

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



# **Biodegradabilidade Termofílica dos resíduos sólidos urbanos e potencialidade em biogás**

**Carina Helena Rafael Fernandes**

Dissertação

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

2013

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



# **Biodegradabilidade Termofílica dos resíduos sólidos urbanos e potencialidade em biogás**

**Carina Helena Rafael Fernandes**

Dissertação

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Orientadores:

Doutor Santino Di Berardino (LNEG)

Doutora Maria José Sebastião (Amarsul)

**2013**

## **Agradecimentos**

A realização desta dissertação contou com o apoio de várias pessoas, às quais estou profundamente grata.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Doutor Santino Di Berardino pela oportunidade que me concedeu de desenvolver este projeto, por toda a orientação e transmissão de valiosos conhecimentos ao longo do trabalho.

À Doutora Maria José Sebastião, pelo auxílio prestado e por toda a disponibilidade demonstrada.

A todos os investigadores da unidade de Bioenergia do LNEG que, sem qualquer obrigação, me ajudaram a realizar este trabalho.

Aos meus colegas de laboratório pela amizade, ajuda e convívio, tornando este período de estágio muito mais fácil.

Agradeço também a todos os meus amigos por toda a preocupação, força e incentivo, em especial, à Liliana e à Mimi. E claro, ao Mateus por todo o carinho e dedicação.

Por fim mas não menos importante, pois sem eles nada teria sido possível, um muito obrigada aos meus pais e irmãos. Espero um dia poder recompensar tudo o que fazem por mim.

## **Abstract**

Anaerobic digestion is an organic waste treatment process, capable of recovery of two valuable by-products, through biodegradable organic matter degradation, in the absence of oxygen: the methane-rich biogas and a fertilizing effluent. This solution alleviates environmental problems, entails small processing energy demands and provides practically null greenhouse gas emissions in waste treatment, being an increasingly used technology in this area.

In this regard, Amarsul and LNEG established a cooperation contract to carry out a biodegradation study aimed at evaluating biogas potential production from its solid waste, comparing the inoculum effect on degradation and start-up duration.

The studies, conducted under thermophilic regime, using inoculums from the Chelas Wastewater Treatment Plant (WWTP) mesophilic digester and the Solid Waste Valorization Plant (SWVP-ETVO) thermophilic digester, provided important results: solid waste energy potential estimation, biogas quality, the existence of potential inhibitors that could hinder degradation and the evaluation of substrate composition, before and after digestion.

The start-up, excluding a small initial adaptation period, proceeded in a fast and regular manner for both inoculums. After 27 days of degradation, the biogas production rate (PTN) was  $250,4 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{ton SV}_{\text{fed}}$  and  $263,8 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{ton SV}_{\text{fed}}$ , for Chelas's and ETVO's inoculum respectively. ETVO inoculum provided higher organic matter degradation and biogas production. The mesophilic sludge revealed fast adaptation to the thermophilic regime, being a viable and easily available alternative source for full scale seeding. Based on the laboratory experiences the predicted average daily biogas production is 30 000 and 28 469  $\text{m}^3$  of biogas per day, with 70% and 72,6% methane content to ETVO and Chelas respectively.

**Keywords:** Biogas, Solid waste, Biodegradation, Thermophilic regime.

## Resumo

A digestão anaeróbia é um processo para tratamento de resíduos orgânicos, capaz de recuperar dois subprodutos valiosos através da degradação da matéria orgânica biodegradável, na ausência de oxigênio: biogás rico em metano e fertilizante de efluentes. Esta solução reduz problemas ambientais, implica baixo consumo de energia e proporciona emissão praticamente nula de gases de efeito de estufa no tratamento de resíduos sólidos, sendo uma tecnologia cada vez mais usada nesta área.

Neste sentido, a Amarsul e o LNEG estabeleceram um contrato de cooperação de um estudo de biodegradação para avaliar o potencial de produção de biogás a partir dos seus RSU, comparar o efeito do inóculo na degradação e a duração do arranque.

Os estudos, realizados sob regime termofílico, utilizaram um inóculo proveniente do digestor mesofílico da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de Chelas e outro do digestor termofílico da Central de Valorização de Resíduos Sólidos (SWVP-ETVO), proporcionando resultados importantes: estimativa do potencial de energia dos RSU, qualidade do biogás, existência de potenciais inibidores que dificultem a degradação e a avaliação da composição de substrato, antes e após a digestão.

