% Remoção	-	-	-	6.57	-	
Exp.4	14	-	-	-	-	2229
	17	-	-	7218.75	32421.88	2460
η% Remoção	-	-	-	17.33	-	
	38	1.21	0.52	4637.50	24453.13	4853
η% Remoção	-	-	39.92 ³	37.65	-	
[65]	Inicial	-	-	1800.00	66700.00	-
	Final	-	-	-	-	-
η% Remoção	-	-	-	36.00	-	
[72]	Inicial	-	-	-	19940.00	-
	Final	-	-	-	-	-

¹ Taxa de remoção considerando o valor de CQO dissolvido a partir dos 21 dias de operação.

² Taxa de remoção considerando o valor de CQO total a partir dos 30 dias de operação.

³ Taxa de remoção considerando o valor de CQO dissolvido a partir dos 12 dias de operação.

A partir da Tabela 4.17, considerando os resultados antes dos ensaios de adição de sólidos, verifica-se na experiência 3 que houve um aumento tanto na concentração de CQO dissolvido como na concentração de CQO total, entre o tempo inicial e os 14 dias de operação. Este aumento está relacionado com a dispersão de sólidos ao longo do tempo, ou seja, ao longo do tempo agregados de partículas sólidas vão dispensando em partes mais pequenas, que partem com a ajuda da agitação e da temperatura do reator. Na amostragem do reator na fase inicial e no tempo 14 dias, a recolha no tubo de amostragem (descrito na secção 2.3) através de uma seringa, não apanhou as partículas grandes de sólidos. Por isso os valores de CQO dissolvido e total são mais baixos no tempo inicial. Na experiência 4, observa-se na Tabela 4.17 que há uma diminuição na concentração de CQO total, tal como seria de esperar, verificando-se a degradação de matéria orgânica. No entanto verifica-se que o valor de CQO dissolvido sofre um aumento a partir do tempo inicial. A avaliar pela tendência de diminuição dos valores de concentração de CQO total, pode-se concluir que o CQO suspenso está a diminuir



porque ocorre o passo da hidrólise da DA. Assim, verifica-se que na experiência 3, ocorreu degradação de matéria orgânica, depois de ensaios de adições de sólidos, a partir dos 30 dias de operação, com uma taxa de remoção de CQO total de 22.24%. Na experiência 4, a taxa de remoção de CQO total foi de 37.65% entre o tempo inicial e os 38 dias de operação. Estes resultados estão de acordo com o valor de volume total de biogás produzido que também é superior na experiência 4 que na experiência 3, 2229 mL e 1200 mL aos 14 dias, respetivamente (Tabela 4.17). É ainda importante frisar que na experiência 4 foi utilizado um contabilizador de barreira líquida (também utilizado nas experiências 1 e 2), enquanto na experiência 3, este volume foi contabilizado pelo contabilizador *tico 731 HENGSTLER* (secção 2.5), tendo este uma contabilização mais precisa. Mesmo assim, o volume de biogás contabilizado na experiência 3, aos 14 dias de operação é inferior ao contabilizado na experiência 4, por um sistema menos eficiente.

Na ETAR de Viana do Castelo a remoção de SVT é de 45% (m/v) e a remoção de sólidos totais (matéria seca) é de 7.5% (digestor alimentado com 4% (m/v) de MS e a concentração de saída do digestor com 3.7% (m/v)) [58].

Num estudo sobre a influência de inóculo de chorume bovino no desempenho de reatores anaeróbios para o tratamento de resíduos sólidos urbanos, obtiveram-se eficiências de remoção de SVT entre 31% e 54% [73]. Dos resultados obtidos neste ensaio (Tabela 4.16), só as condições aplicadas na experiência 4 permitiram obter um resultado semelhante, 56%, sendo a maior taxa de remoção de SVT das quatro experiências estudadas. Na experiência 3 foi obtido um valor de 7%, que parece estar relacionado com efeito provocado com a aplicação das gorduras de ETAR (GPL) como co-substrato. Tal como se pode observar na Figura 4.23, na experiência 3, foi utilizada uma proporção de 19% de gorduras de ETAR (GPL) que podem ter inibido o processo de DA. Apesar das gorduras terem um potencial significativo para melhorar o rendimento da produção de biogás a partir do sistema de DA, estas (no caso de serem gorduras de alta resistência) também podem provocar vários problemas, como por exemplo a adesão às lamas, causando inibição na transferência de massa de nutrientes e levando assim ao fracasso do processo de DA [71]. Um pré-tratamento às gorduras (GPL) provavelmente teria sido fundamental para melhorar o processo de DA, contudo a viabilidade do mesmo teria de ser estudada [87].

Tal como já se explicou atrás, uma vez que não foi possível determinar a composição de carbono dos substratos, através do parâmetro COT (carbono orgânico total) ou através da composição elementar, considera-se como aproximação para o valor de carbono o parâmetro SVT. O azoto Kjeldahl representa o azoto orgânico e amoniacal,



considerando-se este por aproximação o valor de azoto total. Tendo em conta estes pressupostos e os valores recomendados na literatura para a razão C:N:P (Tabela 4.18), observa-se que nas experiências 3 e 4, foi utilizada uma mistura de substratos com concentração de fósforo (P) e de azoto (N) superior à recomendada pela literatura [35], mais na experiência 4 do que na 3 no que diz respeito ao azoto.

Tabela 4.18 - Comparação entre a razão C:N:P obtida na experiência 3 e 4, no tempo inicial, e o valor descrito na literatura.

	Carbono (C)	Azoto (N)	Fósforo (P)
Razão teórica C:N:P [35]	200	5	1
Exp.3			
Valor obtido (g/L)	SVT = 47.26	1.71	0.45
Valor ideal (g/L)		1.18	0.24
Exp.4			
Valor obtido (g/L)	SVT = 19.02	1.18	0.28
Valor ideal (g/L)		0.48	0.10
Razão teórica CQOt:N:P [76]	100	2	0.28
	100	2.5	0.1
Exp.3			
Valor obtido (g/L)	CQOt = 70.78	1.71	0.45
Valor ideal (g/L)		1.42 - 1.77	0.07 - 0.20
Exp.4			
Valor obtido (g/L)	CQOt = 39.22	1.18	0.28
Valor ideal (g/L)		0.78 - 0.98	0.04 - 0.11
Razão teórica N/ST e P/ST [77]		Min: 2.70% \geq N/ST \leq 4.00%	Min: 0.55% \geq P/ST \leq 1.72%
		Máx: 5.20% \geq N/ST \leq 9.60%	Máx: 0.84% \geq P/ST \leq 2.00%
Exp. 3 (valor obtido)	ST = 57.26 g/L	2.99%	0.78%
Exp. 4 (valor obtido)	ST = 30.10 g/L	3.92%	0.93%

Nota: O valor ideal é calculado com base nos valores indicados pela literatura

Comparando a razão de N:ST e P:ST obtidas nas duas experiências com os valores da mesma razão referidos pela literatura, conclui-se que os valores obtidos encontram-se na mesma gamas de valores que os descritos, tanto para a experiência 3 como para a 4 [77]. Analisando os valores das razões CQO:N e CQO:P dos valores referidos na literatura com os valores obtidos é possível observar que na experiência 3 se trabalhou com uma concentração dentro do intervalo referido pela literatura (1.71 g/L, devendo ser 1.42 g/L – 1.77 g/L) e com um excesso na concentração de fósforo (0.45, devendo ser 0.07 g/L – 0.20 g/L). Na experiência 4 também se trabalhou com concentrações em excesso, tanto para o azoto como para o fósforo, ou seja, trabalhou-se com uma concentração de azoto de 1.18 g/L, devendo estar compreendida entre 0.78 e 0.98 g/L, e com uma concentração de fósforo de 0.28 g/L, devendo ser entre 0.04 e 0.11 g/L [76].



Para além da análise ao N-Kjeldahl e ao fósforo, foi ainda analisada a presença de outros nutrientes, entre eles o potássio (K), o cálcio (Ca), o magnésio (Mg) e o ferro (Fe). Os resultados obtidos de concentração de nutrientes em ambas as experiências estão descritos na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Concentrações de nutrientes no tempo inicial nas experiências 3 e 4.

	Experiência	Tempo	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/kg) ¹
Potássio (K)	Exp. 3	Inicial	790.12	13798.87
	Exp. 4	Inicial	734.63	24406.39
Cálcio (Ca)	Exp. 3	Inicial	1698.88	29669.49
	Exp. 4	Inicial	609.66	20254.57
Magnésio (Mg)	Exp. 3	Inicial	234.18	4089.80
	Exp. 4	Inicial	388.85	12918.55
Ferro (Fe)	Exp. 3	Inicial	656.01	11456.65
	Exp. 4	Inicial	378.00	12458.47

¹ Concentração apresentada em mg/kg de resíduo seco.

A partir da Tabela 4.19 observa-se que as concentrações de potássio (K) apresentam valores idênticos nas experiências 3 e 4, 790.1 mg/L e 734.6 mg/L. Em relação ao cálcio (Ca), verifica-se que na experiência 3 se trabalhou com uma concentração de cálcio superior à da experiência 4, 1698.8 mg/L e 609.6 mg/L respetivamente. O magnésio (Mg) e o ferro (Fe) são os que apresentam valores de concentração mais baixos, de entre os nutrientes estudados, no entanto na experiência 3 trabalhou-se com uma concentração de ferro mais elevada (656.0 mg/L), aproximando-se esta dos valores de concentração de potássio e cálcio da experiência 4, 734.6 mg/L e 609.6 mg/L. Comparando estes valores com os que foram obtidos nas experiências 1 e 2 (Tabela 4.6), verifica-se que nas experiências 3 e 4 se trabalha sempre com concentrações superiores, no que diz respeito a estes nutrientes.

Comparando os valores de concentração de nutrientes, descritos na Tabela 4.19, com os valores referidos pela literatura (Tabela 4.7 – secção 4.2.1), verifica-se que os valores determinados experimentalmente neste estudo apresentam alguma discrepância em relação a algumas referências da literatura, sendo esta mais significativa quando comparada com as experiências 1 e 2. O cálcio e o ferro são os nutrientes que apresentam a maior discrepância em relação aos valores descritos na literatura, sendo os valores de concentração ferro, obtidos em ambas as experiências (3 e 4), muito superiores aos referidos na literatura (1800 mg/kg, 442.4 mg/kg ou 8.64 mg/L). Os valores obtidos para o cálcio também se encontram acima dos valores referidos pela literatura (4000 mg/kg, 1767 mg/kg, 194 mg/L ou 340 mg/L). No entanto a literatura apresenta valores de concentração, tais como 10000 mg/kg e 799 mg/L para o potássio e



3000 mg/kg e 272.8 mg/L para o magnésio, cujos valores obtidos nas experiências 3 e 4 se aproximam dos valores mencionados. Tendo em conta que as concentrações ótimas no processo de DA são 200 – 400 mg/L, 100 – 200 mg/L e 75 – 150 mg/L para o potássio, cálcio e magnésio respetivamente [64], pode-se verificar que tanto na experiência 3 como na experiência 4, os valores obtidos encontram-se acima dos valores de concentração ótima, referidos pela literatura. Contudo, apesar destes valores se encontrarem acima do valor de concentração ótima, estes ainda se encontram bem abaixo dos valores de inibição moderada (2500 – 4500 mg/L para o potássio e também para cálcio e 1000 – 1500 mg/L para o magnésio). A literatura refere ainda que os valores de inibição para o potássio o cálcio e o magnésio encontram-se acima dos 12000 mg/L, 8000 mg/L e 3000 mg/L respetivamente [64].

Avaliação da presença de metais pesados no processo de DA

Tendo em conta que a presença de metais pesados pode ser prejudicial para o desempenho de processo de formação de biogás, e tendo em atenção que depois do processo de digestão anaeróbia de lamas, estas podem ser destinadas à agricultura, sendo usadas como substrato agrícola, foram também determinadas as concentrações de metais pesados. Os metais estudados foram o cádmio (Cd), o crómio (Cr) e o chumbo (Pb). Os valores de concentração para os metais pesados, obtidos experimentalmente nas duas experiências estão apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Concentrações de metais pesados nas experiências 3 e 4.

	Experiência	Tempo	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/Kg) ¹
Cádmio (Cd)	Exp. 3	Inicial	0.06	1.01
		Final	0.06	1.13
	Exp. 4	Inicial	0.04	1.37
		Final	0.04	2.11
Crómio (Cr)	Exp. 3	Inicial	1.13	19.78
		Final	1.08	19.88
	Exp. 4	Inicial	0.56	18.49
		Final	0.52	28.45
Cumbo (Pb)	Exp. 3	Inicial	1.75	30.61
		Final	1.54	28.35
	Exp. 4	Inicial	1.24	40.08
		Final	1.25	67.62

¹ Concentração apresentada em mg/kg de resíduo seco.

Analisados os resultados obtidos experimentalmente para a determinação de metais pesados, pode-se observar que em ambas as experiências, o cádmio é o que apresenta um valor de concentração mais baixo e o Chumbo um valor de concentração mais elevado. Verifica-se também que a concentração de metais pesados é sempre



ligeiramente superior na experiência 3, ou seja, o cádmio apresenta uma concentração de 0.06 mg/L na terceira experiência e uma concentração de 0.04 mg/L na experiência 4. Os valores de concentração do crómio variam entre 1.13 mg/L e 1.08 mg/L na experiência 3 e entre 0.56 mg/L e 0.52 mg/L na experiência 4. Em relação à concentração de Chumbo os valores estão entre 1.75 mg/L e 1.54 mg/L na terceira experiência e entre 1.24 mg/L e 1.25 mg/L na quarta experiência. Comparando estes valores obtidos nas experiências 3 e 4 com os valores obtidos nas experiências 1 e 2, verifica-se também que nas experiências 3 e 4 se trabalhou com concentrações de metais pesados superiores, sendo os maiores valores registados na experiência 3, que podem ser também a justificação para os fracos resultados na eficiência de DA na degradação dos substratos.

Conforme o que está descrito na literatura (Tabela 4.9 – secção 4.2.1), os valores de concentração de metais pesados presentes em substratos semelhantes aos utilizados neste estudo, são de 0.0 – 6.8 mg/L para o cádmio, 0.13 – 31.0 mg/L para o crómio e 0.14 – 0.41 mg/L para o chumbo. Assim, verifica-se que os valores obtidos nas experiências 3 e 4 apresentam uma concentração de cádmio dentro da gama dos valores referidos, 0.06 e 0.04 mg/L respetivamente. No entanto, as concentrações de crómio e chumbo estão ligeiramente acima dos valores referidos, mais na experiência 3 do que na 4. Mesmo assim, as concentrações de metais pesados nas duas experiências (3 e 4) não representam toxicidade para os microrganismos, uma vez que o limite de toxicidade se encontra acima dos 250 mg/L no cádmio, 260 mg/L no crómio e 340 mg/L no chumbo (Tabela 4.9). Desta forma as concentrações de metais pesados obtidas não representam uma ameaça no desempenho do processo de DA. Tendo em consideração as concentrações de cádmio, crómio e chumbo, de acordo com o decreto de lei nº.118/2006, as lamas excedentes das experiências 3 e 4, poderiam ser aplicadas na agricultura como co-substrato, pois apresentam valores de concentração muito abaixo do limite, sendo o limite de concentração de 20 mg/kg, 1000 mg/kg e 750 mg/kg, para o cádmio, crómio e chumbo, respetivamente [10].

Carga orgânica específica aplicada ao longo do tempo

Na Figura 4.25 está representada a carga orgânica específica aplicada ao longo do tempo de 38 dias. Os valores apresentados foram calculados de acordo com a Equação 3.2, descrita na secção 3.2.

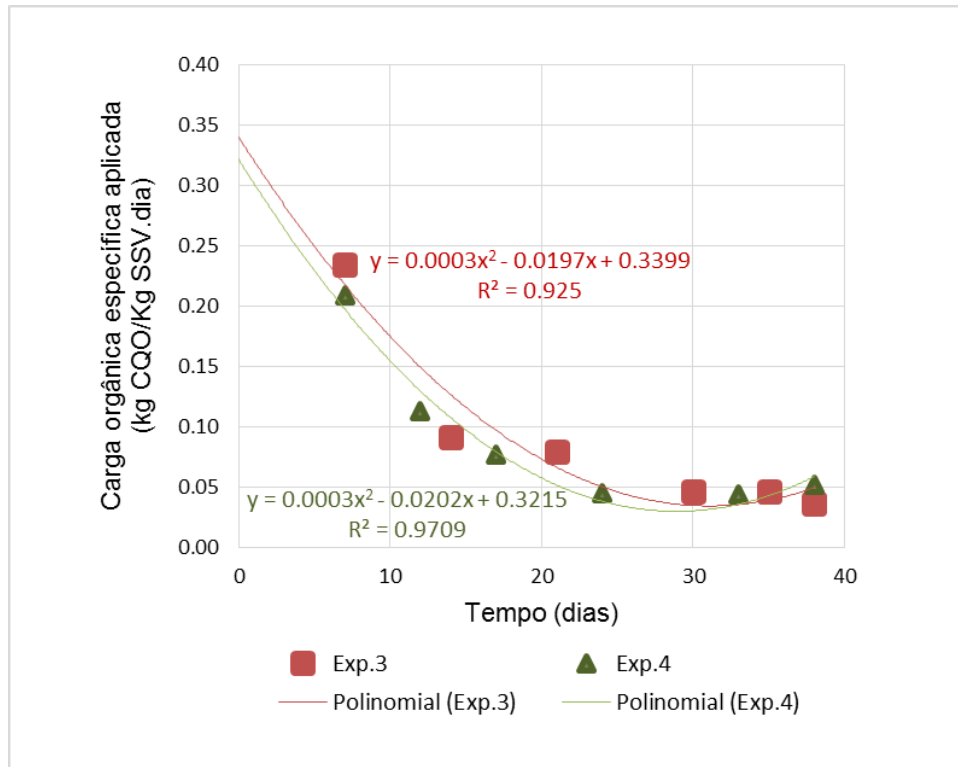
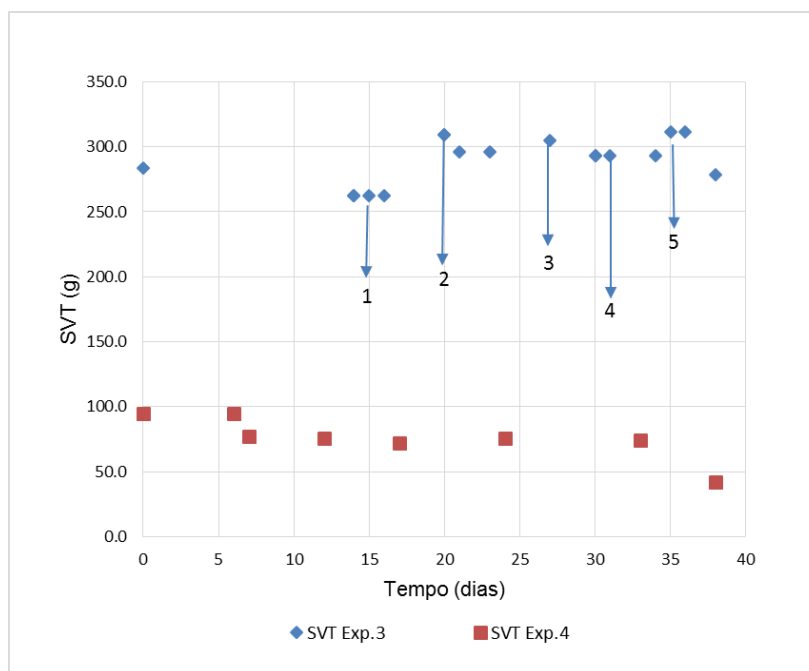


Figura 4.25 - Carga orgânica específica aplicada ao longo do tempo nas experiências 3 e 4.

Através da análise do gráfico da Figura 4.25, verifica-se a existência de linhas de tendência idênticas para as experiências 3 e 4. A precisão das mesmas, poderia ser melhorada com a identificação de mais pontos ao longo do tempo. Os valores obtidos de carga orgânica específica aplicada no tempo inicial, são os valores das ordenadas na origem das equações polinomiais das linhas de tendência das experiências 3 e 4, 0.34 Kg CQO Kg SSV⁻¹.dia⁻¹ e 0.32 Kg CQO Kg SSV⁻¹.dia⁻¹, respetivamente. Estes valores são ligeiramente superiores aos registados nas experiências 1 e 2. No entanto, valores obtidos nas experiências 3 e 4 encontram-se na mesma ordem de grandeza do valor que é descrito na literatura, 0.3 Kg CQO Kg SSV⁻¹.dia⁻¹, sendo que segundo a mesma fonte, o valor referido encontra-se ligeiramente abaixo do que o habitualmente relatado para a DA de esterco [82].

Avaliação do desempenho dos reatores de DA longo do tempo

As alterações de SVT nos reatores das experiências 3 e 4 durante todo o período de avaliação do sistema experimental são apresentadas na Figura 4.26.



- 1 – Adições de NaOH aos 14, 15 e 16 dias de operação na experiência 3;
 2 - Adição LVC+IVC+CPL aos 20 dias de operação na experiência 3;
 3 – Adição de IEA aos 27 dias de operação na experiência 3;
 4 – Adições de surfactante aos 30, 31 e 34 dias de operação;
 5 – Aumento da temperatura do reator para 50°C, aos 35 dias.

Figura 4.26 - Redução de SVT nas experiências 3 e 4, ao longo do tempo.

Como se pode observar na Figura 4.26, é notável que há uma maior redução de massa de SVT na experiência 4.

Tabela 4.21 - Variação da redução da massa de SVT nas experiências 3 e 4.

	Tempo (dias)	SVT (g)	Massa de SVT convertida (g)	Taxa Remoção massa de SVT (%)
Antes dos ensaios de adição de sólidos				
	0	283.56	-	-
	14	262.62	20.94	7.38
Tempo 14 dias – Início dos ensaios de adição de sólidos				
Exp.3	20	309.08	-	-
	21	296.21	12.87	4.16
	27	305.18	-	-
	30	293.15	12.03	3.94
	35	311.30	-	-
	38	278.32	32.98	10.59
Sem ensaios de adição de sólidos				
Exp.4	0	95.10	-	-
	12	76.05	19.05	20.03
	17	71.85	23.25	24.45
	38	42.20	52.90	55.63

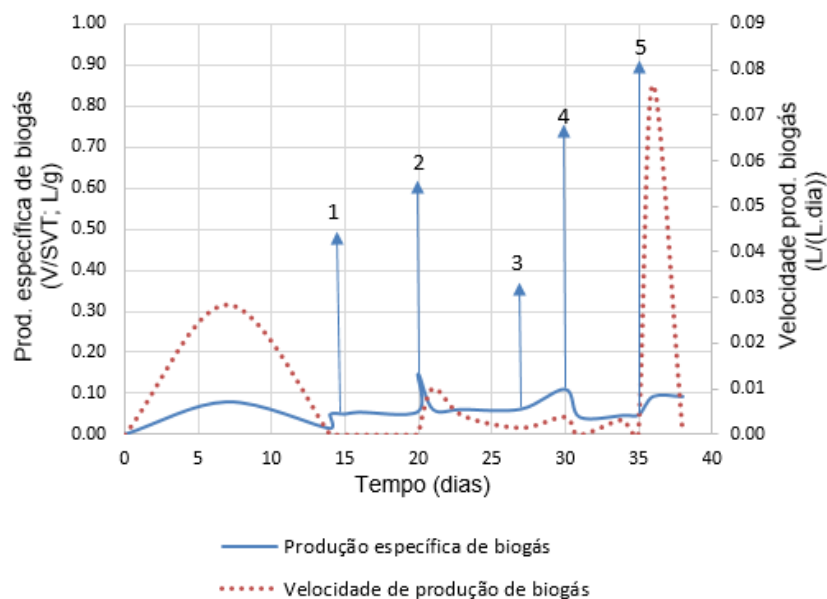
Analisando as alterações na degradação de substrato (SVT) apresentado na Tabela 4.21, observa-se que, a experiência 4 sofreu uma maior taxa de redução de SVT



do que na experiência 3 (antes dos ensaios de adição de sólidos), 55.63% e 7.38%, respetivamente. Na experiência 3, uma vez que se deixou de observar a degradação de matéria orgânica, a partir dos sete dias e o pH da mistura passou para valores baixos (entre 2 e 5.5), pensou-se que com a diminuição de pH, os microrganismos poderiam ter ficado inativos. Assim, fizeram-se adições de hidróxido de sódio (NaOH), aos 14, 15 e 16 dias levando o pH até ao valor de 6.9 (secção 2.8). Aos 20 dias de operação verificou-se que continuou a não haver degradação de matéria orgânica, reforçando ainda mais a ideia de que os microrganismos estariam inativos depois da diminuição de pH. Deste modo, foi feita uma adição dos substratos LVC, IVC e CPL, nas mesmas proporções do que foi introduzido inicialmente. O objetivo desta adição foi introduzir novo inóculo ativo. Após esta adição de substrato obteve-se uma taxa de remoção de massa de SVT de 4.16%, tendo estabilizado aos 21 dias de operação. Devido baixo valor na taxa de remoção de SVT, suspeitou-se ainda que o inóculo da ETAR de Viana de Castelo (IVC), poderia não ser apropriado por falta de microrganismos. Assim, aos 27 dias de operação, fez-se uma nova adição de inóculo da ETAR do Ave (IEA), o mesmo que foi utilizado na experiência 2. Verificou-se novamente uma baixa taxa de remoção de SVT, 3.94%. Posto tudo isto, concluiu-se que o problema deveria estar nas gorduras de ETAR (GPL), que foram utilizados como co-substrato no tempo inicial numa proporção de 19% da mistura total (Figura 4.23). Como já foi referido atrás, as gorduras podem provocar vários problemas como a adesão às lamas, causando inibição na transferência de massa de nutrientes e levando assim ao fracasso do processo de DA [71]. Aos 30, 31 e 34 dias de operação foram feitas adições de *surfactante* de *sodium dodecyl sulfat*e (descrito na secção 2.9). Segundo a literatura a aplicação do *surfactante* permite remover aderência das gorduras às lamas através da interação de uma estrutura conhecida como *micela* [88]. Contudo este ensaio continuou a não revelar resultados favoráveis. Aos 35 dias de operação aumentou-se a temperatura de reator para 50°C, uma gama de temperatura termófila. Os sistemas termófilos apresentam uma taxa de crescimento superior aos sistemas mesófilos [32]. Com isto obteve-se uma taxa de remoção de SVT de 10.59%, aos 38 dias de operação.

Na Figura 4.27 e na Figura 4.28 e são apresentadas para as experiências 3 e 4, a produção específica de biogás (SBP), volume de biogás por g de substrato em SVT, e velocidade de produção de biogás (BPR), ao longo do tempo. Os valores obtidos na experiência 4 não são rigorosos, pois durante o decorrer das duas experiências, houve perdas na contabilização de biogás, devido ao método. Na experiência 4 foi utilizado um contabilizador de gás de barreira líquida, tal como descrito na secção 2.5, que revelou

algumas limitações a contagem de volume de biogás. Neste equipamento foi utilizada uma solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) acidificada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) até pH 2. Possivelmente houve perda de gás por difusão através do líquido [25]. O biogás não só se dissolve nas soluções barreira como também tende a sair por difusão porque as pressões parciais do dióxido de carbono e de metano na atmosfera são mais baixas [83]. Para além disso, tendo o contabilizador um limite máximo de contagem de gás de apenas 160 cm^3 , houve inúmeras perdas na contabilização do biogás no período da noite e aos fins-de-semana. Na experiência 3, foi utilizado o contabilizador *tico 731 HENGSTLER*, nos períodos da noite e ao fim de semana. Este contabilizador tem a vantagem de ser mais rigoroso na contagem e de possuir um limite de contabilização de gás muito superior. Na experiência 4 esta tarefa tornou-se mais complicada devido aos volumes mais elevados que foram produzidos ao longo do tempo, tendo-se registado mais perdas durante os períodos da noite e fins-de semana.



- 1 – Adições de NaOH aos 14, 15 e 16 dias de operação na experiência 3;
- 2 - Adição LVC+IVC+CPL aos 20 dias de operação na experiência 3;
- 3 – Adição de IEA aos 27 dias de operação na experiência 3;
- 4 – Adições de *surfactante* aos 30, 31 e 34 dias de operação;
- 5 – Aumento da temperatura do reator para 50°C , aos 35 dias.

Figura 4.27 - Variação da produção específica de biogás e velocidade de produção de biogás, experiência 3.

Na experiência 3, observa-se através de Figura 4.27, que a produção específica de biogás manteve-se geralmente sempre abaixo dos 0.10 L/g de SVT. No entanto, a produção específica de biogás atingiu a valor máximo de 0.15 L/g de SVT, após a adição de LVC, IVC e CPL, aos 20 dias de operação. Foram ainda registados valores muito

próximos de 0,10 L/g de SVT, após a adição de IEA, aos 27 dias de operação e aos 35 dias de operação, após o aumento da temperatura do reator para os 50°C. Comparando os valores de produção específica com os obtidos nas experiências 1 e 2, verifica-se que os obtidos na experiência 3, são muito inferiores. A velocidade de produção de biogás (BPR) manteve-se geralmente abaixo de 0.01 L/(L.dia). Contudo, a velocidade de produção de biogás atingiu o um valor de cerca de 0.03 L/(L.dia), aos 7 dias de operação e atingiu o valor máximo absoluto de 0.075 L/(L.dia), após se ter aumentado a temperatura do reator para 50°C, aos 35 dias de operação.

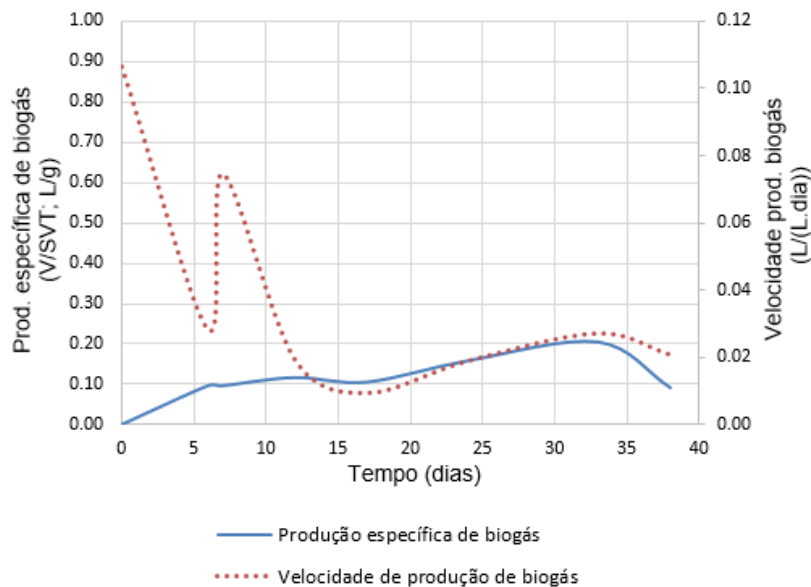


Figura 4.28 - Variação da produção específica de biogás e velocidade de produção de biogás, experiência 4.

Na experiência 4, em que não foram utilizadas gorduras de ETAR (GPL) como co-substrato, pode-se observar na Figura 4.28, uma maior produção específica em relação à experiência 3, mantendo-se geralmente sempre acima dos 0.10 L/g de SVT. É possível ainda observar na Figura 4.28, um comportamento de subida até aos 33 dias de operação, onde é registada uma produção específica de biogás de 0.21 L/g de SVT (Tabela 4.22). Os valores de produção específica de biogás registados na experiência 4 são mais ou menos idênticos aos registados na experiência 2, ainda que na segunda experiência se tenha registado um valor máximo de 0.23 L/g de SVT aos 45 dias de operação (secção 4.2.1). Pode-se ainda verificar na Figura 4.28 que a velocidade de produção de biogás registou os valores mais altos logo no início da operação, quando a produção específica e biogás era ainda muito baixa. Isto aconteceu porque no início da operação a temperatura do reator ainda se encontrava em subida até aos 35°C (valor em que deve de estabilizar). Com o aumento da temperatura há também uma expansão no



volume de biogás que é justificado pela equação dos gases ideais, descrita na Equação 4.1 (secção 4.2.1). Assim, estes valores mais elevados de volume contabilizado ao início, refletiram-se, numa velocidade de produção de biogás superior. Deste modo no tempo inicial foi registada uma velocidade de produção de biogás de 0.11 L/(L.dia) e aos 7 dias de operação foi atingido um novo pico de 0.07 L/(L.dia). A partir dos 7 dias de operação, verifica-se que velocidade de produção de biogás acompanha a linha de produção específica de biogás, registando o valor de 0.03 L/(L.dia), aos 33 dias, coincidindo com o instante em que o valor de produção específica de biogás registou o seu valor máximo, 0.21 L/g de SVT.

Na Tabela 4.22 está representada a massa de SVT convertida, o volume de biogás produzido e a produção específica de biogás (SPB).

Tabela 4.22 - Remoção de SVT e respetiva produção específica de biogás ao longo do tempo, nas experiências 3 e 4.

Tempo (dias)	Massa de SVT convertida (g)	Taxa de remoção de massa de SVT (%)	Volume de biogás produzido (L)	Produção específica de biogás (L/g de SVT)
7	-	-		0.08
14	20.94	7.38		0.02
20	-	-		0.15
21	12.87	4.16	2.062	0.06
27	-	-		0.06
30	12.03	3.94		0.11
35	-	-		0.05
38	32.98	10.59		0.09
7				
12				0.12
17				0.11
24	52.90	55.63	4.853	0.16
33				0.21
38				0.09

A partir da Tabela 4.22, comparando a SPB das duas experiências, verifica-se que na terceira, este parâmetro mantém-se geralmente abaixo dos 0.11 L/g de SVT. A partir de 7 dias de operação a produção específica mantém um comportamento mais ou menos constante, registando geralmente 0.06 L/g de SVT. No entanto, após terem sido realizadas adições de substrato e após se ter aumentado a temperatura do reator para 50°C, são registados picos de SPB, 0.15, 0.11 e 0.09 L/g de SVT aos 20, 30 e 38 dias de operação, respetivamente. Ao contrário desta tendência, na experiência 4, a SPB tem o valor de 0.10 L/g de SVT aos 7 dias de operação e aumenta na fase seguinte, nunca apresentando valores abaixo dos iniciais. Este comportamento é semelhante à literatura,



sendo o da experiência 4 mais idêntico, quando comparado com a experiência 2 [77]. É importante referir ainda, que na experiência 4, devido às limitações encontradas no sistema de contabilização de biogás que podem ter afetado a contagem do mesmo, estas provavelmente também afetaram os valores de produção específica de biogás, uma vez que ao longo do trabalho experimental se verificaram inúmeras perdas na contabilização de biogás. No entanto, os valores de SPB parecem estar concordantes com os discutidos anteriormente, uma vez que na experiência 4 se registaram valores superiores aos da experiência 3. Numa ETAR o valor de produção específica de biogás varia entre 0.3 e 0.5 L/g de SVT e aumenta ao longo do tempo [84], [64]. Considerando os valores obtidos à escala laboratorial, verifica-se que os valores obtidos na experiência 4, estão mais concordantes com os valores da ETAR, sendo que os valores da experiência 3, encontram-se mais abaixo. Segundo um estudo, realizado à escala laboratorial, sobre o aumento da produção de biogás numa ETAR por co-digestão com resíduos de indústrias de avicultura, verificou-se que a produção específica de biogás estabilizou ao fim de 20 dias, sem qualquer adição ao reator, num valor de 0.5 m³/Kg de SVT. No mesmo estudo foram realizadas adições do mesmo tipo de substrato utilizado inicialmente, em diferentes proporções, verificando-se um aumento da produção específica de biogás para 0.61 m³/Kg de SVT, aos 140 dias de operação do reator. Outros autores apresentam resultados semelhantes (0.57 m³/Kg de SVT e 0.61 m³/Kg de SVT) para o tratamento do mesmo tipo de resíduos [77]. Tanto a experiência 3 como a 4, quando comparadas com os valores referidos acima, apresentam valores inferiores, sendo que apenas foram feitas adições de substrato na experiência 3.

Os valores típicos da velocidade de produção de biogás (BPR) para reatores mesófilos variam entre 0.9 e 1.3 m³/(m³.dia) [64]. Comparando estes valores com os obtidos nas experiências 3 e 4, verifica-se ambas as experiências têm um valor de BPR muito abaixo dos valores típicos, sendo que o valor máximo obtido na experiência 3 foi de 0.08 L/(L.dia) e na experiência 4 de 0.11 L/(L.dia). Estes valores foram calculados para um volume de reator de 6 e 5 litros, respetivamente. Na Figura 4.29 está representada a produção de biogás por dia nas experiências 3 e 4.

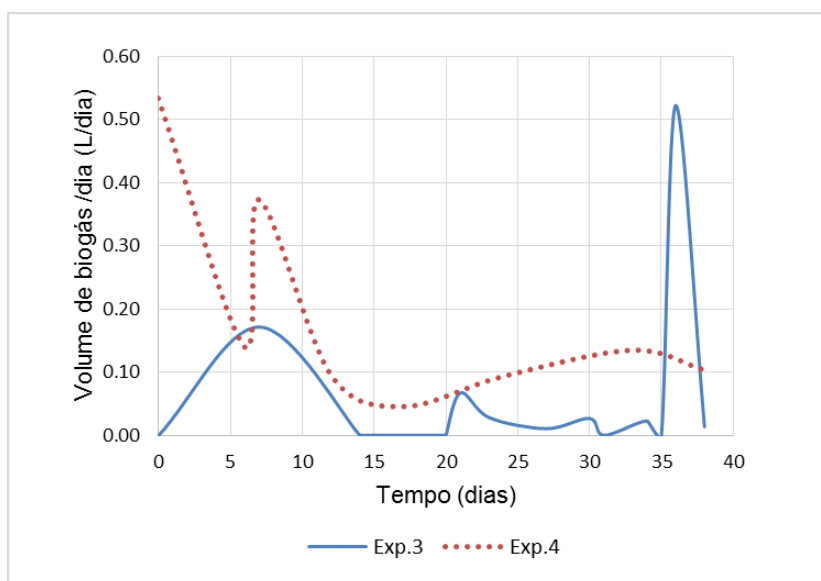


Figura 4.29 - Volume de biogás produzido por dia (L/dia) nas experiências 1 e 2.

Considerando que os valores representados na Figura 4.29, representam o BPR em 1L de reator, estes estariam mais próximos dos valores de BPR de referência, ou seja, a experiência 3 a produção de biogás atingiu o seu valor máximo absoluto 0.52 L/dia, após se ter aumentado a temperatura do reator para 50°C. Nos restantes períodos a produção de biogás foi muito baixa, sendo mesmo nula durante alguns períodos de tempo. Estes valores vão de encontro ao que tem sido discutido anteriormente, em relação aos baixos resultados na degradação de matéria orgânica na experiência 3. Na experiência 4, o valor máximo absoluto de produção de biogás foi registado logo ao início de operação, 0.53L/dia. Aos 7 dias de operação foi registado um novo pico de 0.37 L/dia e aos 33 dias aos 33 dias foi registada uma produção de biogás de 0.14 L/dia. Apesar de na experiência 4 terem sido registados valores de produção de biogás por dia (L/dia) superiores aos registados na experiência 3, verifica-se que foi na experiência 2 onde se registaram valores superiores, sendo que aí se registou o valor máximo absoluto de 0.68 L/dia. A experiência 4 apresenta valores mais próximos dos valores da literatura referentes à velocidade de produção de biogás (0.9 e 1.3 m³/(m³.dia)), em relação à experiência 3, no entanto a experiência 2 é a que apresenta valores mais próximos [64]. Com o quociente entre os valores, que foram agora mencionados, e o volume de substrato no reator (6 e 5 L, para as experiências 3 e 4, respetivamente), obtêm-se os valores que estão descritos na Figura 4.27 e na Figura 4.28, referentes à velocidade de produção de biogás (BPR). Como se pode verificar, esses valores estão muito abaixo dos valores referidos pela literatura [64], ao passo que se os mesmos fossem obtidos a partir



de 1 litro de substrato no reator se obtinham os mesmos valores que se apresentam na Figura 4.29 isto leva a concluir que seria benéfico ter aplicado uma mistura de substratos menos diluída, e com isto provavelmente se obteriam melhores resultados. No entanto na experiência 3, os resultados obtidos não estão tanto relacionados com a diluição da mistura, mas sim com os baixos valores na produção de biogás e degradação da matéria orgânica.

Degradação dos sólidos ao longo do tempo

Ao longo do tempo de operação da DA foram retiradas oito amostras de mistura do interior do reator na experiência 3 e sete amostras na experiência 4, a fim de fazer o acompanhamento da composição nos reatores ao longo do tempo. Assim para todas as amostras, foram determinados os sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos voláteis totais (SVT), sólidos suspensos voláteis (SSV), sólidos dissolvidos voláteis (SDV), sólidos fixos totais (SFT), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos dissolvidos fixos (SDF), CQO dissolvida e CQO total. Os vários tipos de sólidos são discutidos a seguir de forma organizada de acordo com o Esquema 4.1 (secção 4.2.1).

1. Solubilidade dos sólidos ao longo do tempo (ST, SST e SDT)

A partir de Figura 4.30, pode-se observar que na experiência 3, que os pontos referentes à concentração de ST e SST encontram-se distribuídos de forma inconstante, enquanto a concentração de SDT aumenta ao longo do tempo. Isto deve-se ao facto de terem sido feitas adições de substrato ao longo da experiência 3, devido à baixa produção de biogás e aos baixos resultados na degradação de substrato, que podem estar relacionados com as gorduras de ETAR (GPL). A dificuldade em degradar as gorduras, para além do que já foi referido atrás, pode também estar relacionada com o passo da hidrólise, pois este é um processo lento normalmente lento, sendo os lípidos, de forma geral hidrolisados mais lentamente do que as outras macromoléculas [22]. Contudo, apesar de não se observar uma alteração muito significativa na concentração de ST, nota-se que há uma diminuição maior nos SST, que é compensada pelo aumento de SDT, verificando-se a ocorrência do passo de hidrólise [20]. Na experiência 4, observa-se um comportamento diferente nas linhas de tendência de ST, SST e SDT. Nesta experiência não se efetuou qualquer adição ao reator. Pode-se então verificar que há uma diminuição nas linhas de tendências de ST e SST e que a linha de SDT

permanece constante ao longo do tempo, o que leva á conclusão de que a biomassa estará a ser maioritariamente consumida a partir dos SST.