O arranque, excluindo um pequeno período de adaptação inicial, decorreu de forma rápida e regular. Após 27 dias de degradação, a produção de biogás (PTN) foi de 250,4 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/ton SV<sub>alimentados</sub> e 263,8 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/ton SV<sub>alimentados</sub>, para o inóculo de Chelas e ETVO respetivamente. O inóculo da ETVO proporcionou maior degradação da matéria orgânica e produção de biogás. As lamas mesofílicas revelaram boa adaptação ao regime termofílico, sendo uma fonte alternativa viável e facilmente disponível como base para produção de biogás. Baseado em experiências de laboratório, a produção de biogás diária média prevista foi de 30 000 e 28 469 m<sup>3</sup> de biogás por dia, com 70% e 72,6% de teor de metano na ETVO e Chelas respetivamente.

**Palavras-chave:** Biogás, RSU, Biodegradação, Regime termofílico.

## **Simbologia e notações**

AGV - Ácidos Gordos Voláteis

CQO - Carência Química de Oxigênio

CQO – Central de Valorização Orgânica

ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais

ETVO – Estação de Tratamento e Valorização Orgânica

LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia

N-NH<sub>4</sub> - Azoto Amoniacal

Ntotal - Azoto Total (Kjeldahl)

PB - Proteína Bruta

PTN - Pressão e Temperatura Normais

RU – Resíduos Urbanos

RUB - Resíduos Urbanos Biodegradáveis

RSU - Resíduos Sólidos Urbanos

S.S.T. - Sólidos Suspensos Totais

S.S.V. - Sólidos Suspensos Voláteis

S.T. - Sólidos Totais

S.V. - Sólidos Voláteis

THR - Tempo de Retenção Hidráulica

TOC - Carbono orgânico Total

## Índice

Agradecimentos.....	iii
Abstract.....	iv
Resumo .....	v
Palavras-chave:.....	v
Simbologia e notações.....	vi
1. Introdução .....	1
1.1 Valorização dos resíduos sólidos urbanos.....	2
1.2 Biogás em Portugal.....	5
2. Estado da Arte .....	7
2.1 Sistema de Digestão Anaeróbia .....	7
2.2 Tecnologias da Digestão anaeróbia dos Resíduos Sólidos Urbanos.....	12
2.2.1 Regime de alimentação.....	14
2.3 Digestores anaeróbios RSU - fase única vs duas fases .....	15
2.4 Digestores anaeróbios RSU - Via seca vs Via húmida.....	16
2.5 Controlo Ambiental .....	16
3. Biogás como recurso energético .....	17
3.1 Propriedades do biogás.....	18
4. Estudo de Biodegradação .....	18
4.1 Âmbito – Sistema de digestão da Amarsul .....	18
5. Experiências laboratoriais .....	21
5.1. Objectivos e âmbito dos ensaios .....	21
5.2. Materiais e Métodos .....	21
5.2.1. Sistema Experimental .....	21
5.2.2. Ensaio de Biodegradação.....	22
5.2.3. Ensaio de arranque “Bio ativado”.....	23
5.3. Determinações analíticas - Metodologia.....	23
5.4. Caracterização do inóculo.....	24

5.5. Caracterização do substrato .....	25
5.6. Condições experimentais .....	27
6. Resultados e Discussão.....	28
7. Conclusões .....	39
8. Referências.....	40
Anexos .....	xi
A. ....	xi
B.....	xii
C.....	xiii
D. ....	xiii

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Deposição de Urbanos Biodegradáveis (RUB's) em aterro. ....	2
Tabela 2 - Infraestruturas referentes ao ano de 2011. ....	4
Tabela 3- Poder calorífico de vários combustíveis e respetivas emissões em CO <sub>2</sub> equivalente. ....	5
Tabela 4 - Situação atual da produção de energia elétrica a partir de biogás .....	6
Tabela 5 - Fases de digestão anaeróbia e grupos de bactérias intervenientes.....	7
Tabela 6 – Reações de oxidação anaeróbia dos AGV e respetiva variação da energia livre. ....	8
Tabela 7 - Principal reação e respetiva variação da energia livre desenvolvida pelas bactérias acetogénicas utilizadoras de hidrogénio .....	8
Tabela 8 - Espécies de bactérias presentes em sistemas anaeróbios .....	9
Tabela 9 - Principais reações e respetiva variação da energia livre desenvolvidas pelas bactérias metanogénicas .....	9
Tabela 10 - Características das espécies bacterianas em função da temperatura .....	10
Tabela 11 - Tecnologias atuais da digestão anaeróbia. ....	12
Tabela 12 – Instalações com digestores de fase única e de duas fases.....	16
Tabela 13 - Instalações com digestores por via húmida e via seca. ....	16
Tabela 14 - Composição do biogás.....	17