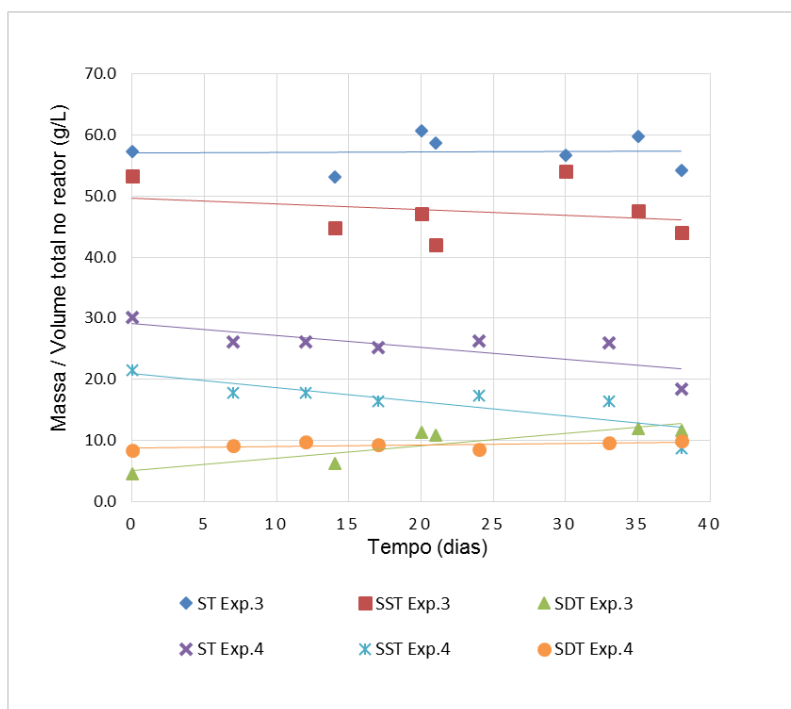


Figura 4.30 - Variação de ST, SST e SDT nas experiências 3 e 4, ao longo do te

2. Degradação dos sólidos totais ao longo do tempo (ST,SVT e SFT)

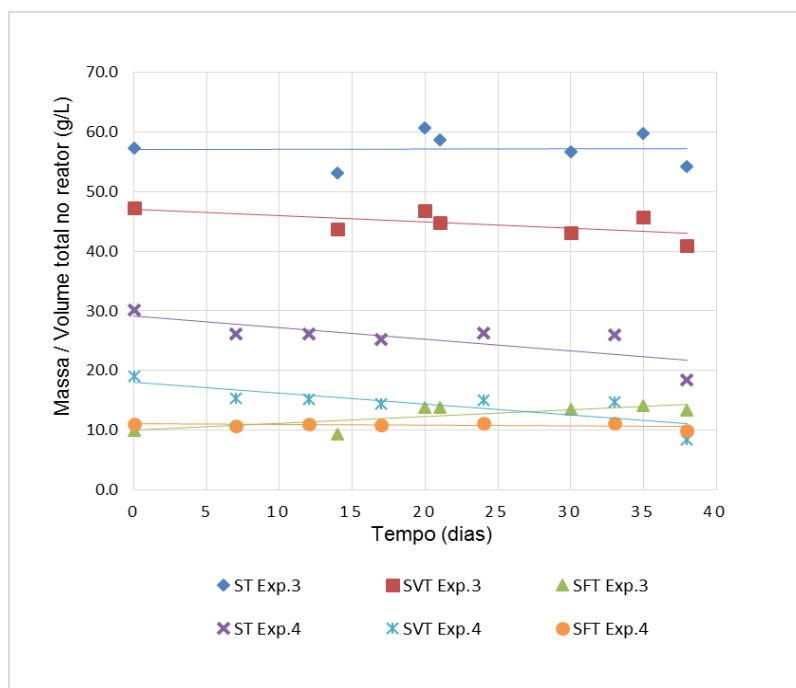


Figura 4.31 - Variação dos ST, SVT e SFT nas experiências 3 e 4 ao longo do tempo.

A partir da Figura 4.31, é possível observar que apesar das diferentes concentrações de sólidos totais (ST) entre a experiência 3 e 4, estas registam valores de SFT mais ou menos idênticos, sendo que na experiência 4 a sua linha de tendência se mantém constante e na experiência 3 regista uma ligeira subida ao longo do tempo em consequência das adições de foram feitas ao reator. Analisando as linhas de tendência de SVT, pode-se verificar que houve uma ligeira degradação de matéria orgânica na experiência 3, contudo foi na experiência 4 que se verificou uma maior degradação, pois a sua linha de tendência de SVT, apresenta um declive mais acentuado.

3. Degradação dos sólidos suspensos ao longo do tempo (SST, SSV, SSF)

Analisando as linhas de tendência de sólidos suspensos ao longo do tempo, Figura 4.32, verifica-se que a concentração de SSF é praticamente igual nas experiências 3 e 4. A avaliar pelas linhas de tendência de SSV, observa-se um maior declive na experiência 4, indicando que houve maior degradação em relação à experiência 3.

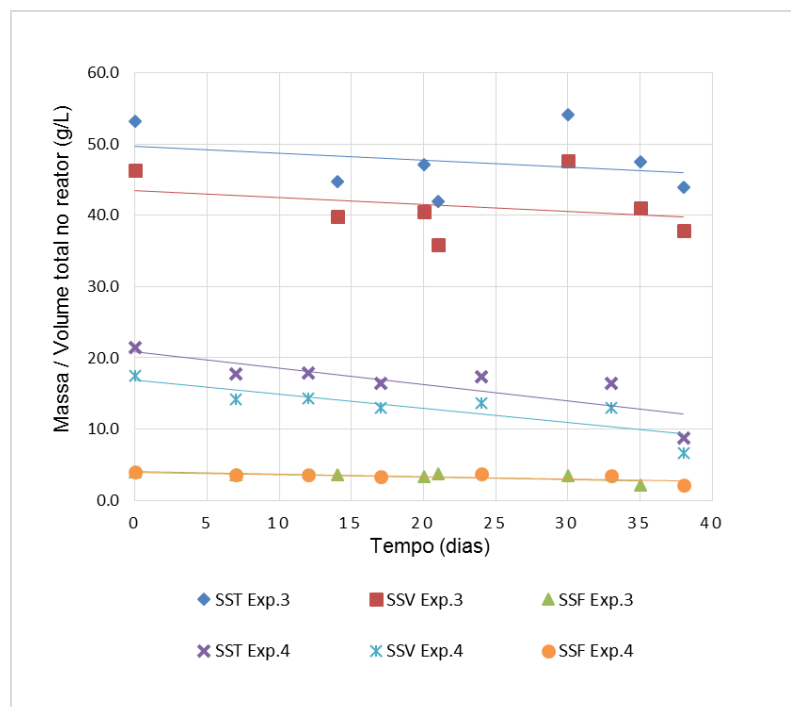


Figura 4.32 - Variação nos SST, SSV e SSF nas experiências 3 e 4 ao longo do tempo.

4. Degradação de sólidos dissolvidos ao longo do tempo (SDT, SDV e SDF)

A partir da Figura 4.33, é possível observar que na experiência 3 que a partir dos 14 dias de operação houve uma subida nos valores de concentração de SDT, SDV e SDF, que se deve às adições de sólidos que foram feitas ao reator. Na experiência 4,

verifica-se um comportamento mais ou menos constante nos valores de concentração de sólidos dissolvidos. Estes valores levam a concluir que a produção de biogás deve ter ocorrido com a degradação dos sólidos suspensos voláteis (SSV) e não com a degradação dos sólidos dissolvidos voláteis (SDV).

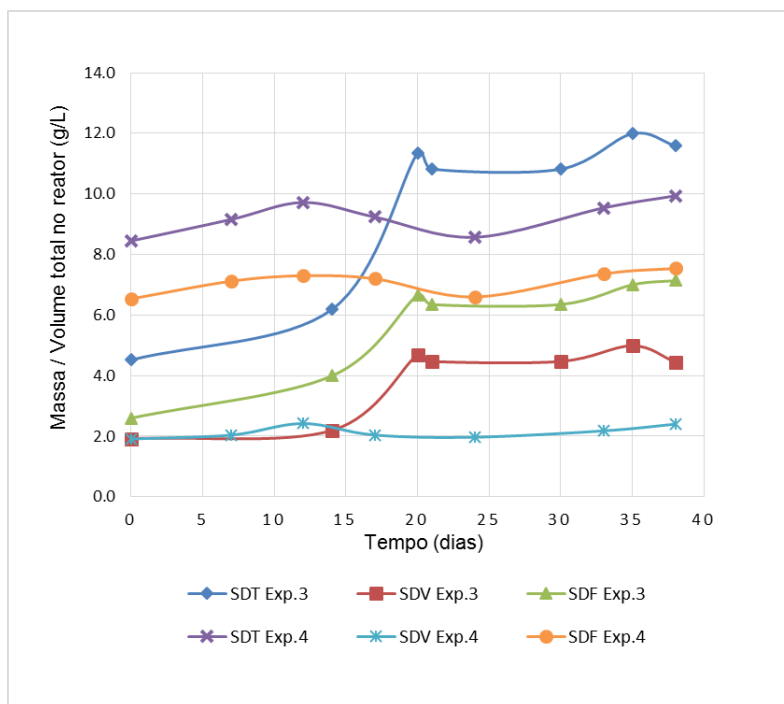
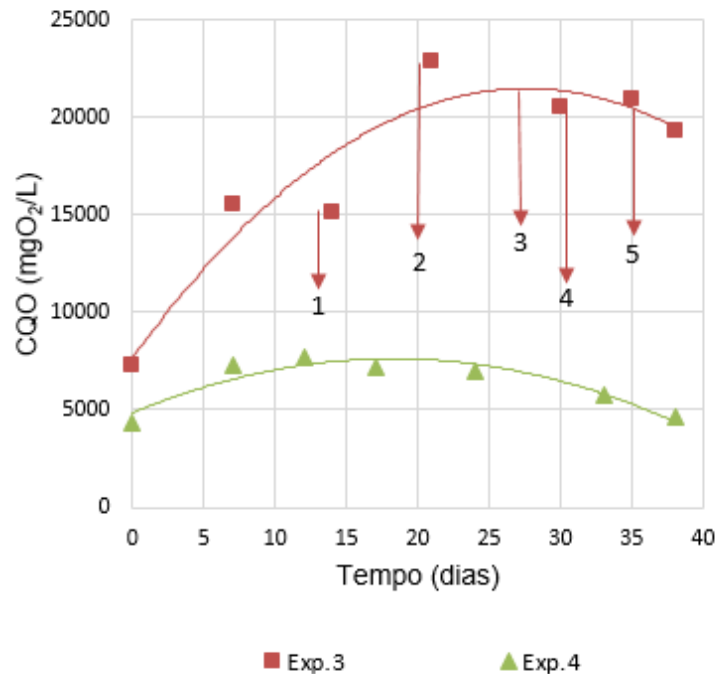


Figura 4.33 - Variação dos SDT, SDV e SDF ao longo do tempo nas experiências 3 e 4.

Degradação de CQO dissolvido ao longo do tempo

Na experiência 3, a partir da Figura 4.34, é possível observar que a linha de CQO dissolvido aumenta ao longo do tempo, em resultado das adições de substrato que foram feitas no período de operação do reator, havendo portanto um aumento de matéria orgânica disponível para biodegradação. No entanto não é só este fator que contribui para o aumento da concentração de CQO dissolvida ao longo do tempo, pois aos 7 dias de operação, instante em que ainda não foi feita nenhuma adição, verifica-se um aumento em relação ao tempo inicial. Como já foi referido atrás este aumento deve-se à ocorrência de uma melhor dispersão de sólidos ao longo do tempo. Na amostragem do reator nas fases iniciais (tempo 0 e 7 dias), o tubo de amostra do reator tem um diâmetro muito pequeno, não apanhando as partículas grandes de sólidos. A partir dos 20 dias de operação, momento em que é adicionado ao reator LVC, IVC e CPL, começa-se a registar uma degradação de CQO dissolvido até ao final da operação, 38 dias.

Na experiência 4, a linha de tendência da CQO dissolvida sofre também uma subida até aos 12 dias de operação, verificando-se o passo da hidrólise do substrato. A partir dos 12 dias de operação observa-se a degradação do CQO dissolvido.

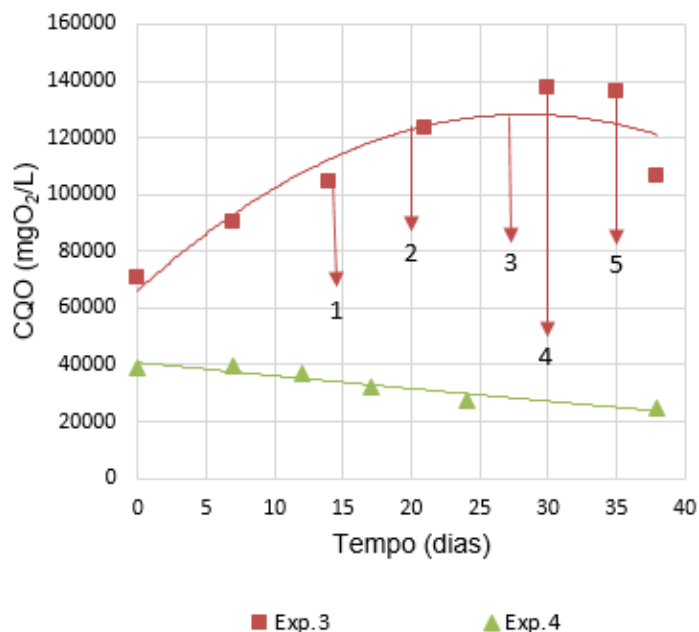


- 1 – Adições de NaOH aos 14, 15 e 16 dias de operação na experiência 3;
- 2 - Adição LVC+IVC+CPL aos 20 dias de operação na experiência 3;
- 3 – Adição de IEA aos 27 dias de operação na experiência 3;
- 4 – Adições de *surfactante* aos 30, 31 e 34 dias de operação;
- 5 – Aumento da temperatura do reator para 50°C, aos 35 dias.

Figura 4.34 - Variação do CQO dissolvido ao longo do tempo nas experiências 3 e 4.

Degradação de CQO total ao longo do tempo

A partir da Figura 4.35, observa-se na experiência 3 um aumento do CQO total até aos 30 dias de operação, sofrendo um decréscimo a partir desse momento. Este aumento é justificado com o que foi dito anteriormente, ou seja, a dispersão dos sólidos nas amostragens e as adições de sólidos ao longo do tempo. A linha de tendência de CQO total na experiência 4, indica que a degradação de matéria orgânica desde o tempo inicial até aos 38 dias de operação.



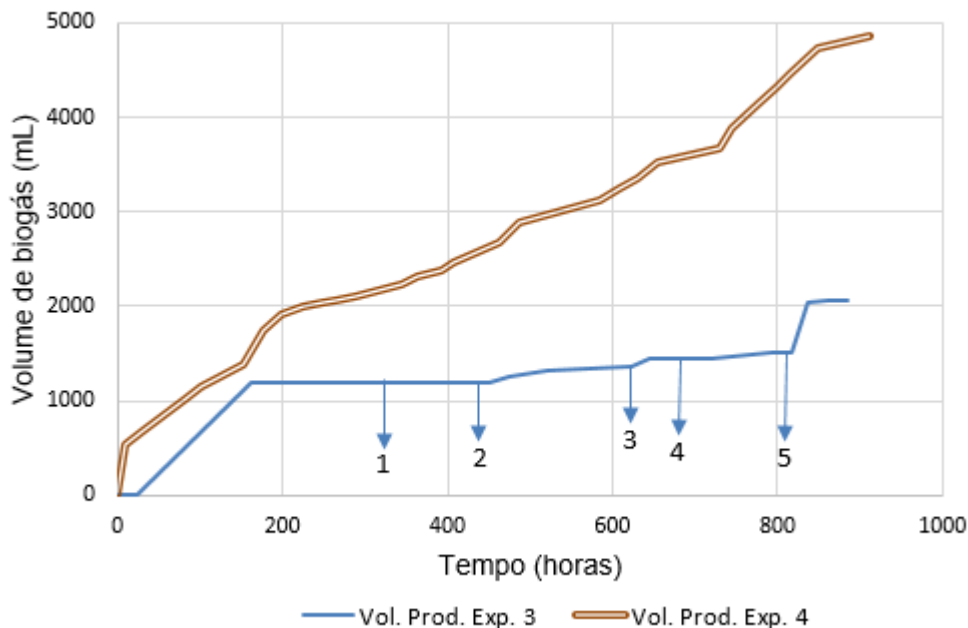
- 1 – Adições de NaOH aos 14, 15 e 16 dias de operação na experiência 3;
- 2 - Adição LVC+IVC+CPL aos 20 dias de operação na experiência 3;
- 3 – Adição de IEA aos 27 dias de operação na experiência 3;
- 4 – Adições de *surfactante* aos 30, 31 e 34 dias de operação;
- 5 – Aumento da temperatura do reator para 50°C, aos 35 dias.

Figura 4.35 - Variação de CQO total ao longo do tempo nas experiências 3 e 4.

Produção de biogás ao longo do tempo

Na Figura 4.36, apresenta-se o gráfico de produção de biogás ao longo do tempo nas experiências 3 e 4. Pode ser observado a partir da 4.34, que na experiência 4, sem a aplicação de gorduras de ETAR (GPL), sem efetuar nenhuma adição de sólidos e com o mesmo tempo de retenção da experiência 3, se conseguiu obter uma produção de biogás superior, o que reforça a ideia de uma inibição na experiência 3 devido às gorduras. Comparando estes valores de produção com as experiências anteriores (1 e 2), conclui-se que foi na experiência 2 onde houve uma maior produção de biogás, 11445 mL (Tabela 4.12), tendo ocorrido durante 92 dias. Nas experiências 1 e 2, nos mesmos tempos de retenção das experiências 3 e 4 (38 dias) foram produzidos 3284 mL e 7048 mL de biogás, respetivamente (Anexo 7). Nas experiências 3 e 4 produziram-se 2062 mL e 4853 mL de biogás respetivamente (Tabela 4.23). Deste modo, verifica-se que aos 38 dias de operação, a produção de biogás na experiência 2 é superior, sem terem sido feitas adição ao reator (na experiência 2 a primeira adição de ensaio preliminar realizou-se aos 58 dias de operação). A produção de biogás, na experiência 3, foi quantificada com o contabilizador *tico 731 HENGSTLER*, nos períodos da noite e fins-de-semana. Nos restantes períodos da experiência 3 e ao longo de todo o tempo de operação da

experiência 4, foi utilizado o contabilizador de barreira líquida, o mesmo utilizado nas experiências 1 e 2. Ambos os contabilizadores estão descritos na secção 2.5 (Figura 2.9-A). Na experiência 4 começou a haver produção de biogás logo que a experiência deu início, tendo o sistema começado a contabilizar gases, num tempo de retenção mais curto que na experiência 3.



- 1 – Adições de NaOH aos 14, 15 e 16 dias de operação na experiência 3;
- 2 - Adição LVC+IVC+CPL aos 20 dias de operação na experiência 3;
- 3 – Adição de IEA aos 27 dias de operação na experiência 3;
- 4 – Adições de *surfactante* aos 30, 31 e 34 dias de operação;
- 5 – Aumento da temperatura do reator para 50°C, aos 35 dias.

Figura 4.36 - Produção de biogás nas experiências 3 e 4.

Tal como nas experiências 1 e 2, observou-se que nas primeiras horas de operação da experiência 4, foi contabilizado um volume de biogás relativamente elevado, que está relacionado em a subida da temperatura do reator até aos 35°C que provoca a expansão de gases, sendo isto comprovado pela equação dos gases ideais (Equação 4.1).

Na Tabela 4.23 apresentam-se os volumes de biogás quantificados após cada adição de sólidos efetuada no reator.



Tabela 4.23 – Produção de biogás quantificada em cada adição de substrato efetuada no reator nas experiências 3 e 4.

Tempo (dias)	Amostra adicionada	Quantidade adicionada	Volume de biogás quantificado (mL)
Experiência 1			
0 -14	-	-	1200
14 - 20	NaOH	66 mL	0
20 - 27	LVC+IVC+CPL	600 g	165
27 - 30	IEA	200 g	80
30 - 35	Surfactante	8 g	68
35 - 38	-	-	548 ¹
Volume total de biogás			2061
Experiência 2			
0 - 38	-	-	4853
Volume total de biogás			4853

¹ Produção de biogás após o aumento da temperatura do reator para 50°C.

Na sequência da diminuição de produção de biogás registada ao fim de 14 dias de operação na experiência 3, adicionou-se uma solução de hidróxido de sódio para aferir a pH até um valor de 6.9, não havendo produção de biogás até aos 20 dias de operação. Conforme se pode observar na Tabela 4.23, com as restantes adições de sólidos houve produções de biogás relativamente baixas, 165 mL, 80 mL e 68 mL, com as adições de hidróxido de sódio (NaOH), LVC, IVC, CPL e IEA, respetivamente. Com o aumento da temperatura do reator para 50°C, verificou-se uma maior produção de biogás em relação às restantes adições, 548 mL. Contudo este volume, possivelmente, está relacionado com a expansão de gases, devido à subida da temperatura no reator (Equação 4.1).

Identificação e composição de gases produzidos no processo de DA

As análises à composição do biogás produzido nas experiências 3 e 4 foram feitas através de analisador de gás *Geotech GA 5000* (secção 2.6.2). Na experiência 3, ao longo de todo o período de operação, devido à baixa produção de biogás ao longo do tempo de operação do reator, houve muita dificuldade em conseguir obter uma amostra que fosse suficiente para a análise. Deste modo, apenas foi possível fazer uma análise à composição de biogás. Foram feitas outras tentativas de análise, mas não tiveram sucesso devido ao insuficiente volume de amostra no contabilizador de barreira líquida (Figura 2.9 – A). Os resultados da análise à composição e identificação dos gases produzidos no processo de DA, nas experiências 3 e 4, estão descritos na Tabela 4.24.

Na experiência 3, a única análise efetuada, revela um baixo valor na composição de metano, sendo o valor de dióxido de Carbono muito superior. Na experiência 4, já é possível observar a composição do biogás ao longo de todo o tempo de operação.



Verifica-se que após um dia de operação do reator, há uma produção de metano ainda muito reduzida, 1% (v/v), sendo a composição de dióxido de carbono ainda superior. Esta tendência mantém-se até aos 6 dias de operação, momento em que se passa a observar uma maior produção de metano em relação ao dióxido de carbono, 24% (v/v) e 10.4% (v/v) respetivamente. Aos 7 dias de operação a composição de metano atinge o valor de 37.5% (v/v). A partir desse momento observam-se valores de composição de metano inferiores, coincidindo com o instante em que se observou uma diminuição de pH no reator, como se poderá ver mais à frente. Passados alguns dias pH da mistura de substrato reatou voltou a ajustar-se assumindo a mesma gama de valores registados inicialmente. Assim, aos 24 dias de operação regista-se uma composição de 42.8% (v/v) de metano e 28.8% (v/v) de dióxido de carbono. O valor mais alto de composição de metano foi atingido aos 34 dias de operação registando 50.3% (v/v) (Tabela 4.24).

Tabela 4.24 - Identificação e composição dos gases produzidos nas experiências 3 e 4.

Tempo de operação (dias)	Pressão atmosférica (mbar)	Pressão relativa (mbar)	CH ₄ (% (v/v))	CO ₂ (% (v/v))	O ₂ (% (v/v))	Bal ¹ (% (v/v))
Experiência 3						
37	1010	23.50	6.1	43.5	2.8	47.6
Experiência 4						
1	1018	23.96	1.0	11.0	18.4	69.6
4	1009	22.78	10.4	50.0	2.1	37.6
6	1017	26.82	24.0	10.4	10.8	54.8
7	1012	22.16	37.5	27.8	5.5	29.2
12	1014	21.70	7.6	4.4	18.4	69.6
17	1010	23.82	10.1	5.1	17.8	66.9
20	1020	21.42	16.1	2.7	18.2	63.0
24	1009	22.26	42.8	28.8	6.3	22.1
27	1015	28.89	24.1	4.0	17.0	54.9
32	1014	25.98	49.9	20.9	7.8	21.4
34	1016	21.39	50.3	21.6	7.5	20.6
38	1023	21.52	43.7	6.9	13.0	36.4

¹ Valor residual de N₂ (secção 2.6.2)

Segundo a literatura, os valores médios da composição do biogás compreendem-se entre 60 a 70% de metano (CH₄) e 30 a 35% de dióxido de carbono (CO₂), sendo que há ainda vestígios de outros gases, tais como oxigénio (O₂), azoto (N₂), ácido sulfídrico (H₂S), amoníaco (NH₃), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (COV). Estes valores podem variar consoante a matéria-prima utilizada [27]. Os valores obtidos para a composição de metano encontram-se um pouco abaixo dos valores descritos na literatura sendo o valor mais alto obtido de 50.3% (v/v). No entanto, no mesmo instante registou-se uma composição de dióxido de carbono também abaixo dos valores referidos pela literatura, 21.6%, o que também se torna um aspeto positivo.

Comparando os resultados obtidos com as experiências anteriores, verifica-se que na experiência 2, houve uma produção de biogás mais rica em metano, tendo registado a valor mais alto de 60.7% (v/v) aos 59 dias de operação. Contudo deve-se ter em conta que este valor foi obtido após um ensaio preliminar de adição de glicerol, enquanto na experiência 4 não se fizeram ensaios preliminares.

Registo de temperatura, pH, OD e agitação ao longo do tempo

Ao longo do tempo de operação da experiência 3, o sistema operou a uma temperatura constante de 35°C durante 35 dias (840 horas). A partir desse instante, foi monitorizado no controlador de reator MFCS (secção 2.3) para que a temperatura subisse até aos 50°C e assim se manteve até aos 38 dias de operação. Na experiência 4, devido à avaria do controlador MFCS (secção 2.3), o controlo das condições de temperatura, pH e OD foi efetuado através do registo manual das mesmas. Tal como nas experiências anteriores, na experiência 4 o sistema operou a uma temperatura constante de 35°C.

Ao longo da operação do reator da experiência 3, foram registadas três falhas de energia elétrica que afetaram a instituição. As falhas registadas no controlador de dados (MFCS) ocorreram entre as 197 e 329 horas (8 e 14 dias), as 641 e 642 horas (aos 26 dias) e as 668 e 672 horas de operação (aos 28 dias). A última falha de energia, provocou uma avaria no sistema de aquisição de dados do controlador MFCS, pelo que a partir desse momento os dados passaram a ser registados manualmente.

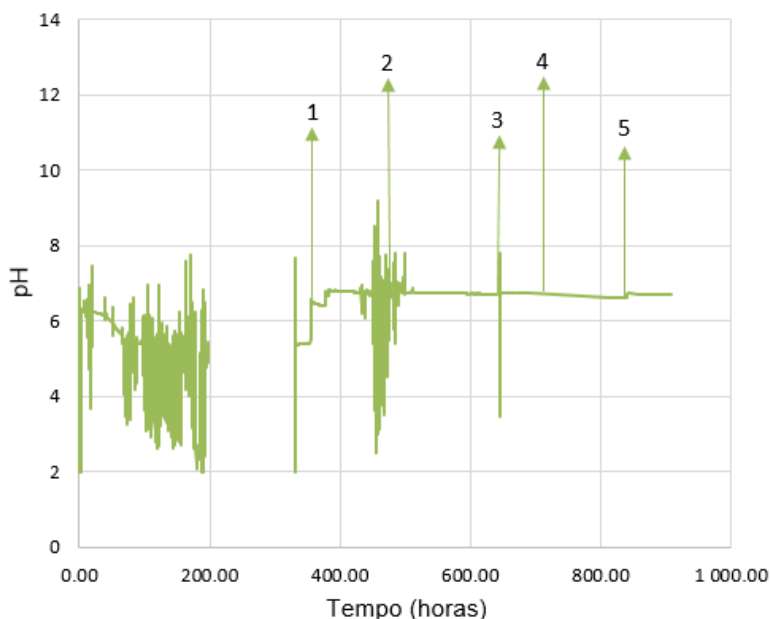


Figura 4.37 - Registo de pH ao longo do tempo na experiência 3.

Como se pode observar na Figura 4.37, a variação do pH no início da experiência 3 foi muito inconstante, tendo estabilizado em dois momentos ao longo da operação do reator. Esta variação inconstante de pH, pode querer indicar nesta experiência ocorreu uma hidrólise mais eficaz [17]. Após a primeira falha de energia elétrica que afetou a instituição, o sistema só foi reiniciado dias depois (aos 14 dias). Quando o sistema foi reiniciado, este começou a registar um valor de pH de 5.5. Foi nesse instante que se fizeram adição de hidróxido de sódio (NaOH) para aferir o pH até 6.9 (ponto 1 - Figura 4.37), valor descrito nas condições ideais. . Com a adição de LVC, IVC e CPL aos 20 dias (ponto 2) e de IEA aos 27 dias (ponto 3) verificou-se uma alteração no pH. As adições de surfactante e o aumento da temperatura do reator não influenciaram muito o valor de pH (ponto 4 e 5, respetivamente).

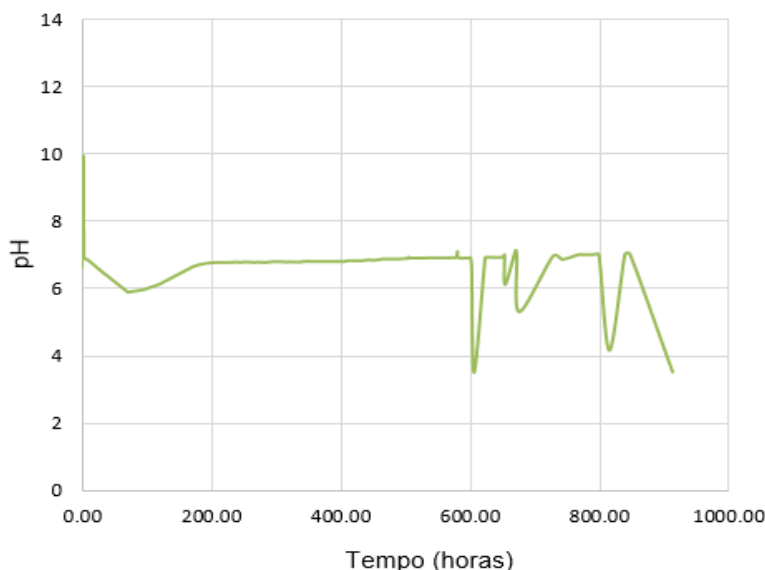


Figura 4.38 - Registo de pH ao longo do tempo na experiência 4.

Na experiência 4, tal como se pode observar na Figura 4.38, o pH manteve-se praticamente constante entre as 200 e as 600 horas (8 e 25 dias), dentro de valores próximos da neutralidade (pH 7). Pode-se observar uma diminuição acentuada de pH logo no início de operação do reator, verificando-se os passos de hidrólise e acidogénese. A partir das 600 horas de operação também se observou uma variação de pH mais inconstante, verificando-se as quatro fases da digestão anaeróbia (hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese). Os valores de pH registados a partir dos 600 horas de operação, podem quer indicar que ocorreu uma hidrólise mais eficaz, levando a uma melhor degradação pelas bactérias fermentativas na fase de acidogénese [17], [20]. Verificou-se também a partir das 600 horas uma produção de biogás superior à contabilizada anteriormente.

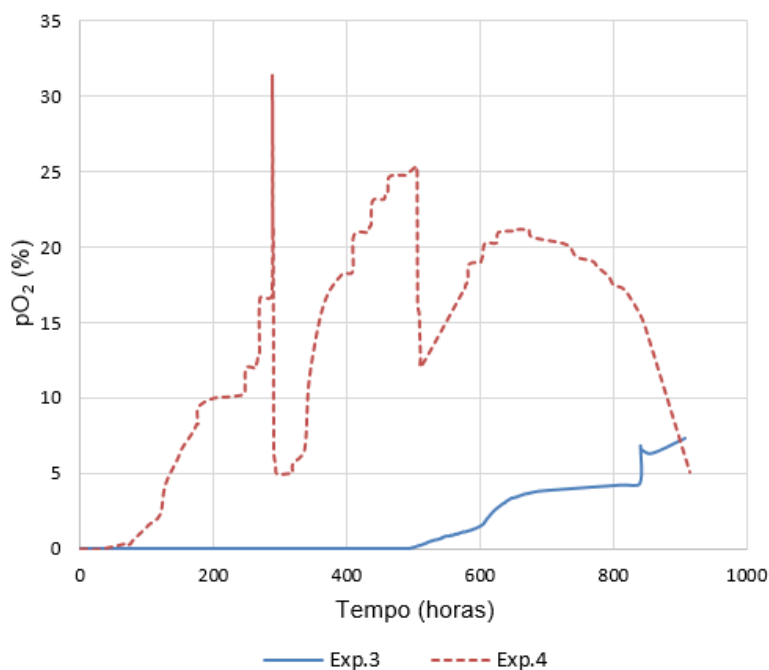


Figura 4.39 - Registo de pO₂ ao longo do tempo nas experiências 3 e 4.

Tal como nas experiências anteriores, o reator das experiências 3 e 4 foram logo no início da operação cobertos com sacos de plástico preto. Na experiência 3 o contabilizador de gás tico 731 HENGSTLER foi utilizado nos períodos da noite, fins-de-semana e nos momentos em que não estivesse ninguém na instituição para fazer o controlo da produção de biogás. Tal como se pode verificar na Figura 4.39, desde que foi colocado o contabilizador de barreira líquida durante mais tempo, começaram a registar-se valores de OD superiores a 0% (às 488 horas de operação – 20 dias de operação). Provavelmente, neste contabilizador há difusão de gases entre o meio interior e exterior permitindo a entrada de ar pelo contabilizador. Esta observação também já foi feita nas experiências anteriores. Na experiência 4, como se pode observar na Figura 4.39, passados 72 horas de operação, o valor de OD no reator começou a registar valores superiores a 0%. Tal como já havia acontecido nas experiências anteriores, o eléctrodo de OD poderia ter descalibrado devido ao elevado teor de sólidos presentes na mistura de substrato, que pode afetar o sensor. Assim, às 287 horas (12 dias) de operação o electro foi retirado do reator e colocado ao ar exterior, registando 31.4% de OD, verificando assim que o electro teria mesmo descalibrado. Depois de calibrado e conectado novamente ao reator este mediu um valor de 5.0% de OD. Contudo esse valor, ao final de umas horas voltou novamente a subir. Passadas cerca de 500 horas do tempo inicial de operação (aos 21 dias), o valor de OD registou uma descida muito acentuada voltando



outra vez a subir para valores próximos de 20%. No final a operação o elétrodo foi novamente calibrado e colocado no interior do reator para medir o valor real de OD, registando um valor de 5.1%. É também possível notar com a diminuição da produção de biogás, o valor de OD também sofreu uma descida.

No início da operação da experiência 3, o reator começou a trabalhar com uma agitação de 150 rpm. A fim de 330 horas (14 dias), verificando-se que a agitação seria insuficiente, alterou-se para 200 rpm. Continuando a não existir uma mistura bem homogénea no interior do reator, a agitação foi novamente alterada para 350 rpm, às 384 horas de operação (16 dias). Às 498 horas de operação (21 dias) colocou-se a agitação em 300 rpm, permanecendo assim até ao final da operação.

Na experiência 4, começou-se a trabalhar uma agitação de 150 rpm. No entanto, verificando que esta seria insuficiente para manter a mistura homogénea, às 71 horas de operação (3 dias) a agitação foi alterada para 350 rpm e permaneceu assim até ao final da operação.

Determinação do Poder calorífico superior (PCS) do substrato pós-Reator

Tal como nas experiências 1 e 2, no final de operação do reator, foi recolhida uma amostra de resíduo digerido em ambas as experiências, e após secagem foram utilizadas para determinar o poder calorífico superior (PCS) da biomassa, através de um calorímetro de bomba adiabática, descrito na secção 2.2.

Para as experiências 3 e 4, foram feitos seis ensaios, cujos resultados se apresentam na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 - Poder calorífico superior (PCS) do resíduo seco no final das experiências 3 e 4 e de outros tipos de biomassa.

Experiência 3			Experiência 4			Literatura [86]	
Ensaio	PCS (cal/g)	PCS (MJ/kg)	Ensaio	PCS (cal/g)	PCS (MJ/kg)	Outros tipos de biomassa	PCS (MJ/kg)
3.1	6580.43	27.55	4.1	3163.51	13.24	Caroços de fruta	15.8 - 20.5
3.2	6483.56	27.56	4.2	3179.46	13.31	Palha de trigo	16.1 - 18.9
3.3	6590.11	27.59	4.3	3179.37	13.31	RSU	13.1 - 19.9
3.4	6473.10	27.52	4.4	3153.04	13.20	Resíduos florestais	16.47
3.5	6571.75	27.51	4.5	3153.68	13.20	Petróleo bruto	45.54
3.6	6548.63	27.42	4.6	3149.48	13.19	Gás natural	52.22

Analisando os resultados obtidos na Tabela 4.25, verifica-se que na experiência 3 se obteve um valor de PCS cerca de duas vezes superior ao da experiência 4, sendo o valor médio de 27.5 MJ/kg na experiência 3 e 13.3 MJ/kg na experiência 4. Esta diferença de valores de PCS pode ser justificada com a utilização de gorduras de ETAR (GPL) na



experiência 3, que é o co-substrato que apresenta a razão SVT/ST mais elevada, quando comparado com os restantes, 87.6% (Tabela 4.1). Assim, devido à presença deste co-substrato, pode-se verificar que no final da operação, a razão SVT/ST na mistura de substratos da experiência 3 é 75.5%, enquanto na experiência 4, onde não foram aplicadas gorduras, o valor da mesma razão é de 45.8% (Tabela 4.16). Apesar das gorduras não terem trazido efeitos benéficos no processo de DA, concluiu-se que estas possuem um poder calorífico superior ao das restantes experiências. Comparando estes resultados com as experiências 1 e 2, verifica-se que na experiência 2 só obteve um valor de PCS superior ao da experiência 4, sendo cerca de 15 MJ/kg. Já a experiência 1, em que foi utilizado efluente vinícola, foi a que obteve um PCS, mais baixo, sendo cerca de 12 MJ/kg. Comparando estes resultados com outros tipos de biomassa, referidos na literatura, verifica-se que os valores obtidos, na experiência 4, são mais próximos dos valores PCS de resíduos sólidos urbanos (RSU), 13.1 – 19.9 MJ/kg. Na experiência 4, os valores de PCS encontram-se mesmo no intervalo de valores referido para os RSU, sendo também muito próximos dos valores referidos para os caroços de fruta, palha de trigo e resíduos florestais, 15.8 – 20.5 MJ/kg, 16.1 – 18.9 MJ/kg e 16.47 MJ/kg, respetivamente. Os valores obtidos na experiência 3, encontra-se acima dos valores referidos para os RSU, caroços de fruta e palha de trigo. No entanto, o PCS obtido na experiência 3 é cerca de metade do valor de PCS referido para o gás natural, 52.22 MJ/kg, sendo a valor que mais se aproxima, quando comparado com as restantes experiências.

Tal como já foi referido para as experiências 1 e 2, no final da combustão das experiências 3 e 4, em todos os ensaios, verificou-se a existência de uma determinada quantidade de resíduo no fundo do cadinho de combustão do pellet (Figura 4.22 – secção 4.2.1). As amostras excedentes foram secadas na estufa, a 103°C, sendo depois pesadas. Posteriormente foram levadas à mufla a 550°C e pesadas novamente. Denominou-se peso A, a amostra pesada depois de ir à estufa e peso B, a amostra pesada depois de ir à mufla. O peso das amostras corresponde ao peso do cadinho mais amostra de resíduo. Foi finalmente calculada a diferença entre o peso A e peso B, para verificar se existia matéria orgânica no resíduo após a combustão no calorímetro. Tal como aconteceu nas experiências 1 e 2, concluiu-se que o resíduo excedente da combustão no calorímetro de bomba adiabática, corresponde a uma massa de sólidos fixos totais (SFT) e não de matéria orgânica, pois o último algarismo da pesagem numa balança analítica não é significativo, e assim existe 1 mg ou não foi detetada matéria orgânica por oxidar.



5 CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

5.1 CONCLUSÕES

Este estudo foi desenvolvido nos laboratórios de ESTG - IPVC em parceria com a empresa Águas do Noroeste e com a escola superior agrária do IPVC, dando continuidade ao trabalho iniciado por Imanuel Gonçalves, ex-aluno do mestrado.

Os fatores considerados no processo foram, o estudo a influência de diferentes tipos de co-substrato no processo de DA e a metodologia de quantificação e biogás.

A partir da análise aos resultados das duas primeiras experiências concluiu-se que na experiência 1, a baixa concentração de sólidos e a utilização de efluente vinícola como co-substrato parece ter diminuído a eficiência do processo de DA. Verificou-se ainda que após a adição do substrato glicerol, foi possível baixar ainda mais a concentração de sólidos, o que indica que este substrato favorece a degradação dos restantes. Com a adição de pequenas quantidades de gordura de ETAR, não ocorreu degradação de matéria orgânica.

A partir dos resultados obtidos na experiência 3, conclui-se que as gorduras de ETAR (GPL) provocaram a inibição do processo de DA, pois estas apesar de terem um potencial significativo para melhorar o rendimento de produção de biogás, podem também, no caso de se tratarem de gorduras de alta resistência, provocar vários problemas como por exemplo a adesão às lamas, causando inibição na transferência de massa de nutrientes, tal como é descrito na literatura.

Nas experiências 2 e 4, com a aplicação de lamas de ETAR, Inóculo e fração líquida de chorume, obtiveram-se valores superiores de produção específica de biogás, velocidade de produção de biogás e taxas de remoção de sólidos, sendo as experiências em que se obteve um melhor rendimento no processo de DA. No que diz respeito à composição do biogás, concluiu-se que na experiência 2 se obtiveram valores mais elevados na composição de metano.

Através da análise de todas as experiências, conclui-se que misturas de substrato mais diluídas, ou seja, com baixa concentração de sólidos, não favorecem o processo de DA, pelo que os melhores resultados no desempenho da DA, se obtêm nas experiências 2 e 4, em que se trabalhou com uma massa de resíduo seco, próxima de 3% (m/v). No entanto na experiência 3, trabalha-se com uma concentração Superior, cerca de 6% (m/v), na qual há um mau desempenho no processo de DA, sendo que há fortes razões



de que isto se deve há inibição pelas gorduras de ETAR e não tanto pela concentração de sólidos.

Em relação à concentração de nutrientes necessários para o bom funcionamento do processo de DA, conclui-se que nas experiências 1 e 2 se trabalha com uma razão CQO:N:P desequilibrada, sendo que se verifica uma deficiência de azoto, mais na experiência 1 do que na 2. Em relação a outros nutrientes, como o potássio, o cálcio, o magnésio e o ferro, concluiu-se que nas experiências 3 e 4, se trabalhou com concentrações acima dos valores referidos na literatura como valores de concentração ótima, sendo que na experiência 3, a concentração de cálcio revela mesmo uma maior discrepância, que também poderá ter tido influência na inibição do processo de DA. Conclui-se também que nas experiências 3 e 4, se trabalhou também com concentrações de metais pesados ligeiramente superiores, em relação às experiências 1 e 2, mais na experiência 3 do que na experiência 4. Apesar de todas estas concentrações de metais pesados se encontrarem muito abaixo de valores de inibição ou de toxicidade para os microrganismos, os valores obtidos nas experiências 3 e 4 podem ter também influenciado o processo de DA. Conclui-se ainda que todas as amostras de resíduo seco digerido após a DA, tendo em conta o parâmetro de metais pesados, poderiam ser utilizadas como fertilizante na agricultura, pois as mesmas apresentam concentrações muito abaixo dos valores limite, referidos pela legislação.

A partir do estudo efetuado ao poder calorífico superior das amostras de resíduo seco pós-reator, concluiu-se que a amostra da experiência 3, em que foram utilizadas gorduras de ETAR como co-substrato, foi a que obteve um valor de PCS mais elevado, cerca de duas vezes superior ao obtido nas experiências 1, 2 e 4. O co-substrato gordura favorece o valor de PCS, concluindo assim que este poderia ser aproveitado como aditivo na produção de *pellets*. Tendo-se verificado que no final da operação dos reatores existe sempre matéria orgânica na biomassa, a combustão do resíduo seco digerido poderia ser uma solução para rentabilizar ao máximo a energia contida na biomassa.