Tabela 15 - Propriedades físicas do metano (CH <sub>4</sub> ), dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ) e sulfureto de hidrogénio (H <sub>2</sub> S) .....	18
Tabela 16 - Caracterização inicial e final dos reatores das lamas. ....	24
Tabela 17 - Composição dos ácidos gordos voláteis dos inóculos utilizados nos ensaios. ....	25
Tabela 18 - Composição inorgânica dos RSU da Amarsul. ....	26
Tabela 19 - Composição físico-química dos RSU. ....	26
Tabela 20 - Concentração média de H <sub>2</sub> S. ....	31
Tabela 21 – Quantidade de amoníaco presente no biogás em cada reator. ....	32
Tabela 22 - Caracterização inicial e final dos reatores do ensaio de biodegradação. ....	32
Tabela 23 - Composição dos ácidos gordos voláteis dos reatores do ensaio de biodegradabilidade. ....	33
Tabela 24 - Valores da biodegradabilidade anaeróbia nos diferentes reatores. ....	34
Tabela 25 - Produção específica de biogás. ....	34
Tabela 28 - Parâmetros do “Bio ativado”. ....	37
Tabela 29 - Composição dos ácidos gordos voláteis dos reatores no ensaio do “Bio ativado”. ....	37
Tabela 30 - Métodos e equipamentos utilizados para a determinação dos vários parâmetros utilizados para caraterizar o substrato e os inóculos. ....	xi
Tabela 31 - Cromatógrafo Hewlett Packard (modelo 5890) equipado com um coluna de enchimento para análise dos ácidos gordos voláteis. ....	xii
Tabela 32 - Cromatografia em fase líquida para análise das amostras finais de AGV. ....	xiii
Tabela 33 - Formulas de Conversão da matéria orgânica usadas no ensaio de biodegradabilidade anaeróbia. ....	xiii

## Índice de Figuras

Figura 1 - Evolução da energia produzida a partir de fontes de energia renováveis (TWh).....	1
Figura 2 - Evolução da triagem e da valorização orgânica entre os anos de 2008 a 2011.....	3
Figura 3 - Sistemas nacionais de Gestão de RU. ....	3
Figura 4 - Evolução da Gestão dos RU. ....	4
Figura 5 - Esquema geral da digestão anaeróbia de material orgânico solúvel.....	7
Figura 6 - Taxa de crescimento relativa dos microrganismos nas diferentes gamas de temperatura.....	10
Figura 7 - Principais reatores anaeróbios de biomassa em suspensão.....	13
Figura 8 - Principais reatores anaeróbios de biomassa imobilizada.....	14
Figura 9 - Reatores descontínuos antes, durante e após a digestão anaeróbia, respetivamente .....	14
Figura 10 - Esquema dos reatores contínuos durante o processo de digestão anaeróbia.....	15
Figura 11 - Equivalência energética bruta do biogás com 70% de metano.....	17
Figura 12 - Composição física dos RU recolhidos indiferenciadamente. ....	19
Figura 13 - Planta da CVO da Amarsul. ....	19
Figura 14 - Sistema utilizado nos testes de biodegradabilidade e respetiva foto do ensaio.....	22
Figura 15 - Moinho de cozinha utilizado para triturar os RSU. ....	26
Figura 16 - Produção de biogás em cada ensaio. ....	28
Figura 17 - Produção de metano nos diferentes ensaios. ....	29
Figura 18 – Valores de metano e dióxido de carbono nos diferentes ensaios. ....	30
Figura 19 - Formação de ácido sulfídrico nos diferentes ensaios. ....	31
Figura 20 - Produção de biogás no arranque do "Bio ativado.....	35
Figura 21 - Valores de alimentação e produção semanal nos diferentes digestores. ....	36
Figura 23 - Relação de produção de metano e dióxido de carbono durante o arranque "Bio ativado".	36
Figura 24 - Relação CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> nos diferentes digestores usado no ensaio "Bio ativado". ....	36
Figura 25 - Produção de ácido sulfídrico durante o arranque do "Bio ativado".....	37



## 1. Introdução

O consumo de energia é necessário para que se possa disfrutar de um agradável estilo de vida, aumentando o desenvolvimento económico e social a nível mundial, o que não seria possível face à privação de recursos energéticos. Desta forma, o facto do consumo energético global ter crescido mais rapidamente que a população mundial não deverá ser visto como um problema a corrigir mas como uma necessidade do aumento da eficiência energética (Guia de Eficiência Energética).