5.2 PERSPETIVAS FUTURAS

Relativamente a trabalho futuro e no seguimento deste, deverá ser elaborado um estudo comparativo entre diferentes pré-tratamentos aplicados às gorduras de ETAR, avaliando o seu desempenho como co-substrato, no processo de digestão anaeróbia. Além disso poderão ainda ser feitos outros estudos tais como:



- ✓ Estudo do processo de DA com a aplicação de uma mistura de substratos mais concentrada, em reator *batch*;
- ✓ Aplicar um pré-tratamento às amostras a adicionar ao reator ao tempo zero, como por exemplo uma homogeneização mecânica de alta velocidade;
- ✓ Estudo da viabilidade económica de aplicação de um pré-tratamento para as gorduras numa ETAR;
- ✓ Desenvolvimento de um método mais eficiente de recolha e quantificação de biogás;
- ✓ Melhorar a amostragem de biomassa do reator. Utilizar um tubo de amostragem no reator com um diâmetro maior, para recolher partículas grandes de sólidos;
- ✓ Estudo comparativo entre o sistema *batch* que é apresentado nesta dissertação e um sistema que funcione em regime contínuo;
- ✓ Acertar a razão C:N:P no início do processo de DA.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IEA. World Energy Outlook 2009. Outlook 2009;23:326–8.
- [2] Lukehurst C, Frost P, Seadi T Al. Utilisation of digestate from biogas plants as biofertiliser. IEA Bioenergy 2010:1–36.
- [3] Monte MM. Contributo para o estudo da valorização energética de biogás em Estações de Tratamento de Águas Residuais. Universidade Nova de Lisboa, 2010.
- [4] Decreto-Lei n.º 62/2006 de 21 de Março 2006.
- [5] Jornal Oficial das Comunidades Europeias. DIRECTIVA DO CONSELHO de 21 de Maio de 1991 relativa ao tratamento de águas residuais urbanas (91/271/CEE) 1991:40–52.
- [6] Silva VM, Nunes N. Aplicação em Portugal da directiva 91/271/CEE – Águas Residuais Urbanas. Revisão da identificação de zonas sensíveis e zonas menos sensíveis. 7º Congr Da Água 2004:14.
- [7] Ministério do Ambiente. Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de Junho de 1997 1997:2959–67.
- [8] Europeias J oficial das comunidades. DIRECTIVA DO CONSELHO de 12 de Junho de 1986 relativa à protecção do ambiente, e em especial dos solos, na utilização agrícola de lamas de depuração (86 / 278/CEE) 1986:6–12.
- [9] Ministério do ambiente e recursos naturais. Decreto-Lei n.º 446/91 de 22 de Novembro n.d.
- [10] Decreto-Lei n.o 118/2006 de 21 de Junho. DIÁRIO DA REPÚBLICA 2006:4380–8.
- [11] Ministério do ambiente e ordenamento do território Território. Decreto-Lei nº 73/2011 de 17 de Junho. Diário Da República 2011:1–50.
- [12] Ministério do ambiente ordenamento do território e energia. Portaria n.º 187-A/2014. Diário Da República 2014:1–6.
- [13] Agência portuguesa do ambiente. Persu 2020, Avaliação ambiental. Resumo não técnico. 2014.
- [14] Direção-Geral de Energia e Geologia. Estatísticas rápidas - nº 126 - abril de 2015 2015:1–22.
- [15] Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. Wastewater Engineering 2003.
- [16] Ward AJ, Hobbs PJ, Holliman PJ, Jones DL. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. Bioresour Technol 2008;99:7928–40.



- [17] Schink B. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiol Mol Biol Rev* 1997;61:262–80.
- [18] Mirzoyan N, Tal Y, Gross A. Anaerobic digestion of sludge from intensive recirculating aquaculture systems: Review. *Aquaculture* 2010;306:1–6.
- [19] Silveira G. Estudo de co-digestão anaeróbia de lamas domésticas com o efluente da indústria da fermentação da levedura do pão da empresa mauri fermentos 2009:119.
- [20] Gerardi MH. *The microbiology of anaerobic digesters*. Wiley-Interscience 2003:1–19.
- [21] Angelidaki I, Sanders W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rev Environ Sci Biotechnol* 2004;3:117–29.
- [22] Alves M, Mota M, *Reatores para tratamento anaerobio in reatores biológicos - Fundamentos e aplicações* L. 14. r t a 2007:373–92.
- [23] McInerney MJ. *Anaerobic Metabolism and its Regulation* 1999;22:455–60.
- [24] Hwang MH, Jang NJ, Hyun SH, Kim IS. Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: The role of pH. *J Biotechnol* 2004;111:297–309.
- [25] Imanuel Rodrigues Gonçalves. *ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE RESÍDUOS ALIMENTARES*. 2014.
- [26] Appels L, Baeyens J, Degrève J, Dewil R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog Energy Combust Sci* 2008;34:755–81.
- [27] Rasi S, Veijanen A, Rintala J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* 2007;32:1375–80.
- [28] Dias J. *Código De Boas Práticas Agrícolas*. 1997.
- [29] Biogasportal.info. *Guia Prático do Biogás Geração e Utilização*. Gülzow-Prüzen Alemanha: Publicado pela Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), com o apoio do Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha, em virtude de uma decisão do Parlamento Federal Alemão.; 2013.
- [30] Botheju D, Lie B, Bakke R. Oxygen effects in anaerobic digestion - II. *Model Identif Control* 2010;31:55–65.
- [31] Sch M. *Numerical Modelling of Anaerobic Digestion Processes in Agricultural Biogas Plants Dissertation* Anaerobic Digestion Processes in Agricultural Biogas Plants Dissertation. 2009.
- [32] Kim M, Ahn YH, Speece RE. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. *Water Res* 2002;36:4369–85.



- [33] Lisboa UNDE. Contribuição para o estudo da modelação da digestão anaeróbia de resíduos sólidos. Estudo da influência da geometria do reator na cinética do processo. Universidade Nova de Lisboa, 2008.
- [34] Sandberg M, Ahring BK. Anaerobic treatment of fish meal process waste-water in a UASB reactor at high pH. *Appl Microbiol Biotechnol* 1992;36:800–4.
- [35] Rajeshwari K., Balakrishnan M, Kansal A, Lata K, Kishore VV. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renew Sustain Energy Rev* 2000;4:135–56.
- [36] Hilkih Igoni a., Ayotamuno MJ, Eze CL, Ogaji SOT, Probert SD. Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste. *Appl Energy* 2008;85:430–8.
- [37] BRAUN R, WELLINGER A. Potential of Co-digestion. *IEA Bioenergy* 2002:1–16.
- [38] Misi SN, Forster CF. BATCH CO-DIGESTION OF TWO-COMPONENT MIXTURES OF AGRO-WASTES. *Trans IChemE* 2001;79:1–5.
- [39] Mata-Alvarez J, Macé S, Llabrés P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresour Technol* 2000;74:1–14.
- [40] Carlsson M, Lagerkvist A, Morgan-Sagastume F. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Manag* 2012;32:1634–50.
- [41] Cirne DG, Paloumet X, Björnsson L, Alves MM, Mattiasson B. Anaerobic digestion of lipid-rich waste-Effects of lipid concentration. *Renew Energy* 2007;32:965–75.
- [42] Lansing S, Martin JF, Botero RB, Nogueira da Silva T, Dias da Silva E. Wastewater transformations and fertilizer value when co-digesting differing ratios of swine manure and used cooking grease in low-cost digesters. *Biomass and Bioenergy* 2010;34:1711–20.
- [43] Angelidaki I, Ahring BK. Codigestion of olive oil mill wastewaters with manure, household waste or sewage sludge. *Biodegradation* 1997;8:221–6.
- [44] Ress BB, Calvert PP, Pettigrew C a., Barlaz M a. Testing anaerobic biodegradability of polymers in a laboratory-scale simulated landfill. *Environ Sci Technol* 1998;32:821–7.
- [45] Amon T, Amon B, Kryvoruchko V, Machmüller A, Hopfner-Sixt K, Bodiroza V, et al. Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. *Bioresour Technol* 2007;98:3204–12.
- [46] Petersson A, Thomsen MH, Hauggaard-Nielsen H, Thomsen AB. Potential bioethanol and biogas production using lignocellulosic biomass from winter rye, oilseed rape and faba bean. *Biomass and Bioenergy* 2007;31:812–9.



- [47] Angelidaki I, Ahring BK. Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure. *Water Sci Technol* 2000;41:189–94.
- [48] Braekevelt A, Schelfhout K. *Inventaris Biomassa 2011-2012* 2013:1–95.
- [49] J.M. Owens and D.P. Chynoweth. Biochemical methane potential of municipal solid waste (MSW) components. *Wat Sci Tech* 1993;27:1–14.
- [50] Francisca M. Viabilidades Técnica e Económica da Digestão Anaeróbia Aplicada ao Tratamento dos Resíduos das Boviniculturas da Área Metropolitana do Porto. Universidade do Poto, 2011.
- [51] Mata-Alvarez J, Llabres P, Cecchi F, Pavan P. Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic wastes: Experimental study. *Bioresour Technol* 1992;39:39–48.
- [52] Bouallagui H, Ben Cheikh R, Marouani L, Hamdi M. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresour Technol* 2003;86:85–9.
- [53] Bouallagui H, Touhami Y, Ben Cheikh R, Hamdi M. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochem* 2005;40:989–95.
- [54] Valo A, Carrère H, Delgenès JP. Thermal, chemical and thermo-chemical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. *J Chem Technol Biotechnol* 2004;79:1197–203.
- [55] Wilson C a., Novak JT. Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment. *Water Res* 2009;43:4489–98.
- [56] Climent M, Ferrer I, Baeza MDM, Artola A, Vázquez F, Font X. Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions. *Chem Eng J* 2007;133:335–42.
- [57] Gerhardt M, Pelenc V, Bäuml M. Application of hydrolytic enzymes in the agricultural biogas production: Results from practical applications in Germany. *Biotechnol J* 2007;2:1481–4.
- [58] ETAR cidade de Viana do Castelo. *Digestão das lamas*. Viana Do Castelo: 2008 (Documento cedido pela empresa Águas do Noroeste SA).
- [59] Rodrigues a. C, Oliveira JM, Oliveira J a., Peixoto J, Nogueira R, Brito a. G. Tratamento de efluentes vitivinícolas: uma caso de estudo na região dos vinhos verdes. *Indústria E Ambient* 2006;40:20–5.
- [60] Mesquita C. ETAR DE VIANA DO CASTELO. PROCESSO DE TRATAMENTO E EQUIPAMENTOS ELECTROMECÂNICOS E HIDROMECÂNICOS MANUAL DE



INSTRUÇÕES DE FUNCIONAMENTO E DE. Viana Do Castelo (documento cedido pela empresa Águas do Noroeste SA).

- [61] CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSELL RR. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Editi. Washington: American Public Health Association; 1998.
- [62] House S, Spa L. GA5000 Gas Analyser Operating Manual. vol. 44. 2014.
- [63] Prim RI, Giustina B Della, Aguiar MA, Wopereis S. Determinação da concentração micelar crítica de um surfactante n.d.
- [64] Zupan GD, Grilc V. Anaerobic Treatment and Biogas Production from Organic Waste. Inst Environ Prot Sensors Slov 2007;2:1.28.
- [65] Tandukar M, Pavlostathis SG. Co-digestion of municipal sludge and external organic wastes for enhanced biogas production under realistic plant constraints. Water Res 2015:1–14.
- [66] Kameswari KSB, Kalyanaraman C, Thanasekaran K. Evaluation of various pre-treatment processes on tannery sludge for enhancement of soluble chemical oxygen demand. Clean Technol Environ Policy 2014;16:369–76.
- [67] Nordell E, Nilsson B, Nilsson Påledal S, Karisalmi K, Moestedt J. Co-digestion of manure and industrial waste - The effects of trace element addition. Waste Manag 2015.
- [68] Jiménez J, Guardia-Puebla Y, Romero-Romero O, Cisneros-Ortiz ME, Guerra G, Morgan-Sagastume JM, et al. Methanogenic activity optimization using the response surface methodology, during the anaerobic co-digestion of agriculture and industrial wastes. Microbial community diversity. Biomass and Bioenergy 2014;71:84–97.
- [69] Moody LB. Using Biochemical Methane Potentials & Anaerobic Toxicity Assays 2010:37.
- [70] Giuliano a., Bolzonella D, Pavan P, Cavinato C, Cecchi F. Co-digestion of livestock effluents, energy crops and agro-waste: Feeding and process optimization in mesophilic and thermophilic conditions. Bioresour Technol 2013;128:612–8.
- [71] Long JH, Aziz TN, Reyes FLDL, Ducoste JJ. Anaerobic co-digestion of fat, oil, and grease (FOG): A review of gas production and process limitations. Process Saf Environ Prot 2012;90:231–45.
- [72] Kameswari KSB, Kalyanaraman C, Thanasekaran K. Evaluation of various pre-treatment processes on tannery sludge for enhancement of soluble chemical oxygen demand. Clean Technol Environ Policy 2014;16:369–76. doi:10.1007/s10098-013-0632-4.



- [73] Lopes W. Influence of inoculum on performance of anaerobic reactors for treating municipal solid waste. *Bioresour Technol* 2004;94:261–6.
- [74] Haroutounian S. DIONYSOS: New uses for wine wastes. *LiFE03 ENV/GR/000223*; 2008.
- [75] Fontana AR, Antonioli A. Grape Pomace as a Sustainable Source of Bioactive Compounds: Extraction, Characterization, and Biotechnological Applications of Phenolics 2013.
- [76] Agamuthu P. Specific biogas production and role of packing medium in the treatment of rubber thread manufacturing industry wastewater. *Bioprocess Eng* 1999;21:2–6.
- [77] Budysh-Gorzna M, Smoczynski M, Oleskiewicz-Popiel P. Enhancement of biogas production at the municipal wastewater treatment plant by co-digestion with poultry industry waste. *Appl Energy* 2016;161:387–94.
- [78] Xie S, Ma Y, Strong PJ, Clarke WP. Fluctuation of dissolved heavy metal concentrations in the leachate from anaerobic digestion of municipal solid waste in commercial scale landfill bioreactors: The effect of pH and associated mechanisms. *J Hazard Mater* 2015;299:577–83.
- [79] Gerardo ML, Zacharof MP, Lovitt RW. Strategies for the recovery of nutrients and metals from anaerobically digested dairy farm sludge using cross-flow microfiltration. *Water Res* 2013;47:4833–42.
- [80] Nges IA, Wang B, Cui Z, Liu J. Digestate liquor recycle in minimal nutrients-supplemented anaerobic digestion of wheat straw. *Biochem Eng J* 2015;94:106–14.
- [81] Abdel-Shafy HI, Mansour MSM. Biogas production as affected by heavy metals in the anaerobic digestion of sludge. *Egypt J Pet* 2014;23:409–17.
- [82] Rodrigues a C, Ferraz A, Alonso JM. Evaluation of the Potential of an Anaerobic Sequencing Batch Reactor for the Treatment of Dairy Wastewaters 2011:1–5.
- [83] Walker M, Zhang Y, Heaven S, Banks C. Potential errors in the quantitative evaluation of biogas production in anaerobic digestion processes. *Bioresour Technol* 2009;100:6339–46.
- [84] Jørgensen PJ. *Biogas - green energy* 2009:36.
- [85] Gavala HN, Yenil U, Skiadas I V., Westermann P, Ahring BK. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water Res* 2003;37:4561–72.
- [86] Boundy B. *Biomass Energy Data Book*. Department of Energy 2011;4 ed.:254.
- [87] Harris PW, McCabe BK. Review of pre-treatments used in anaerobic digestion and their potential application in high-fat cattle slaughterhouse wastewater. *Appl Energy* 2015;155:560–75.



- [88] Garcia MT, Campos E, Sánchez-Leal J, Ribosa I. Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Res* 2006;40:2958–64.



ANEXOS

Anexo 1 – Determinação dos sólidos

Cadinhos: Sólidos Totais (ST) e Sólidos Voláteis Totais (SVT)

A - peso do cadinho vazio após 30 min na mufla a 550 °C (g)

B - peso do cadinho após a massa estabilizada no banho de areia e na estufa (verificar de hora em hora) 105°C (g)

C - peso do cadinho após 30min na mufla a 550 °C (g)

$$ST = \frac{B - A (g)}{V amostra (L)}$$

$$SVT = \frac{B - C (g)}{V amostra (L)}$$

$$SFT = ST - SVT$$

Filtros: Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

a - peso do filtro vazio após 30 min na mufla a 550 °C (g/L)

b - peso do filtro após massa estabilizada (verificar de hora em hora) na estufa a 105 °C (g/L)

c - peso do filtro após 30 min na mufla a 550 °C (g/L)

$$SST = \frac{b - a (g)}{V amostra (L)}$$

$$SSV = \frac{b - c (g)}{V amostra (L)}$$

$$SSF = SST - SSV$$

Cadinhos: Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) e sólidos dissolvidos voláteis (SDV)

Ad - peso do cadinho vazio após 30 min na mufla a 550 °C (g/L)

Bd - peso do cadinho após a massa estabilizada no banho de areia e na estufa (verificar de hora em hora) 105°C (g/L)

Cd - peso do cadinho após 30min na mufla a 550 °C (g/L)

$$SDT = \frac{Bd - Ad (g)}{V amostra (L)}$$

$$SDV = \frac{Bd - Cd(g)}{V amostra (L)}$$

$$SDF = SDT - SDV$$



Anexo 2 - CQO dissolvida

Equação de recta:

$$y = m \times x + b$$

$$y = 0,0004x + 0,0025$$

$$R^2 = 0,9997$$

Limites de deteção:

	LD	LQ
mg O ₂ /L	32	95

$$[CQO\ dissolvida] \left(\frac{mg\ O_2}{L} \right) = \frac{Absorv\ancia - b}{m} \times \text{fator de dilui\c{c}\~ao}$$

Experiência 1

Amostra	Diluição	Fact Dilui	Absorvância	Conc (mg/L)	Conc (mg/L)
t 0	1/2	2	0.300	1488	<u>1488</u>
t 3	1/2	2	0.182	898	<u>898</u>
t 7	1/2	2	0.109	533	<u>533</u>
t 10	1/2	2	0.099	483	<u>483</u>
t 14	1/2	2	0.109	533	<u>533</u>
t 15	1/2	2	0.083	403	<u>403</u>
t 17	1/5	5	0.037	431	<u>431</u>
t 21	1/5	5	0.117	1431	<u>1489</u>
	1/2,5	2.5	0.250	1547	
t 24	1/5	5	0.161	1981	<u>1961</u>
	1/2,5	2.5	0.313	1941	
t 28	1/2,5	2.5	0.151	928	<u>928</u>
t 31	1/5	5	0.057	681	<u>652</u>
	1/2,5	2.5	0.102	622	
t 36	D	1	0.160	394	<u>394</u>
t 38	D	1	0.189	466	<u>466</u>
t 42	D	1	0.187	461	<u>461</u>
t 45	D	1	0.126	309	<u>309</u>
t 63	D	1	0.151	371	<u>371</u>
t 67	D	1	0.146	359	<u>359</u>
t 70	D	1	0.154	379	<u>379</u>
t 73	D	1	0.162	399	<u>399</u>
t 77	D	1	0.137	336	<u>336</u>
t 86	D	1	0.404	1004	<u>1004</u>
t 91	D	1	0.398	989	<u>989</u>
t 95	D	1	0.296	734	<u>734</u>
t 106	D	1	0.233	576	<u>576</u>
t 115	1/5	5	0.129	1581	<u>1581</u>
t 119	D	1	0.384	954	<u>1105</u>
	1/5	5	0.103	1256	



Experiência 2

Amostra	Diluição	Fact Dilui	Absorvância	Conc (mg/L)	Conc (mg/L)
t 0 - Chorume	1/10	10	0.391	9713	<u>9684</u>
	(1/10)(1/2,5)	25	0.157	9656	
t 0 - Inóculo	1/2,5	2.5	0.066	397	<u>385</u>
	D	1	0.152	374	
t 0 - Lamas	1/10	10	0.205	5063	<u>5063</u>
t 1	1/10	10	0.297	7363	<u>7363</u>
t 3	1/10	10	0.269	6663	<u>6663</u>
t 7	1/10	10	0.246	6088	<u>6088</u>
t 14	1/10	10	0.238	5888	<u>5888</u>
t 22	1/10	10	0.149	3663	<u>3663</u>
t 28	1/10	10	0.153	3763	<u>3763</u>
t 37	1/10	10	0.077	1863	<u>1764</u>
	1/2,5	2.5	0.269	1666	
t 45	1/2,5	2.5	0.260	1609	<u>1609</u>
t 51	1/2,5	2.5	0.248	1534	<u>1534</u>
t 59	1/10	10	0.134	3288	<u>3288</u>
t 66	1/10	10	0.119	2913	<u>2639</u>
	1/2,5	2.5	0.381	2366	
t 73	1/10	10	0.175	4313	<u>4313</u>
t 80	1/2,5	2.5	0.323	2003	<u>2003</u>
t 87	1/2,5	2.5	0.314	1947	<u>1947</u>

Experiência 3

Amostra	Diluição	Fact Dilui	Absorvância	Conc (mg/L)	Conc (mg/L)
t 0 - Chorume	(1/25)	25	0.184	11344	<u>11344</u>
t 0 - Inóculo	(1/25)	25	0.372	23094	<u>23094</u>
t 0 - Lamas	(1/10)	10	0.065	1563	<u>1417</u>
	(1/2,5)	2.5	0.206	1272	
t0 - Gordura					<u>36129</u>
t 0	(1/10)	10	0.295	7313	<u>7313</u>
t 7	(1/10)	10	0.400	9938	<u>15531</u>
	(1/25)	25	0.251	15531	
t 14	(1/10)	10	0.394	9788	<u>15156</u>
	(1/25)	25	0.245	15156	
t 21	(1/10)	10	0.403	10013	<u>22906</u>
	(1/25)	25	0.369	22906	
t 30	(1/10)	10	0.431	10713	<u>20531</u>
	(1/25)	25	0.331	20531	
t 35	(1/10)	10	0.408	10138	<u>20906</u>
	(1/25)	25	0.337	20906	
t 38	(1/10)	10	0.401	9963	<u>19344</u>
	(1/25)	25	0.312	19344	



Experiência 4

Amostra	Diluição	Fact Dilui	Absorvância	Conc (mg/L)	Conc (mg/L)
t 0 - Chorume	(1/25)	25	0.152	9344	<u>9344</u>
t 0 - Inóculo	(1/2,5)	2.5	0.109	666	<u>666</u>
t 0 - Lamas	(1/2,5)	2.5	0.338	2097	<u>2097</u>
t 0	(1/5)	5	0.337	4181	<u>4356</u>
	(1/25)	25	0.075	4531	
t 7	(1/5)	5	0.411	5106	<u>7281</u>
	(1/25)	25	0.119	7281	
t 12	(1/5)	5	0.406	5044	<u>7719</u>
	(1/25)	25	0.126	7719	
t 17	(1/5)	5	0.433	5381	<u>7219</u>
	(1/25)	25	0.118	7219	
t 24	(1/5)	5	0.411	5106	<u>6969</u>
	(1/25)	25	0.114	6969	
t 33	(1/5)	5	0.407	5056	<u>5719</u>
	(1/25)	25	0.094	5719	
t 38	(1/5)	5	0.362	4494	<u>4638</u>
	(1/25)	25	0.079	4781	



Anexo 3 - CQO total

$$[CQO\ total] \left(\frac{mg\ O_2}{L} \right) = \frac{Absorv\ancia - b}{m} \times \text{fator de diluição}$$

Experiência 1

Amostra	Diluição	Fact Dilui	Absorvância	Conc (mg/L)	Conc (mg/L)
t 0	(1/50)*(1/2,5)	125	0.192	59219	<u>59219</u>
t 3	(1/50)*(1/2,5)	125	0.210	64844	<u>64844</u>
t 7	(1/50)*(1/2,5)	125	0.105	32031	<u>32031</u>
t 10	(1/50)*(1/2,5)	125	0.061	18281	<u>17172</u>
	(1/50)	50	0.131	16063	
t 14	(1/50)*(1/2,5)	125	0.131	40156	<u>40156</u>
	(1/50)	50	0.105	12813	
t 15	(1/50)*(1/2,5)	125	0.119	36406	<u>36406</u>
	(1/50)	50	0.149	18313	
t 17	(1/50)*(1/2,5)	125	0.050	14844	<u>14141</u>
	(1/50)	50	0.110	13438	
t 21	(1/50)	50	0.299	37063	<u>37063</u>
t 24	(1/50)	50	0.189	23313	<u>23313</u>
t 28	(1/50)	50	0.242	29938	<u>29938</u>
t 31	(1/50)	50	0.194	23938	<u>23938</u>
t 36	(1/50)	50	0.306	37938	<u>37938</u>
t 38	(1/50)	50	0.254	31438	<u>31438</u>
t 42	(1/50)	50	0.210	25938	<u>25938</u>
t 45	(1/50)	50	0.180	22188	<u>22188</u>
t 63	(1/50)	50	0.171	21063	<u>21063</u>
t 67	(1/50)	50	0.220	27188	<u>27188</u>
t 70	(1/50)	50	0.122	14938	<u>14938</u>
t 73	(1/50)	50	0.176	21688	<u>21688</u>
t 77	(1/50)	50	0.149	18313	<u>18313</u>
t 86	(1/50)	50	0.131	16063	<u>16063</u>
t 91	(1/50)	50	0.143	17563	<u>17563</u>
t 95	(1/50)	50	0.294	36438	<u>36438</u>
t 106	(1/50)	50	0.099	12063	<u>12063</u>
t 115	(1/50)	50	0.118	14438	<u>14438</u>
t 119	(1/50)	50	0.132	16188	<u>16188</u>



Experiência 2

Amostra	Diluição	Fact Dilui	Absorvância	Conc (mg/L)	Conc (mg/L)
t 0 - Chorume	(1/50)(1/10)	500	0.130	159375	<u>159375</u>
t 0 - Inóculo	(1/50)(1/2,5)	125	0.090	27344	<u>27344</u>
t 0 - Lamas	(1/50)(1/2,5)	125	0.182	56094	<u>56094</u>
t 1	(1/50)(1/2,5)	125	0.247	76406	<u>76406</u>
t 3	(1/50)(1/2,5)	125	0.247	76406	<u>76406</u>
t 7	(1/50)(2/2,5)	62.5	0.316	48984	<u>48984</u>
t 14	(1/50)(2/2,5)	62.5	0.264	40859	<u>40859</u>
t 22	(1/50)(2/2,5)	62.5	0.259	40078	<u>40078</u>
t 28	(1/50)(2/2,5)	62.5	0.228	35234	<u>35234</u>
t 37	(1/50)(2/2,5)	62.5	0.236	36484	<u>36484</u>
t 45	(1/50)(2/2,5)	62.5	0.247	38203	<u>38203</u>
t 51	(1/50)(2/2,5)	62.5	0.342	53047	<u>53047</u>
t 59	(1/50)(2/2,5)	62.5	0.216	33359	<u>33359</u>
t 66	(1/50)(2/2,5)	62.5	0.198	30547	<u>30547</u>
t 73	(1/50)(2/2,5)	62.5	0.203	31328	<u>31328</u>
t 80	(1/50)(2/2,5)	62.5	0.162	24922	<u>24922</u>
t 87	(1/50)(2/2,5)	62.5	0.252	38984	<u>38984</u>

Experiência 3

Amostra	Diluição	Fact. Dilui	Absorvância	Conc (mg/L)	Conc (mg/L)
t 0 - Chorume	(1/50)*(1/10)	500	0.083	100625	<u>100625</u>
t 0 - Inóculo	(1/50)	50	0.163	20063	<u>20063</u>
t 0 - Lamas	(1/50)	50	0.210	25938	<u>25938</u>
t 0	(1/50)	50	0.465	57813	<u>70781</u>
contaminação	(1/50)*(1/2,5)	125	0.400	124219	
	(1/50)*(1/10)	500	0.051	60625	
	(1/50)*(1/2,5)	125	0.229	70781	
t 7	(1/50)*(1/2,5)	125	0.291	90156	<u>90156</u>
t 14	(1/50)*(1/2,5)	125	0.338	104844	<u>104844</u>
t 21	(1/50)*(1/2,5)	125	0.375	116406	120078
	(1/50)*(1/10)	500	0.101	123125	<u>ou</u>
	(1/50)*(1/2,5)	125	0.378	117344	<u>123281</u>
	(1/50)*(0,5/2,5)	250	0.200	123438	
t 30	(1/50)*(1/2,5)	125	0.387	120156	128281
	(1/50)*(1/10)	500	0.108	131875	<u>ou</u>
	(1/50)*(1/2,5)	125	0.381	118281	<u>137344</u>
	(1/50)*(0,5/2,5)	250	0.231	142813	
t 35	(1/50)*(1/2,5)	125	0.399	123906	130234
	(1/50)*(1/10)	500	0.100	121875	<u>ou</u>
	(1/50)*(1/2,5)	125	0.400	124219	<u>136406</u>
	(1/50)*(0,5/2,5)	250	0.244	150938	
t 38	(1/50)*(1/2,5)	125	0.356	110469	<u>106797</u>
	(1/50)*(1/10)	500	0.087	105625	
	(1/50)*(1/2,5)	125	0.351	108906	
	(1/50)*(0,5/2,5)	250	0.166	102188	

**Experiência 4**

Amostra	Diluição	Fact Dilui	Absorvância	Conc (mg/L)	Conc (mg/L)
t 0 - Chorume	$(1/50)*(1/2,5)$	125	0.111	33906	33906
t 0 - Inóculo	$(1/50)$	50	0.075	9063	9063
t 0 - Lamas	$(1/50)*(1/5)$	250	0.122	74688	74688
t 0	$(1/50)*(1/2,5)$	125	0.128	39219	39219
t 7	$(1/50)*(1/2,5)$	125	0.129	39531	39531
t 12	$(1/50)*(2/2,5)$	62.5	0.237	36641	36641
t 17	$(1/50)*(2/2,5)$	62.5	0.210	32422	32422
t 24	$(1/50)*(2/2,5)$	62.5	0.180	27734	27734
t 33	$(1/50)*(2/2,5)$	62.5	0.231	35703	35703
t 38	$(1/50)*(2/2,5)$	62.5	0.159	24453	24453



Anexo 4 - N-Kjeldahl

$N(HCl) = 0.01952$

$$N - Kjeldahl \left(\frac{g}{kg} \right) = \frac{V(HCl) - 0.35}{1000} \times N(HCl) \times 14.007}{\text{massa de amostra}} \times 1000$$

$$N - Kjeldahl \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{V(HCl) - 0.35}{1000} \times N(HCl) \times 14.007}{\text{volume de amostra}} \times 1000$$

Experiências 1 e 2

Amostra	Ensaio	m(amostra)/g	V(HCl)/mL	Azoto/(g/kg)	Azoto/(g/kg)	ST (g/L)	Azoto/(mg/L)
Branco	Br1	10 mL(H ₂ O)		0.35	0.35		
	Br2	10 mL(H ₂ O)		0.35			
R1 I	1	0.0246	4.20	42.79	42.8	12.16	520.34
	2	0.0247	4.22	42.84			
R1 F	1	0.0489	6.50	34.39	34.4	9.70	333.55
	2	0.0488	6.40	33.90			
R2 I	1	0.0414	6.12	38.11	38.1	27.47	1046.79
	2	0.0414	6.12	38.11			
R2 F	1	0.0462	6.50	36.40	36.4	18.41	670.06
	2	0.0463	6.10	33.96			
2ª Determinação							
R1 I	1	0.0344	5.30	39.34	39.3	12.16	478.42
	2	0.0349	6.20	45.83			
R1 F	1	0.0492	7.05	37.23	37.2	9.70	361.17
	2	0.0522	7.50	37.45			
R2 I	1	0.0533	8.22	40.37	40.4	27.47	1109.00
	2	0.0544	8.35	40.21			
R2 F	1	0.0541	7.10	34.11	34.1	18.41	628.04
	2	0.0549	7.25	34.36			



Experiências 3 e 4

Amostra	Ensaio	m(amostra)/mL	V(HCl)/mL	N(Kjeldahl)/(mg/L)	N(Kjeldahl)/(mg/L)	ST (g/L)	Azoto/(g/kg)
Branco	Br1	10.0	0.35	0.35			
	Br2	10.0	0.35				
R3 I	1	2.00	13.35	1777.17	1699	57.26	29.66
	2	2.00	12.20	1619.96			
R4 I	1	2.00	9.05	1189.34	1182.50	30.10	39.29
	2	2.00	8.95	1175.67			
R3 F	1	2.00	12.25	1626.79	1599	54.24	29.49
	2	2.00	11.85	1572.11			
R4 F	1	2.00	9.20	1209.84	1213	18.42	65.87
	2	2.00	9.25	1216.68			
2 ^a Determinação							
R3 I	1	2.00	12.90	1715.65	1716	57.26	29.96
	2	2.00	12.90	1715.65			
R3 F	1	2.00	13.25	1763.50	1705	54.24	31.44
	2	2.00	12.40	1647.30			



Anexo 5 - Fósforo total

Equação de recta: $y = mx+b$

$$y = 0,3583x - 0,0012$$

$$R^2 = 0,9998$$

Limites de deteção:

	LD	LQ
mg P/L	0.0117	0.0350

$$[\text{conc P}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Absorvância} - b}{m} \times \text{fator de diluição}$$

$$\text{Fósforo total (P)} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) = \frac{\frac{[\text{conc P}]}{\text{massa amostra} \times 1000} \times 1000}{250} \times 1000$$

Experiência 1 e 2

Amostra	m(amostra)/g	Fact Dilui	Absorvância	Conc (mg/L)	gP/Kg	gP/Kg	ST (g/L)	P/(mg/L)
R1 I	0.0257	12.5	0.059	2.100	20.4	20.5	12.16	250
	250 mL	5	0.151	2.124	20.7			0.25
R1 F	0.0134	2.5	0.148	1.041	19.4	19.4	9.70	188
	250 mL	1.25	0.186	0.653	12.2			0.19
R2 I	0.0288	5	0.118	1.663	14.4	14.4	27.47	397
	250 mL	2.5	0.173	1.215	10.6			0.40
R2 F	0.0187	2.5	0.170	1.195	16.0	16.0	18.41	294
	250 mL	2	0.177	0.995	13.3			0.29

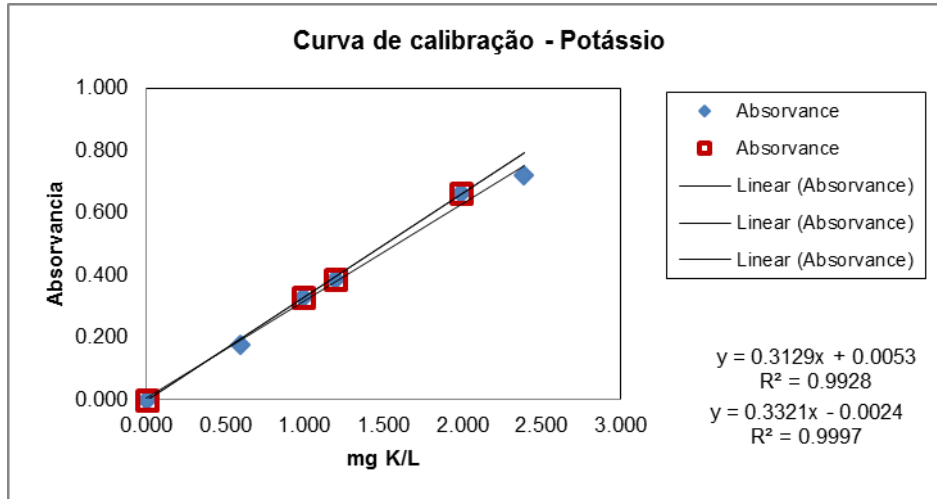
Experiência 3 e 4

Amostra	Diluição	Fact Dilui	Absorvância	Conc (mg/L)	Conc (mg/L)	ST (g/L)	gP/Kg
R3 I	(1/250)*(5/25)	1250	0.128	450.74	450.74	57.26	7.87
	(1/250)*(10/25)	625	0.191	335.26			
R3 F	(1/250)*(2/25)	3125	0.063	559.94	517.55	54.24	9.54
	(1/250)*(5/25)	1250	0.135	475.16			
R4 I	(1/250)*(2/25)	3125	0.031	280.84	280.61	30.10	9.32
	(1/250)*(5/25)	1250	0.078	276.30			
	(1/250)*(10/25)	625	0.162	284.68			
R4 F	(1/250)*(2/25)	3125	0.028	254.67	249.79	18.42	13.56
	(1/250)*(5/25)	1250	0.070	248.40			
	(1/250)*(10/25)	625	0.140	246.30			



Anexo 6 – Outros nutrientes (K, Ca, Mg e Fe) e metais pesados (Cd, Cr e Pb)

Potássio (K)



Data: 16/11/2015

Linear equation:

reta 1

$$y = 0,3129x + 0,0053$$

$$R^2 = 0,9928$$

reta 2

$$y = 0,3321x - 0,0024$$

$$R^2 = 0,9997$$

Limits:

DL

QL

mg K/L

0.2764

0.8293

µg K/L

276.4

829.3

DL

QL

mg K/L

0.0524

0.1573

µg K/L

52.4

157.3

m= 0.3321
b= -0.0024

$$[K] \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{Absorvância - b}{m} \times \text{fator de diluição}$$



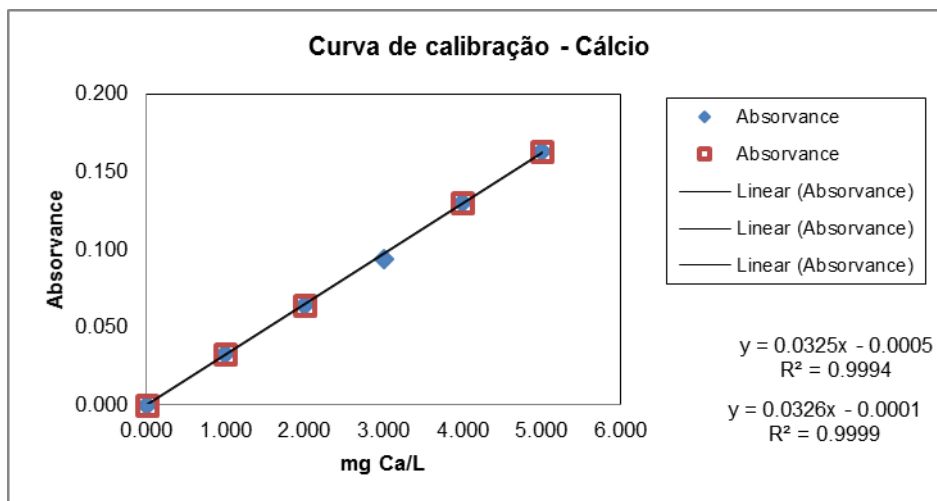
Potássio (K) - Experiências 1 e 2.

Sample	Dilution factor	m(sample)/g	Absorvan.	mg K/L	mg K/100g	mg K/kg	gK/Kg	ST (g/L)	K/(mg/L)	K/(g/L)
R1 - T inicial	200	0.6123	0.582	351.942	2873.936	28739.36	28.74	12.16	349	0.349
50,00 mL	200	0.6123	0.588	355.556	2903.442	29034.42	29.03		353	0.353
	200	0.6123	0.584	353.147	2883.771	28837.71	28.84		351	0.351
	200	0.6123	0.597	360.976	2947.702	29477.02	29.48		358	0.358
R1 - T final	200	0.5060	0.460	278.470	2751.683	27516.83	27.52	9.70	267	0.267
50,00 mL	200	0.5060	0.460	278.470	2751.683	27516.83	27.52		267	0.267
	200	0.5060	0.453	274.255	2710.027	27100.27	27.10		263	0.263
	200	0.5060	0.460	278.470	2751.683	27516.83	27.52		267	0.267
	200	0.5060	0.452	273.653	2704.076	27040.76	27.04		262	0.262
	200	0.5060	0.456	276.061	2727.880	27278.80	27.28		265	0.265
R2 - T inicial	200	0.7071	0.509	307.980	2177.919	21779.19	21.78	27.47	598	0.598
50,00 mL	200	0.7071	0.504	304.968	2156.625	21566.25	21.57		592	0.592
	200	0.7071	0.503	304.366	2152.367	21523.67	21.52		591	0.591
	200	0.7071	0.584	353.147	2497.324	24973.24	24.97		686	0.686
	200	0.7071	0.507	306.775	2169.402	21694.02	21.69		596	0.596
	200	0.7071	0.511	309.184	2186.436	21864.36	21.86		601	0.601
	200	0.7071	0.509	307.980	2177.919	21779.19	21.78		598	0.598
	200	0.7071	0.509	307.980	2177.919	21779.19	21.78		598	0.598
R2 - T final	500	0.9616	0.421	637.459	3314.573	33145.73	33.15	18.41	610	0.610
50,00 mL	500	0.9616	0.419	634.447	3298.916	32989.16	32.99		607	0.607
	500	0.9616	0.420	635.953	3306.744	33067.44	33.07		609	0.609
	500	0.9616	0.421	637.459	3314.573	33145.73	33.15		610	0.610
	500	0.9616	0.421	637.459	3314.573	33145.73	33.15		610	0.610
reta 2										
DL	1	0.5060		0.052	0.518	5.2	mg K/Kg			
QL	1	0.5060		0.157	1.555	16	mg K/Kg			



Potássio (K) – Experiências 3 e 4

Sample	Dilution factor	Absorbance	mg K/L	g K/L	ST (g/L)	K/(mg/kg)	K/(g/kg)
R3 - T inicial	1000	0.258	784.101	0.784	57.26	13693.70	13.69
50,00 mL	1000	0.261	793.135	0.793		13851.46	13.85
	1000	0.260	790.123	0.790		13798.87	13.80
	1000	0.259	787.112	0.787		13746.29	13.75
	1000	0.260	790.123	0.790		13798.87	13.80
	1000	0.262	796.146	0.796		13904.05	13.90
R3 - T final	1000	0.254	772.057	0.772	54.24	14234.08	14.23
50,00 mL	1000	0.258	784.101	0.784		14456.14	14.46
	1000	0.256	778.079	0.778		14345.11	14.35
	1000	0.258	784.101	0.784		14456.14	14.46
	1000	0.258	784.101	0.784		14456.14	14.46
	1000	0.259	787.112	0.787		14511.66	14.51
R4 - T inicial	1000	0.240	729.901	0.730	30.10	24249.19	24.25
50,00 mL	1000	0.238	723.878	0.724		24049.11	24.05
	1000	0.240	729.901	0.730		24249.19	24.25
	1000	0.243	738.934	0.739		24549.30	24.55
	1000	0.242	735.923	0.736		24449.27	24.45
	1000	0.246	747.967	0.748		24849.42	24.85
	1000	0.242	735.923	0.736		24449.27	24.45
R4 - T final	1000	0.250	760.012	0.760	18.42	41260.15	41.26
50,00 mL	1000	0.253	769.045	0.769		41750.57	41.75
	1000	0.253	769.045	0.769		41750.57	41.75
	1000	0.253	769.045	0.769		41750.57	41.75
	1000	0.255	775.068	0.775		42077.51	42.08
	1000	0.249	757.001	0.757		41096.68	41.10
	1000	0.254	772.057	0.772		41914.04	41.91
reta 2							
DL	1		0.052	5.24E-05	18.420	2.8	mg K/Kg
QL	1		0.157	1.57E-04	18.420	8.5	mg K/Kg

**Cálcio (Ca)****Data:** 16/11/2015Linear equation:

reta 1

y = 0,0325x - 0,0005

R2 = 0,9994

reta 2

y = 0,0326x - 0,0001

R2 = 0,9999

-

Limits:

DL

QL

mg Ca/L

0.1737

0.5211

µg Ca/L

173.7

521.1

DL

QL

mg Ca/L

0.0703

0.2108

µg Ca/L

70.3

210.8

m= 0.0326

b= -0.0001

$$[Ca] \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{Absorvância - b}{m} \times \text{fator de diluição}$$