A União Europeia (EU), no sentido de contribuir para o desenvolvimento sustentável, criou o sexto programa de ação ambiental, intitulado “Ambiente 2010: o nosso Futuro, a nossa escolha” que decorreu entre Julho de 2002 e Julho de 2012. Neste programa foram definidas prioridades e objetivos para diversos domínios de ação prioritários, entre os quais, as alterações climáticas e a gestão de resíduos.

Relativamente às alterações climáticas, os objetivos a curto prazo, visavam o cumprimento do compromisso do Protocolo de Quioto, que entre 2008 e 2012 implicava a redução de 8% das emissões de gases com efeito de estufa em relação aos níveis de 1990. Até 2020, a meta a atingir será a redução de 20 a 40% dessas emissões.

Assim, com o elevado impacto ambiental causado pelos combustíveis fósseis, além da atual preocupação da crise do petróleo e do crescente preço dos combustíveis, cada vez é maior a procura por recursos renováveis e desenvolvimento de tecnologias verdes, de modo a substituir as energias convencionais pelas alternativas e suportar as atuais necessidades energéticas.

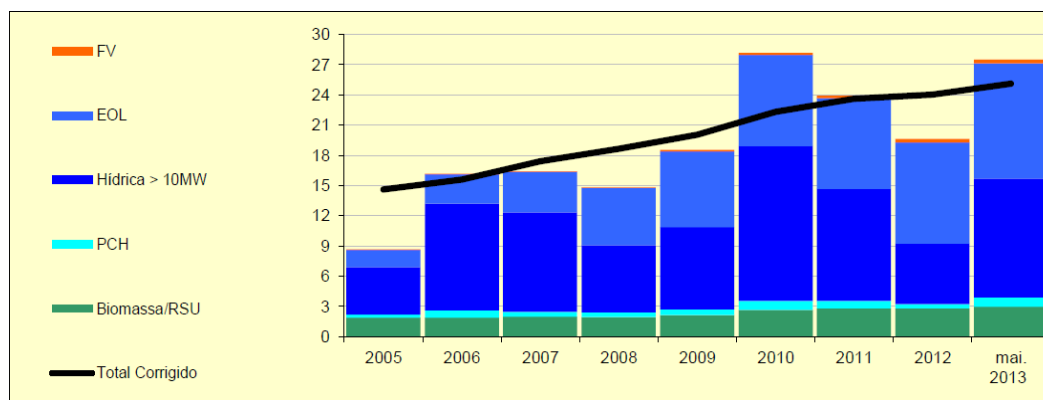


Figura 1 - Evolução da energia produzida a partir de fontes de energia renováveis (TWh).

Fonte: DGEG  
Estatísticas rápidas Maio 2013

A definição legal do resíduos consagrada no DL 178/2006 indica: Qualquer substância ou objecto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos.

Em Portugal, segundo o Decreto-Lei n.º 239/97 de 9 Setembro eram considerados na categoria dos resíduos urbanos “os resíduos domésticos ou outros resíduos semelhantes, em razão da sua natureza ou composição, nomeadamente os provenientes do sector de serviços ou de estabelecimentos comerciais ou industriais e de unidades prestadoras de cuidados de saúde, desde que, em qualquer dos casos, a produção diária não exceda 1100 l por produtor”.

Posteriormente Portugal tem aderido à lista Europeia dos resíduos (Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho) adotando o atual Regime Geral de Gestão de Resíduos (RGGR), que inclui numa mesma

categoria todos os resíduos semelhantes aos resíduos domésticos, independentemente dos quantitativos diários produzidos.

Assim sendo, considera-se como resíduo urbano o : "*resíduo proveniente de habitações, bem como outro resíduo que, pela sua natureza ou composição, seja semelhante ao resíduo proveniente de habitações*" (APA, 2013).

A directiva Europeia 2010/31/EU de 19 de Maio de 2010, fixou como Objectivo europeu em 2020 a redução de 20% nas emissões de GEE, a produção de 20% de energia proveniente de fontes renováveis e o aumento de 20% na eficiência energética. A adopção de sistemas de tratamento de resíduos que incidam sobre emissões, eficiência e energia renovável constituem um instrumento importante para alcançar as metas definidas.