Cálcio (Ca) – Experiências 1 e 2

Sample	Dilution factor	m(sample)/g	Absorvance	mg Ca/L	mg Ca/100g	mg Ca/kg	g Ca/Kg	ST (g/L)	Ca/(mg/L)	Ca/(g/L)
R1 - T inicial	200	0.6123	0.046	282.822	2309.506	23095.06	23.10	12.16	281	0.281
50,00 mL	200	0.6123	0.046	282.822	2309.506	23095.06	23.10		281	0.281
	200	0.6123	0.045	276.687	2259.408	22594.08	22.59		275	0.275
	200	0.6123	0.045	276.687	2259.408	22594.08	22.59		275	0.275
R1 - T final	200	0.5060	0.039	239.877	2370.329	23703.29	23.70	9.70	230	0.230
50,00 mL	200	0.5060	0.039	239.877	2370.329	23703.29	23.70		230	0.230
	200	0.5060	0.036	221.472	2188.462	21884.62	21.88		212	0.212
	200	0.5060	0.038	233.742	2309.707	23097.07	23.10		224	0.224
	200	0.5060	0.036	221.472	2188.462	21884.62	21.88		212	0.212
R2 - T inicial	200	0.7071	0.053	325.767	2303.705	23037.05	23.04	27.47	633	0.633
50,00 mL	200	0.7071	0.053	325.767	2303.705	23037.05	23.04		633	0.633
	200	0.7071	0.049	301.227	2130.168	21301.68	21.30		585	0.585
	200	0.7071	0.053	325.767	2303.705	23037.05	23.04		633	0.633
	200	0.7071	0.051	313.497	2216.936	22169.36	22.17		609	0.609
R2 - T final	200	0.9616	0.097	595.706	3097.470	30974.70	30.97	18.41	570	0.570
50,00 mL	200	0.9616	0.098	601.840	3129.370	31293.70	31.29		576	0.576
	200	0.9616	0.098	601.840	3129.370	31293.70	31.29		576	0.576
	200	0.9616	0.093	571.166	2969.871	29698.71	29.70		547	0.547
	200	0.9616	0.089	546.626	2842.272	28422.72	28.42		523	0.523
	200	0.9616	0.094	577.301	3001.771	30017.71	30.02		553	0.553
	200	0.9616	0.094	577.301	3001.771	30017.71	30.02		553	0.553
reta 2										
DL	1	0.5060		0.070	0.694	6.9	mg Ca/Kg			
QL	1	0.5060		0.211	2.083	21	mg Ca/Kg			

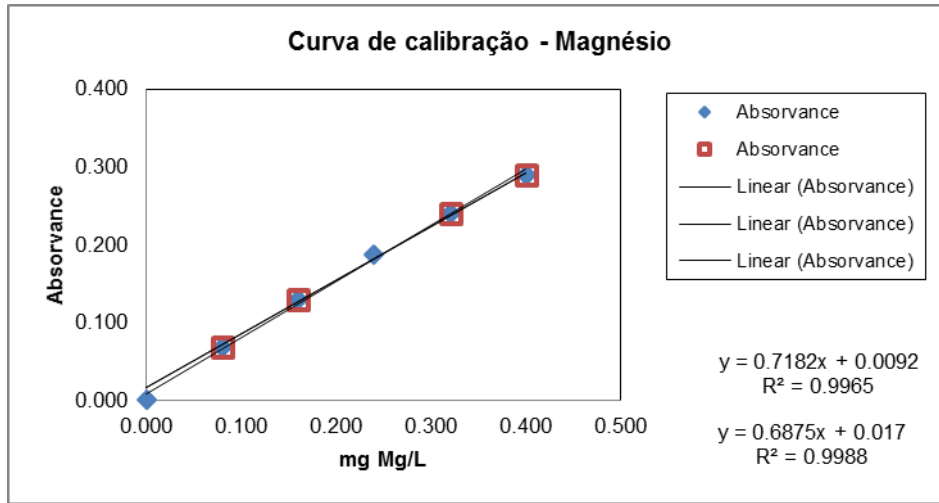


Cálcio (Ca) – Experiências 3 e 4

Sample	Dilution factor	Absorbance	mg Ca/L	g Ca/L	ST (g/L)	Ca/(mg/kg)	Ca/(g/kg)
R3 - T inicial	500	0.115	1765.337	1.765	57.26	30830.20	30.83
50,00 mL	500	0.113	1734.663	1.735		30294.49	30.29
	500	0.114	1750.000	1.750		30562.35	30.56
	500	0.106	1627.301	1.627		28419.50	28.42
	500	0.109	1673.313	1.673		29223.07	29.22
	500	0.107	1642.638	1.643		28687.36	28.69
R3 - T final	500	0.082	1259.202	1.259	54.24	23215.38	23.22
50,00 mL	500	0.082	1259.202	1.259		23215.38	23.22
	500	0.080	1228.528	1.229		22649.85	22.65
	500	0.080	1228.528	1.229		22649.85	22.65
R4 - T inicial	250	0.081	621.933	0.622	30.10	20662.21	20.66
50,00 mL	250	0.080	614.264	0.614		20407.44	20.41
	250	0.080	614.264	0.614		20407.44	20.41
	250	0.076	583.589	0.584		19388.34	19.39
	250	0.080	614.264	0.614		20407.44	20.41
R4 - T final	250	0.078	598.926	0.599	18.42	32515.00	32.52
50,00 mL	250	0.081	621.933	0.622		33763.98	33.76
	250	0.080	614.264	0.614		33347.65	33.35
	250	0.076	583.589	0.584		31682.35	31.68
	250	0.080	614.264	0.614		33347.65	33.35
reta 2							
DL	1		0.070	7.03E-05	18.420	3.8	mg Ca/Kg
QL	1		0.211	2.11E-04	18.420	11	mg Ca/Kg



Magnésio (Mg)



Data: 16/11/2015

Linear equation:

reta 1
 $y = 0,7182x + 0,0092$
 $R^2 = 0,9965$

reta 2
 $y = 0,6875x + 0,017$
 $R^2 = 0,9988$

Limits:

	DL	QL
mg Mg/L	0.0329	0.0988
µg Mg/L	32.9	98.8

	DL	QL
mg Mg/L	0.0204	0.0611
µg Mg/L	20.4	61.1

m= 0.6875
 b= 0.0170

$$[Mg] \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{Absorvância - b}{m} \times \text{fator de diluição}$$



Magnésio (Mg) – Experiências 1 e 2

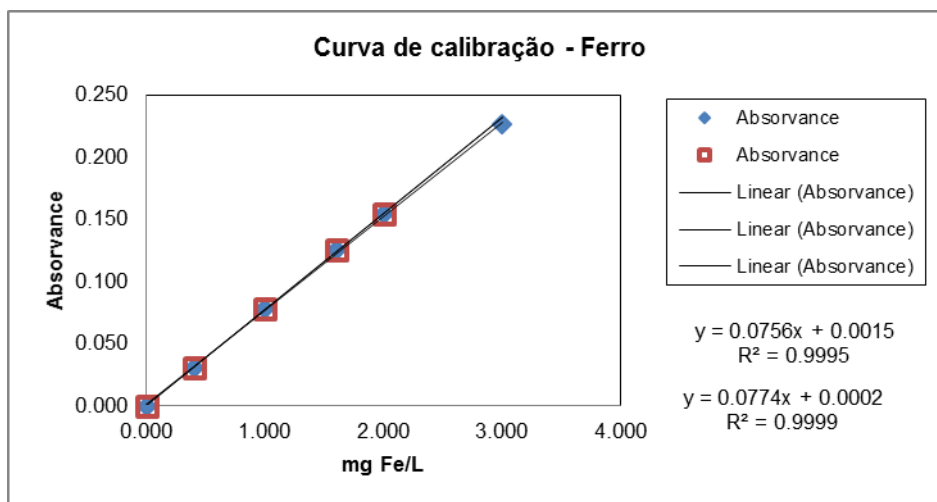
Sample	Dilution factor	m(sample)/g	Absorvance	mg Mg/L	mg Mg/100g	mg Mg/kg	g Mg/Kg	ST (g/L)	Mg/(mg/L)	Mg/(g/L)
R1 - T inicial	500	0.6123	0.156	101.091	825.501	8255.01	8.26	12.16	100	0.100
50,00 mL	500	0.6123	0.154	99.636	813.624	8136.24	8.14		99	0.099
	500	0.6123	0.155	100.364	819.563	8195.63	8.20		100	0.100
R1 - T final	500	0.5060	0.136	86.545	855.192	8551.92	8.55	9.70	83	0.083
50,00 mL	500	0.5060	0.134	85.091	840.819	8408.19	8.41		82	0.082
	500	0.5060	0.136	86.545	855.192	8551.92	8.55		83	0.083
R2 - T inicial	500	0.7071	0.150	96.727	684.020	6840.20	6.84	27.47	188	0.188
50,00 mL	500	0.7071	0.148	95.273	673.734	6737.34	6.74		185	0.185
	500	0.7071	0.149	96.000	678.877	6788.77	6.79		186	0.186
R2 - T final	1000	0.9616	0.124	155.636	809.257	8092.57	8.09	18.41	149	0.149
50,00 mL	1000	0.9616	0.120	149.818	779.005	7790.05	7.79		143	0.143
	1000	0.9616	0.121	151.273	786.568	7865.68	7.87		145	0.145
reta 2										
DL	1	0.5060		0.020	0.201	2.0	mg Mg/Kg			
QL	1	0.5060		0.061	0.604	6.0	mg Mg/Kg			

Magnésio (Mg) – Experiências 3 e 4

Sample	Dilution factor	Absorvance	mg Mg/L	g Mg/L	ST (g/L)	Mg/(mg/kg)	Mg/(g/kg)
R3 - T inicial	1000	0.179	235.636	0.236	57.26	4115.20	4.12
50,00 mL	1000	0.177	232.727	0.233		4064.40	4.06
	1000	0.178	234.182	0.234		4089.80	4.09
R3 - T final	500	0.286	195.636	0.196	54.24	3606.87	3.61
50,00 mL	500	0.284	194.182	0.194		3580.05	3.58
	500	0.283	193.455	0.193		3566.64	3.57
	1000	0.149	192.000	0.192		3539.82	3.54
	1000	0.149	192.000	0.192		3539.82	3.54
	1000	0.149	192.000	0.192		3539.82	3.54
R4 - T inicial	1000	0.284	388.364	0.388	30.10	12902.45	12.90
50,00 mL	1000	0.285	389.818	0.390		12950.77	12.95
	1000	0.284	388.364	0.388		12902.45	12.90
R4 - T final	1000	0.264	359.273	0.359	18.42	19504.49	19.50
50,00 mL	1000	0.263	357.818	0.358		19425.53	19.43
	1000	0.263	357.818	0.358		19425.53	19.43
reta 2							
DL	1		0.020	2.04E-05	18.420	1.1	mg Mg/Kg
QL	1		0.061	6.11E-05	18.420	3.3	mg Mg/Kg



Ferro (Fe)



Data: 16/11/2015

Linear equation:

reta 1

$$y = 0,0756x + 0,0015$$

$$R^2 = 0,9994$$

reta 2

$$y = 0,0774x + 0,0002$$

$$R^2 = 0,9999$$

Limits:

	DL	QL
mg Fe/L	0.0901	0.2702
µg Fe/L	90.1	270.2

	DL	QL
mg Fe/L	0.0360	0.1081
µg Fe/L	36.0	108.1

m= 0.0774

b= 0.0002

$$[Fe] \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{Absorvância - b}{m} \times \text{fator de diluição}$$



Ferro (Fe) – Experiências 1 e 2

Sample	Dilution factor	m(sample)/g	Absorbance	mg Fe/L	mg Fe/100g	mg Fe/kg	g Fe/Kg	ST (g/L)	Fe/(mg/L)	Fe/(g/L)
R1 - T inicial	20	0.6123	0.177	45.685	373.059	3730.59	3.73	12.16	45.4	0.0454
50,00 mL	20	0.6123	0.175	45.168	368.838	3688.38	3.69		44.9	0.0449
	20	0.6123	0.177	45.685	373.059	3730.59	3.73		45.4	0.0454
	20	0.6123	0.176	45.426	370.949	3709.49	3.71		45.1	0.0451
	20	0.6123	0.178	45.943	375.169	3751.69	3.75		45.6	0.0456
	20	0.6123	0.177	45.685	373.059	3730.59	3.73		45.4	0.0454
R1 - T final	20	0.5060	0.197	50.853	502.497	5024.97	5.02	9.70	48.7	0.0487
50,00 mL	20	0.5060	0.197	50.853	502.497	5024.97	5.02		48.7	0.0487
	20	0.5060	0.196	50.594	499.944	4999.44	5.00		48.5	0.0485
	20	0.5060	0.198	51.111	505.051	5050.51	5.05		49.0	0.0490
	20	0.5060	0.196	50.594	499.944	4999.44	5.00		48.5	0.0485
R2 - T inicial	20	0.7071	0.154	39.742	281.038	2810.38	2.81	27.47	77	0.077
50,00 mL	20	0.7071	0.153	39.483	279.211	2792.11	2.79		77	0.077
	20	0.7071	0.155	40.000	282.865	2828.65	2.83		78	0.078
	20	0.7071	0.156	40.258	284.693	2846.93	2.85		78	0.078
	20	0.7071	0.154	39.742	281.038	2810.38	2.81		77	0.077
R2 - T final	50	0.9616	0.107	68.992	358.737	3587.37	3.59	18.41	66	0.066
50,00 mL	50	0.9616	0.105	67.700	352.019	3520.19	3.52		65	0.065
	50	0.9616	0.106	68.346	355.378	3553.78	3.55		65	0.065
	50	0.9616	0.107	68.992	358.737	3587.37	3.59		66	0.066
	50	0.9616	0.106	68.346	355.378	3553.78	3.55		65	0.065
reta 2										
DL	1	0.5060		0.036	0.356	3.6	mg Fe/Kg			
QL	1	0.5060		0.108	1.068	11	mg Fe/Kg			

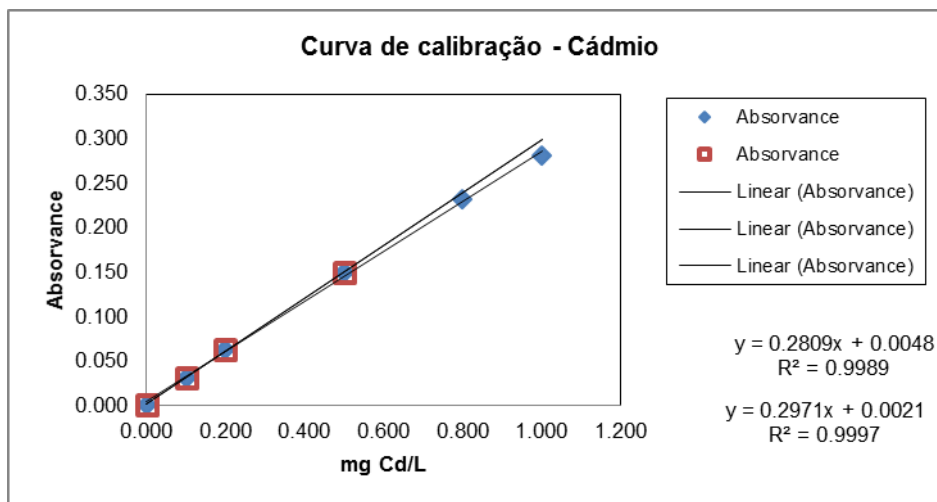


Ferro (Fe) – Experiências 3 e 4

Sample	Dilution factor	Absorbance	mg Fe/L	g Fe/L	ST (g/L)	Fe/(mg/kg)	Fe/(g/kg)
R3 - T inicial	500	0.102	657.623	0.658	57.26	11484.85	11.48
50,00 mL	500	0.101	651.163	0.651		11372.04	11.37
	500	0.101	651.163	0.651		11372.04	11.37
	500	0.103	664.083	0.664		11597.67	11.60
R3 - T final	500	0.086	554.264	0.554	54.24	10218.72	10.22
50,00 mL	500	0.087	560.724	0.561		10337.82	10.34
	500	0.088	567.183	0.567		10456.92	10.46
	500	0.086	554.264	0.554		10218.72	10.22
R4 - T inicial	500	0.058	373.385	0.373	30.10	12404.82	12.40
50,00 mL	500	0.058	373.385	0.373		12404.82	12.40
	500	0.059	379.845	0.380		12619.43	12.62
	500	0.058	373.385	0.373		12404.82	12.40
R4 - T final	500	0.056	360.465	0.360	18.42	19569.22	19.57
50,00 mL	500	0.057	366.925	0.367		19919.93	19.92
	500	0.058	373.385	0.373		20270.63	20.27
	500	0.057	366.925	0.367		19919.93	19.92
reta 2							
DL	1		0.036	3.60E-05	18.420	2.0	mg Fe/Kg
QL	1		0.108	1.08E-04	18.420	5.9	mg Fe/Kg



Cádmio (Cd)



Data: 17/11/2015

Linear equation:

reta 1

$y = 0,2809x + 0,0048$

$R^2 = 0,9989$

reta 2

$y = 0,2971x + 0,0021$

$R^2 = 0,9997$

Limits:

	DL	QL
mg Cd/L	0.0492	0.1475
$\mu\text{g Cd/L}$	49.2	147.5
mg Cd/L	0.0154	0.0463
$\mu\text{g Cd/L}$	15.4	46.3

m= 0.2971
b= 0.0021

$$[\text{Cd}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Absorv\~{a}ncia} - b}{m} \times \text{fator de dilui\~{c}\~{a}o}$$



Cádmio (Cd) – Experiências 1 e 2

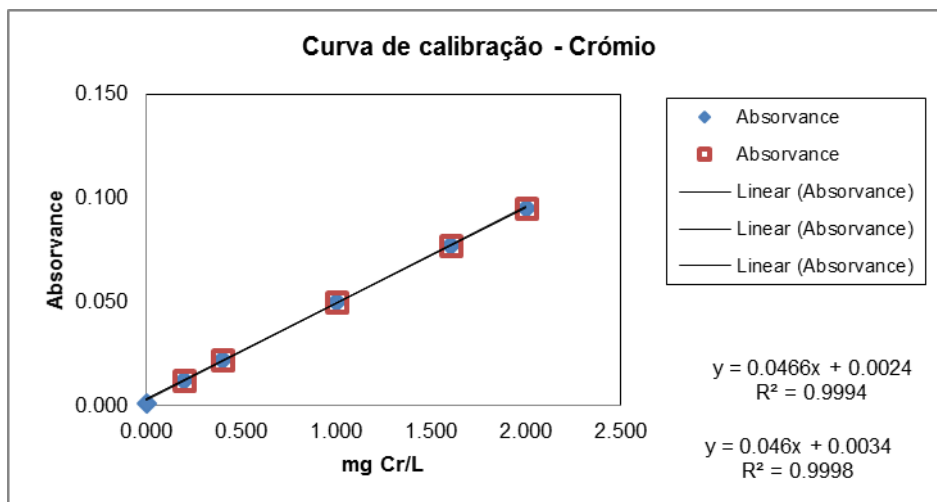
Sample	Dilution factor	m(sample)/g	Absorvance	mg Cd/L	mg Cd/100g	mg Cd/kg	g Cd/Kg	ST (g/L)	Cd/(mg/L)	Cd/(g/L)
R1 - T inicial	1	0.6123	0.010	0.027	0.217	2.17	0.0022	12.16	0.026	0.000026
50,00 mL	1	0.6123	0.010	0.027	0.217	2.17	0.0022		0.026	0.000026
	1	0.6123	0.010	0.027	0.217	2.17	0.0022		0.026	0.000026
R1 - T final	1	0.5060	0.009	0.023	0.229	2.29	0.0023	9.70	0.022	0.000022
50,00 mL	1	0.5060	0.009	0.023	0.229	2.29	0.0023		0.022	0.000022
	1	0.5060	0.009	0.023	0.229	2.29	0.0023		0.022	0.000022
R2 - T inicial	1	0.7071	0.009	0.023	0.164	1.64	0.00	27.47	0.045	0.000045
50,00 mL	1	0.7071	0.009	0.023	0.164	1.64	0.00		0.045	0.000045
	1	0.7071	0.009	0.023	0.164	1.64	0.00		0.045	0.000045
R2 - T final	1	0.9616	0.013	0.037	0.191	1.91	0.00	18.41	0.035	0.000035
50,00 mL	1	0.9616	0.013	0.037	0.191	1.91	0.00		0.035	0.000035
	1	0.9616	0.012	0.033	0.173	1.73	0.00		0.032	0.000032
reta 2										
DL	1	0.5060		0.015	0.152	1.5	mg Cd/Kg			
QL	1	0.5060		0.046	0.457	4.6				

Cádmio (Cd) – Experiências 3 e 4

Sample	Dilution factor	Absorvance	mg Cd/L	g Cd/L	ST (g/L)	Cd/(mg/kg)	Cd/(g/kg)
R3 - T inicial	1	0.020	0.060	0.000060	57.26	1.052	0.00105
50,00 mL	1	0.019	0.057	0.000057		0.993	0.00099
	1	0.019	0.057	0.000057		0.993	0.00099
R3 - T final	1	0.020	0.060	0.000	54.24	1.11	0.00111
50,00 mL	1	0.021	0.064	0.000		1.17	0.00117
	1	0.020	0.060	0.000		1.11	0.00111
	1	0.020	0.060	0.000		1.11	0.00111
R4 - T inicial	1	0.014	0.040	0.000	30.10	1.33	0.00133
50,00 mL	1	0.015	0.043	0.000		1.44	0.00144
	1	0.014	0.040	0.000		1.33	0.00133
R4 - T final	1	0.014	0.040	0.000	18.42	2.17	0.00217
50,00 mL	1	0.014	0.040	0.000		2.17	0.00217
	1	0.013	0.037	0.000		1.99	0.00199
reta 2							
DL	1		0.015	1.54E-05	18.420	0.84	mg Cd/Kg
QL	1		0.046	4.63E-05	18.420	2.5	mg Cd/Kg



Crómio (Cr)



Data: 16/11/2015

Linear equation:

reta 1

$y = 0,0466x + 0,0024$

$R^2 = 0,9994$

reta 2

$y = 0,046x + 0,0034$

$R^2 = 0,9998$

Limits:

	DL	QL
mg Cr/L	0.0735	0.2204
$\mu\text{g Cr/L}$	73.5	220.4
mg Cr/L	0.0396	0.1187
$\mu\text{g Cr/L}$	39.6	118.7

m= 0.046
b= 0.0034

$$[\text{Cr}] \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Absorvância} - b}{m} \times \text{fator de diluição}$$