A EU, para a gestão de resíduos orgânicos, promulgou a Directiva 1999/31/CE de Abril de 1999, que minimiza a deposição de Resíduos Urbanos Biodegradáveis (RUB's) em aterro, transposta em Portugal pelo Decreto-Lei.º 183/2009.

Este instrumento legal define a percentagem de RUB admissíveis em aterro, procurando a sua reutilização numa forma faseada, estabeleceu as metas seguintes:

Tabela 1 - Deposição de Urbanos Biodegradáveis (RUB's) em aterro.

Data	% admissível em aterro
Julho 2006	75% da quantidade total, em peso, dos RUB produzidos em 1995
Julho 2013	50% da quantidade total, em peso, dos RUB produzidos em 1995
Julho 2020	35% da quantidade total, em peso, dos RUB produzidos em 1995

Fonte: Rosa Vasques

Desta forma, os resíduos orgânicos biodegradáveis podem ser encarados como fonte potencial de energia renovável caso seja utilizada a digestão anaeróbia como tratamento, ao passo que os resíduos orgânicos não biodegradáveis são passíveis de incineração e produção combinada de energia elétrica e calor.

O aproveitamento energético do biogás, transformando resíduos em bioenergia, tem despertado crescente interesse pois reduz custos de produção e impactos ambientais gerados pelo despejo direto desses resíduos na natureza.

Em Portugal a política ambiental vai nesse sentido, a APA preparou os novos planos dos resíduos sólidos (PERSU II e PERSU III) onde a valorização energética assume um papel muito importante, prevendo a conversão de aterros sanitários em sistemas de digestão.

## 1.1 Valorização dos resíduos sólidos urbanos

Atualmente, a qualidade de vida nos países desenvolvidos traduz-se na produção de grandes quantias de resíduos industriais, agrícolas e domésticos. Estes resíduos foram considerados materiais indesejáveis, com valor económico negativo, o que proporciona o despejo indiscriminado destes sobre o meio ambiente, com graves problemas de poluição.

A fração orgânica dos RSU possui elevadas percentagens de humidade (50-65%). Deste modo, quando colocados em aterro, contribuem para a produção de lixiviados e quando encaminhados para incineração contribuem para a diminuição do poder calorífico do tratamento, afetando a respetiva eficiência do processo.

Devido aos graves problemas ambientais associados ao despejo de resíduos, quer à escala local quer planetária, torna-se cada vez mais evidente a necessidade de encontrar processos apropriados e capazes de converter o atualmente designado por desperdício, em produtos úteis, como a energia.

Assim, as políticas recentes para a gestão de resíduos, procuram elevar a hierarquia do tratamento e destino final dos resíduos, dando prioridade à redução, reutilização e reciclagem dos resíduos, à valorização orgânica e/ou energética, ficando depositados em aterros apenas os compostos inertes.

A figura seguinte exhibe a evolução das diversas infra-estruturas de valorização de resíduos entre os anos de 2008 e 2011, revelando o crescente e notável interesse pela construção de um eficiente e moderno Sistemas de Gestão de Resíduos Urbanos.

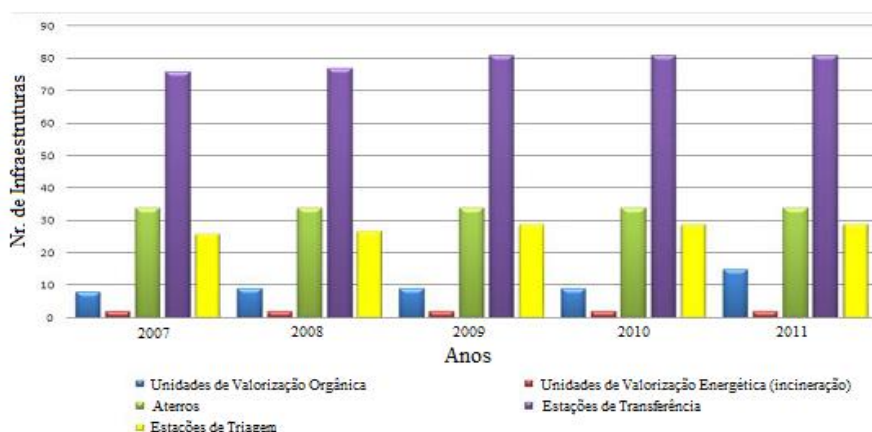


Figura 2 - Evolução da triagem e da valorização orgânica entre os anos de 2008 a 2011 (APA, 2013).

Existem atualmente 23 Sistemas de Gestão de Resíduos Urbanos, envolvendo Portugal Continental. No total, 12 são multimunicipais e 11 intermunicipais, cada uma delas com infra-estruturas que asseguram um destino final adequado para os RSU.

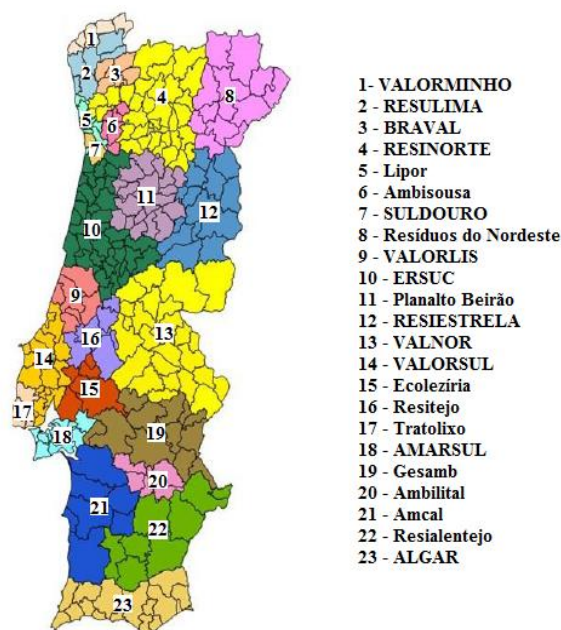


Figura 3 - Sistemas nacionais de Gestão de RU (APA, 2013).

Na tabela seguinte encontra-se um resumo da situação nacional em termos de infra-estruturas existentes.

Tabela 2 - Infraestruturas referentes ao ano de 2011.

Infraestrutura	Previstos	Construção	Exploração	Total
<i>Aterro</i>	6	3	34	43
<i>Valorização Orgânica</i>	4	7	15	26
<i>Valorização Energética (Incineração)</i>	-	-	2	2
<i>Estações de Transferência</i>	-	1	81	82
<i>Estações de Triagem</i>	2	2	29	33

Os resíduos recolhidos seletivamente nos ecopontos são transportados para as Estações de Triagem para serem separados e encaminhados para as indústrias de reciclagem.

As Centrais de Valorização Orgânica são infraestruturas que promovem a valorização da fração orgânica presente nos resíduos urbanos. A sua remoção é feita junto de grandes produtores (restauração, grandes superfícies, mercados), nas zonas de recolha seletiva porta-a-porta e de resíduos verdes. No caso dos resíduos provenientes da recolha indiferenciada existem centros de triagem, que conseguem separar a matéria orgânica e onde é feita uma separação de recicláveis, bem como o aproveitamento de uma fração que pode ser utilizada como Combustível Derivado de Resíduos (CDR).

Relativamente aos resíduos que não podem ser reciclados ou valorizados, estes são depositados nas Estações de Transferência de forma a serem preparados para serem encaminhados para os aterros sanitários.

Em 2011 foram produzidas 5.159 mil toneladas de RU, o que representa um decréscimo de quase 6% face aos quantitativos apurados em 2010. Embora este valor seja ainda superior à meta estabelecida no PERSU II em termos globais, em 2011 foi o primeiro ano em que se verifica uma inversão na tendência de crescimento deste parâmetro, que de acordo com o Plano só estaria prevista para o ano de 2012.