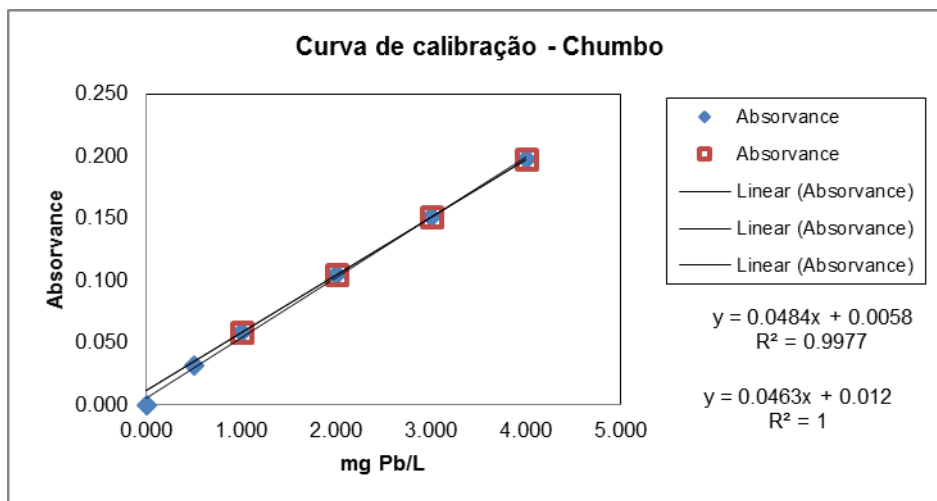


Crómio (Cr) – Experiências 1 e 2

Sample	Dilution factor	m(sample)/g	Absorbance	mg Cr/L	mg Cr/100g	mg Cr/kg	g Cr/Kg	ST (g/L)	Cr/(mg/L)	Cr/(g/L)
R1 - T inicial	1	0.6123	0.012	0.187	1.527	15.27	0.0153	12.16	0.186	0.000186
50,00 mL	1	0.6123	0.013	0.209	1.704	17.04	0.0170		0.207	0.000207
	1	0.6123	0.013	0.209	1.704	17.04	0.0170		0.207	0.000207
	1	0.6123	0.013	0.209	1.704	17.04	0.0170		0.207	0.000207
	1	0.6123	0.013	0.209	1.704	17.04	0.0170		0.207	0.000207
R1 - T final	1	0.5060	0.013	0.209	2.062	20.62	0.0206	9.70	0.200	0.000200
50,00 mL	1	0.5060	0.013	0.209	2.062	20.62	0.0206		0.200	0.000200
	1	0.5060	0.013	0.209	2.062	20.62	0.0206		0.200	0.000200
	1	0.5060	0.012	0.187	1.847	18.47	0.0185		0.179	0.000179
	1	0.5060	0.011	0.165	1.633	16.33	0.0163		0.158	0.000158
	1	0.5060	0.012	0.187	1.847	18.47	0.0185		0.179	0.000179
R2 - T inicial	1	0.7071	0.012	0.187	1.322	13.22	0.0132	27.47	0.363	0.000363
50,00 mL	1	0.7071	0.011	0.165	1.168	11.68	0.0117		0.321	0.000321
	1	0.7071	0.012	0.187	1.322	13.22	0.0132		0.363	0.000363
R2 - T final	1	0.9616	0.018	0.317	1.650	16.50	0.0165	18.41	0.304	0.000304
50,00 mL	1	0.9616	0.018	0.317	1.650	16.50	0.0165		0.304	0.000304
	1	0.9616	0.018	0.317	1.650	16.50	0.0165		0.304	0.000304
	1	0.9616	0.018	0.317	1.650	16.50	0.0165		0.304	0.000304
reta 2										
DL	1	0.5060		0.040	0.391	3.9	mg Cr/Kg			
QL	1	0.5060		0.119	1.173	12				

Crómio (Cr) – Experiências 3 e 4

Sample	Dilution factor	Absorbance	mg Cr/L	g Cr/L	ST (g/L)	Cr/(mg/kg)	Cr/(g/kg)
R3 - T inicial	1	0.056	1.143	0.00114	57.26	19.97	0.0200
50,00 mL	1	0.055	1.122	0.00112		19.59	0.0196
	1	0.055	1.122	0.00112		19.59	0.0196
	1	0.056	1.143	0.00114		19.97	0.0200
R3 - T final	1	0.053	1.078	0.00108	54.24	19.88	0.0199
50,00 mL	1	0.053	1.078	0.00108		19.88	0.0199
	1	0.053	1.078	0.00108		19.88	0.0199
R4 - T inicial	1	0.029	0.557	0.00056	30.10	18.49	0.0185
50,00 mL	1	0.029	0.557	0.00056		18.49	0.0185
	1	0.029	0.557	0.00056		18.49	0.0185
R4 - T final	1	0.027	0.513	0.00051	18.42	27.85	0.0279
50,00 mL	1	0.027	0.513	0.00051		27.85	0.0279
	1	0.028	0.535	0.00053		29.03	0.0290
reta 2							
DL	1		0.040	3.96E-05	18.420	2.1	mg Cr/Kg
QL	1		0.119	1.19E-04	18.420	6.4	mg Cr/Kg

**Chumbo (Pb)**

Data: 16/11/2015

Linear equation:

reta 1

$y = 0,0484x + 0,0058$

$R^2 = 0,9977$

reta 2

$y = 0,0463x + 0,012$

$R^2 = 1$

Limits:

	DL	QL
mg Pb/L	0.2719	0.8156
µg Pb/L	271.9	815.6

	DL	QL
mg Pb/L	0.0276	0.0828
µg Pb/L	27.6	82.8

m= 0.0463
b= 0.0120

$$[Pb] \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{Absorvância - b}{m} \times \text{fator de diluição}$$



Chumbo (Pb) – Experiências 1 e 2

Sample	Dilution factor	m(sample)/g	Absorvance	mg Pb/L	mg Pb/100 g	mg Pb/kg	g Pb/Kg	ST (g/L)	Pb/(mg/L)	Pb/(g/L)
R1 - T inicial	1	0.6123	0.028	0.346	2.822	28.22	0.0282	12.16	0.343	0.000343
50,00 mL	1	0.6123	0.028	0.346	2.822	28.22	0.0282		0.343	0.000343
	1	0.6123	0.028	0.346	2.822	28.22	0.0282		0.343	0.000343
	1	0.6123	0.028	0.346	2.822	28.22	0.0282		0.343	0.000343
	1	0.6123	0.028	0.346	2.822	28.22	0.0282		0.343	0.000343
	1	0.6123	0.027	0.324	2.646	26.46	0.0265		0.322	0.000322
	1	0.6123	0.027	0.324	2.646	26.46	0.0265		0.322	0.000322
R1 - T final	1	0.5060	0.027	0.324	3.201	32.01	0.0320	9.70	0.311	0.000311
50,00 mL	1	0.5060	0.026	0.302	2.988	29.88	0.0299		0.290	0.000290
	1	0.5060	0.026	0.302	2.988	29.88	0.0299		0.290	0.000290
	1	0.5060	0.026	0.302	2.988	29.88	0.0299		0.290	0.000290
	1	0.5060	0.025	0.281	2.774	27.74	0.0277		0.269	0.000269
	1	0.5060	0.026	0.302	2.988	29.88	0.0299		0.290	0.000290
R2 - T inicial	1	0.7071	0.030	0.389	2.749	27.49	0.0275	27.47	0.755	0.000755
50,00 mL	1	0.7071	0.031	0.410	2.902	29.02	0.0290		0.797	0.000797
	1	0.7071	0.031	0.410	2.902	29.02	0.0290		0.797	0.000797
	1	0.7071	0.030	0.389	2.749	27.49	0.0275		0.755	0.000755
	1	0.7071	0.031	0.410	2.902	29.02	0.0290		0.797	0.000797
	1	0.7071	0.031	0.410	2.902	29.02	0.0290		0.797	0.000797
R2 - T final	1	0.9616	0.034	0.475	2.471	24.71	0.0247	18.41	0.455	0.000455
50,00 mL	1	0.9616	0.034	0.475	2.471	24.71	0.0247		0.455	0.000455
	1	0.9616	0.034	0.475	2.471	24.71	0.0247		0.455	0.000455
	1	0.9616	0.034	0.475	2.471	24.71	0.0247		0.455	0.000455
reta 2										
DL	1	0.5060		0.028	0.273	2.7	mg Pb/Kg			
QL	1	0.5060		0.083	0.818	8.2				



Chumbo (Pb) – Experiências 3 e 4

Sample	Dilution factor	Absorvance	mg Pb/L	g Pb/L	ST (g/L)	Pb/(mg/kg)	Pb/(g/kg)
R3 - T inicial	1	0.092	1.728	0.00173	57.26	30.18	0.0302
50,00 mL	1	0.094	1.771	0.00177		30.93	0.0309
	1	0.093	1.749	0.00175		30.55	0.0306
	1	0.093	1.749	0.00175		30.55	0.0306
	1	0.092	1.728	0.00173		30.18	0.0302
	1	0.094	1.771	0.00177		30.93	0.0309
	1	0.094	1.771	0.00177		30.93	0.0309
R3 - T final	1	0.082	1.512	0.00151	54.24	27.87	0.0279
50,00 mL	1	0.083	1.533	0.00153		28.27	0.0283
	1	0.083	1.533	0.00153		28.27	0.0283
	1	0.084	1.555	0.00156		28.67	0.0287
	1	0.084	1.555	0.00156		28.67	0.0287
R4 - T inicial	1	0.069	1.231	0.00123	30.10	40.90	0.0409
50,00 mL	1	0.069	1.231	0.00123		40.90	0.0409
	1	0.070	1.253	0.00125		41.62	0.0416
	1	0.069	1.231	0.00123		40.90	0.0409
R4 - T final	1	0.069	1.231	0.00123	18.42	66.84	0.0668
50,00 mL	1	0.070	1.253	0.00125		68.01	0.0680
	1	0.070	1.253	0.00125		68.01	0.0680
	1	0.067	1.188	0.00119		64.49	0.0645
	1	0.067	1.188	0.00119		64.49	0.0645
	1	0.068	1.210	0.00121		65.66	0.0657
	1	0.068	1.210	0.00121		65.66	0.0657
reta 2							
DL	1		0.028	2.76E-05	18.420	1.5	mg Pb/Kg
QL	1		0.083	8.28E-05	18.420	4.5	mg Pb/Kg



Anexo 7 – Produção de biogás

Experiência 1

Tempo (dias)	Data	Hora	Vol. De biogás produzido (ml)	Vol. Total de biogás produzido (ml)
0	03/11/2014	17:00	0	0
1	04/11/2014	10:05	102	102
2	05/11/2014	17:06	60	162
3	06/11/2014	10:30	122	284
		16:20	6	290
4	07/11/2014	09:15	140	430
		09:52	6	436
		13:21	46	482
		16:20	38	520
		17:23	10	530
5	08/11/2014	10:59	144	674
		12:00	46	720
		13:47	23	743
6	09/11/2014	10:13	95	838
		20:20	51	889
7	10/11/2014	10:10	80	969
8	11/11/2014	09:38	111	1080
		15:56	23	1103
9	12/11/2014	11:26	46	1149
		13:30	11	1160
		17:30	16	1176
10	13/11/2014	16:08	76	1252
11	14/11/2014	10:06	37	1289
		17:40	18	1307
12	15/11/2014	10:26	21	1328
		12:12	17	1345
13	16/11/2014	10:51	24	1369
		14:07	10	1379
14	17/11/2014	09:49	41	1420
		17:24	21	1441
15	18/11/2014	09:00	24	1465
		12:00	38	1503
		17:31	17	1520
16	19-11/2014	09:00	4	1524
		15:36	31	1555
		17:30	4	1559
17	20/11/2014	16:41	20	1579
18	21/11/2014	10:37	22	1601
		17:27	16	1617



19	22/11/2014	11:32	45	1662
		16:16	82	1744
20	23/11/2014	18:46	134	1878
21	24/11/2014	10:30	75	1953
		14:37	15	1968
		17:47	11	1979
22	25/11/2014	09:35	64	2043
		13:04	24	2067
		16:43	18	2085
23	26/11/2014	09:00	83	2168
		17:00	62	2230
24	27/11/2014	09:47	124	2354
		18:00	70	2424
26	29/11/2014	11:57	147	2571
		13:06	10	2581
		15:42	16	2597
27	30/11/2014	16:43	156	2753
28	01/12/2014	09:23	134	2887
		15:11	47	2934
29	02/12/2014	09:20	147	3081
		18:11	42	3123
30	03/12/2014	12:08	41	3164
		17:46	11	3175
31	04/12/2014	09:30	31	3206
		16:21	2	3208
32	05/12/2014	13:36	16	3224
35	08/12/2014	18:10	20	3244
36	09/12/2014	10:12	1	3245
38	11/12/2014	14:00	35	3280
		16:43	4	3284
39	12/12/2014	12:30	48	3332
42	15/12/2014	12:03	2	3334
45	18/12/2014	11:30	6	3340
58	31/12/2014	11:00	27	3367
63	05/01/2015	13:00	0	3206
	05/01/2015	15:55	7	3213
64	06/01/2015	09:30	22	3235
		17:13	28	3263
65	07/01/2015	15:10	16	3279
70	12/01/2015	12:00	48	3327
		13:34	27	3354
72	14/01/2015	16:27	27	3381



76	18/01/2015	11:24	34	3415
79	21/01/2015	15:56	43	3458
84	26/01/2015	15:22	11	3469
85	27/01/2015	09:00	0	3469
		12:00	6	3475
		15:00	13	3488
		17:00	2	3490
86	28/01/2015	10:00	131	3621
		12:00	3	3624
		15:00	12	3636
		17:00	2	3638
87	29/01/2015	09:30	45	3683
		11:20	13	3696
		13:49	13	3709
		16:00	10	3719
		17:00	5	3724
88	30/01/2015	09:35	45	3769
		15:08	24	3793
89	31/01/2015	13:43	54	3847
91	02/02/2015	09:10	140	3987
		12:00	7	3994
		15:00	8	4002
		17:00	10	4012
92	03/02/2015	10:00	55	4067
		12:00	11	4078
		15:00	25	4103
		17:00	9	4112
93	04/02/2015	10:00	46	4158
		12:00	14	4172
		15:00	17	4189
		16:40	7	4196
94	05/02/2015	10:53	79	4275
		19:13	53	4328
95	06/02/2015	09:18	100	4428
		10:15	9	4437
		10:56	6	4443
		14:48	28	4471
96	07/02/2015	12:00	17	4488
98	09/02/2015	10:23	6	4494
		16:58	5	4499
99	10/02/2015	16:52	18	4517
101	12/02/2015	11:21	8	4525
106	17/02/2015	14:51	3	4528



108	19/02/2015	14:19	16	4544
109	20/02/2015	11:04	19	4563
		15:24	19	4582
112	23/02/2015	11:21	28	4610
113	24/02/2015	18:20	1	4611
114	25/02/2015	10:04	149	4760
		18:17	45	4805
115	26/02/2015	10:08	95	4900
		15:18	34	4934
		17:00	11	4945
116	27/02/2015	10:00	123	5068
		14:43	57	5125
		17:45	32	5157
117	28/02/2015	16:26	156	5313
118	01/03/2015	16:37	80	5393
119	02/03/2015	09:18	95	5488
		10:15	7	5495
		11:02	4	5499
		15:50	32	5531
		17:10	12	5543
120	03/03/2015	09:42	117	5660
		11:04	9	5669
		12:09	8	5677
		17:41	44	5721
122	05/03/2015	10:22	4	5725
		13:16	9	5734
123	06/03/2015	17:00	17	5751
124	07/03/2015	17:42	12	5763
127	10/03/2015	17:19	35	5798
129	12/03/2015	16:54	16	5814
136	25/03/2015	14:19	42	5856



Experiência 2

Tempo (dias)	Data	Hora	Vol. De biogás produzido (ml)	Vol. Total de biogás produzido (ml)
0	27/04/2015	12:10	0	0
		21:08	358	358
1	28/04/2015	02:15	46	404
		17:30	88	492
2	29/04/2015	09:00	2	494
		23:00	120	614
3	30/04/2015	04:40	2	616
		22:45	273	889
4	01/05/2015	02:20	80	969
		11:00	191	1160
5	02/05/2015	06:30	80	1240
		14:38	76	1316
7	04/05/2015	11:00	154	1470
		17:35	85	1555
8	05/05/2015	09:48	128	1683
		18:00	102	1785
9	06/05/2015	09:35	138	1923
		17:10	129	2052
10	07/05/2015	09:10	152	2204
		16:10	106	2310
11	08/05/2015	09:10	150	2460
		17:00	99	2559
12	09/05/2015	14:00	150	2709
13	10/05/2015	13:00	150	2859
14	11/05/2015	09:15	156	3015
		17:24	0	3015
15	12/05/2015	13:00	0	3015
		16:45	67	3082
16	13/05/2015	09:15	150	3232
		17:10	146	3378
17	14/05/2015	10:00	160	3538
		17:00	156	3694
18	15/05/2015	09:10	136	3830
		16:00	172	4002
19	16/05/2015	13:15	143	4145
20	17/05/2015	18:45	160	4305
21	18/05/2015	09:15	160	4465
		17:00	127	4592



22	19/05/2015	09:10	160	4752
		19:00	154	4906
23	20/05/2015	15:17	160	5066
24	21/05/2015	10:15	151	5217
		18:20	87	5304
25	22/05/2015	15:15	149	5453
26	23/05/2015	13:10	142	5595
27	24/05/2015	15:00	150	5745
28	25/05/2015	11:10	122	5867
		17:00	46	5913
29	26/05/2015	13:20	111	6024
30	27/05/2015	10:20	142	6166
		17:20	53	6219
31	28/05/2015	09:15	99	6318
		17:15	53	6371
32	29/05/2015	09:50	101	6472
		falha elétrica 17:15	0	6472
35	01/06/2015	09:50	0	6472
		17:00	186	6658
36	02/06/2015	09:10	102	6760
		17:00	49	6809
37	03/06/2015	11:20	108	6917
		16:30	36	6953
38	04/06/2015	14:35	95	7048
		16:30	0	7048
42	08/06/2015	09:50	141	7189
43	09/06/2015	17:00	107	7296
45	11/06/2015	14:30	157	7453
		16:15	1	7454
46	12/06/2015	16:00	81	7535
50	16/06/2015	20:15	121	7656
51	17/06/2015	11:50	17	7673
		14:00	0	7673



52	18/06/2015	10:30	26	7699
		15:30	9	7708
56	22/06/2015	10:00	154	7862
		17:00	11	7873
57	23/06/2015	15:00	21	7894
58	24/06/2015	10:30	44	7938
59	25/06/2015	11:50	107	107
		23:20	575	682
60	26/06/2015	04:00	14	696
		12:45	24	720
61	27/06/2015	07:05	57	777
63	29/06/2015	13:30	158	935
		17:00	24	959
64	30/06/2015	09:50	100	1059
		17:15	45	1104
65	01/07/2015	10:30	120	1224
		15:40	70	1294
66	02/07/2015	11:20	146	1440
		17:20	54	1494
67	03/07/2015	09:30	160	1654
		16:00	79	1733
70	06/07/2015	09:45	142	1875
		17:25	16	1891
71	07/07/2015	09:00	46	1937
		11:30	8	1945
72	08/07/2015	16:15	78	2023
73	09/07/2015	09:45	76	2099
		16:30	35	2134
74	10/07/2015	09:35	149	2283
		17:10	38	2321
77	13/07/2015	10:25	157	2478
		15:30	53	2531
78	14/07/2015	10:00	101	2632
		12:00	7	2639
79	15/07/2015	09:50	145	2784
		17:15	41	2825
80	16/07/2015	13:15	135	2960
		16:30	23	2983
81	17/07/2015	10:30	126	3109
		16:30	27	3136



84	20/07/2015	10:00	129	3265
		11:35	3	3268
85	21/07/2015	12:20	6	3274
87	23/07/2015	09:40	84	3358
		10:30	2	3360
91	27/07/2015	10:00	96	3456
		10:15	3	3459
92	28/07/2015	09:40	48	3507

Experiência 3

Tempo (dias)	Data	Hora	Vol. Total de biogás produzido (ml)
0	18/08/2015	16:10	0
1	19/08/2015	16:10	0
7	25/08/2015	10:10	1199.89
8	26/08/2015	10:10	1199.89
20	07/09/2015	11:00	1199.89
21	08/09/2015	11:00	1266.75
23	10/09/2015	10:10	1322.70
27	14/09/2015	14:15	1365.38
28	15/09/2015	13:20	1445.38
30	17/09/2015	15:20	1445.38
31	18/09/2015	15:20	1445.38
34	21/09/2015	17:30	1513.42
35	22/09/2015	17:00	1513.42
36	23/09/2015	11:00	2034.71
37	24/09/2015	10:00	2061.71
38	25/09/2015	12:00	2061.71

Experiência 4

Tempo (dias)	Data	Hora	Vol. Total de biogás produzido (ml)
0	02/10/2015	10:30	0
		19:20	533
1	03/10/2015	17:13	683
3	05/10/2015	17:40	992
4	06/10/2015	16:21	1156
6	08/10/2015	18:45	1375
7	09/10/2015	18:40	1748
8	10/10/2015	17:35	1908
9	11/10/2015	18:30	2004
10	12/10/2015	19:11	2046



11	13/10/2015	10:05	2056
12	14/10/2015	10:05	2109
14	16/10/2015	17:30	2229
15	17/10/2015	14:50	2317
16	18/10/2015	18:00	2389
17	19/10/2015	10:30	2460
19	21/10/2015	18:00	2672
20	22/10/2015	17:30	2882
24	26/10/2015	18:00	3118
25	27/10/2015	18:30	3243
26	28/10/2015	17:40	3358
27	29/10/2015	16:30	3523
30	01/11/2015	19:00	3683
31	02/11/2015	12:40	3891
32	03/11/2015	18:00	4130
33	04/11/2015	18:00	4335
34	05/11/2015	10:10	4472
35	06/11/2015	18:30	4733
38	09/11/2015	10:30	4853