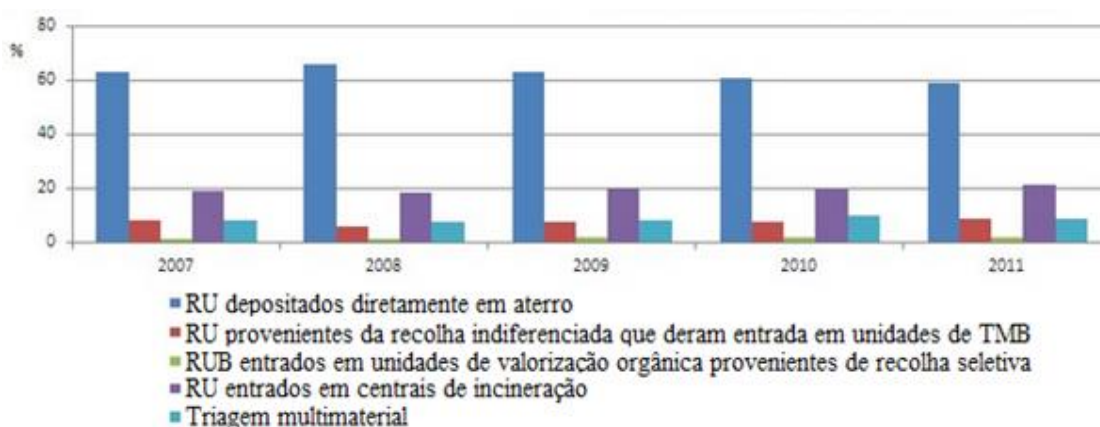


Figura 4 - Evolução da Gestão dos RU.

Fonte: APA

Relatório Resíduos Urbanos (RARU 2011)

A distribuição dos destinos dos RU em 2011 é semelhante à dos anos anteriores, representando o aterro cerca de 59% da produção total, seguido da valorização energética (21%), e por fim da valorização orgânica (11%) e multimaterial (9%). No entanto, verifica-se uma redução ainda que pouco significativa da quantidade de resíduos depositados diretamente em aterro e um acréscimo do total encaminhado para centrais de incineração.

Realça-se ainda como ponto fraco, a ligeira redução em termos absolutos e relativos dos quantitativos de RU recolhidos seletivamente, quer de RUB quer de outros materiais com entrada em unidades de triagem.

A tecnologia de produção de biogás a partir da digestão anaeróbia de resíduos pode contribuir indubitavelmente para melhorar a gestão do RSU e contribuir para a resolução das questões energéticas e ambientais, ao nível nacional e ao nível local.

## 1.2 Biogás em Portugal

O processo de digestão anaeróbia utiliza como matéria-prima os resíduos orgânicos, gerando um combustível rico em metano: o biogás, que pode ser aplicado em diversas áreas, tais como a combustão direta e produção de calor, geração de electricidade e integração na rede de gás natural. Pode também ser utilizado como combustível para veículos e, em última análise, em pilhas de combustíveis, desde que devidamente purificado.

A matéria orgânica é decomposta em meio húmido, em condições anaeróbias, por microrganismos metabolicamente ativos através do processo de digestão anaeróbia. O biogás purificado é chamado biometano, tendo conteúdo energético semelhante ao do gás natural, dando um contributo para a redução da emissão de gases de efeito de estufa para a atmosfera.

Tabela 3- Poder calorífico de vários combustíveis e respetivas emissões em CO<sub>2</sub> equivalente. (Abbasi et al. 2012)

Combustível	Poder calorífico inferior (PCI)	Fator de emissões indiretas (kg CO <sub>2e</sub> /GJ, base PCI)
<i>Petróleo</i>	10800 kcal kg <sup>-1</sup>	12,51
<i>Gás Natural</i>	8600 kcal m <sup>-3</sup>	5,55
<i>Gás Natural liquefeito (GNL)</i>	13140 kcal kg <sup>-1</sup>	20
<i>Querosene</i>	10300 kcal kg <sup>-1</sup>	13,34
<i>Diesel</i>	10700 kcal kg <sup>-1</sup>	14,13
<i>Gás Natural comprimido (GNC)</i>	8600 kcal m <sup>-3</sup>	8,36
<i>Biogás</i>	5000 kcal m <sup>-3</sup>	0,246

A primeira situação europeia de aproveitamento do gás metano produzido por digestão anaeróbia, foi no ano de 1895, para iluminação de algumas ruas de Exeter, em Inglaterra, através da utilização do biogás produzido numa fossa séptica.

Durante a segunda guerra mundial, este processo foi bastante utilizado para produção de energia. Contudo, após este período de escassez de energia fóssil, esta forma de produção de energia deixou de ser competitiva face ao baixo preço dos combustíveis fósseis, levando à diminuição do interesse neste processo. Atualmente, as centrais de biogás são arquitetadas como estruturas complementares a unidades de tratamento de resíduos e efluentes, geralmente ETAR'S, com o objectivo de minimizar os seus impactos ambientais e custos energéticos e totais, internos.

Sendo desta forma uma tecnologia com potencial, o desafio consiste em apostar nas centrais de biogás como unidades industriais autónomas, tornando-as financeiramente sustentáveis, para tratamento de resíduos e produção de energia e de forma ambientalmente eficaz (CCE).

Em Portugal, o biogás é visto como uma forma de complementar os atuais sistemas de tratamento de resíduos e de águas residuais ou para responder às exigências legais de funcionamento de unidades agrícolas ou industriais.

Atualmente, a geração de biogás provém principalmente da degradação dos resíduos da nossa civilização, tendo como principais áreas potenciais de produção o sector agro-pecuário, a indústria agro-alimentar, as ETAR's municipais e os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU).

Este aproveitamento é visto como uma boa solução para a promoção do desenvolvimento sustentável, pois além de resolver problemas de poluição dos efluentes e poder tornar uma exploração agro-pecuária auto-suficiente em termos energéticos, os efluentes sólidos resultantes podem ser ainda aproveitados como adubo.

No entanto, o número de estações em funcionamento não tem revelado acréscimos significativos ao longo dos últimos anos. A digestão anaeróbia não tem ainda grande aceitação em Portugal como processo agro-industrial, contribuindo para isso a insuficiente divulgação e conhecimento, bem como, o elevado custo de investimento, e a falta de uma política favorável para o efeito.

Em 2005 o governo estabeleceu que até 2010 teria que ser atingido o valor de 100 MW de potência instalada em unidades de tratamento anaeróbio de resíduos. Nesse sentido, em 2007, as tarifas para a remuneração da produção elétrica com base em Biogás foram revistas, estando hoje nos seguintes valores médios:

- Biogás digestão anaeróbia RSU, ETAR e de efluentes e resíduos da agro-pecuária e agro-alimentar: 115-117
- Gás de aterro: 102-104

Tabela 4 - Situação atual da produção de energia elétrica a partir de biogás (Portal das energias renováveis, 2013).

	2º Tri 2011	3º Tri 2011	4º Tri 2011	1º Tri 2012	2º Tri 2012	3º Tri 2012	4º Tri 2012	1º Tri 2013	Abr-Mai 2013
<i>Biogás (GWh)</i>	36	42	45	47	49	50	56	57	41

Embora de uma forma modesta, mas significativa, a produção de Biogás tem vindo a crescer ao longo dos anos. Em Maio de 2013 a potência total de biogás era de 61,1 MW, apresentando uma taxa de crescimento média anual entre o ano de 2005 até 2012 de 33,2%. Este crescimento deve-se principalmente ao sector dos RSU e algumas indústrias alimentares.

Os sistemas integrados de digestão anaeróbia baseadas em culturas energéticas tardam a entrar na aplicação no País, ao contrário de outras nações europeias (Barometre biogáz, euroobserve). Verifica-se que é necessário definir uma política apropriada que possa estimular a digestão anaeróbia e as práticas agrícolas, com incentivos que possibilitem a integração simbiótica destas actividades.

## 2. Estado da Arte

### 2.1 Sistema de Digestão Anaeróbia

Atualmente, a digestão anaeróbia é já uma tecnologia consolidada e reconhecida no tratamento dos resíduos orgânicos, na limpeza de efluentes industriais e agropecuária, da fração orgânica dos lixos e, também, no tratamento direto do esgoto doméstico. É um processo biológico em que alguns microrganismos que atuam na ausência de oxigênio atacam a estrutura dos materiais orgânicos complexos contidos nos resíduos, produzindo uma mistura gasosa constituída essencialmente por compostos simples como o metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), usualmente designada por biogás. Durante esta conversão é extraído, ao mesmo tempo, a energia e os compostos necessários para o próprio crescimento e reprodução.

Esta conversão é o resultado da atividade de diversos grupos de microrganismos. O primeiro passo deste processo tão complexo é a transformação da carga orgânica em produtos de pequena dimensão solúveis em água, de forma a serem atacados por enzimas extra celulares. Posteriormente, as macromoléculas são decompostas até abranger o tamanho, composição e estado de oxidação que permita a sua passagem através da membrana celular e possibilitar o seu uso pelos microrganismos.

O processo de decomposição anaeróbia é essencialmente constituído por quatro fases distintas, nas quais intervêm três diferentes grupos de microrganismos. (CCE)

Tabela 5 - Fases de digestão anaeróbia e grupos de bactérias intervenientes.

<i>Grupos de bactérias</i>	<i>Fase</i>	<i>Passo</i>
<i>Fermentativas</i>	<i>Hidrólise</i>	1)
	<i>Acidogénese</i>	2) e 3)
<i>Acetogénicas</i>	<i>Acetogénese</i>	4) e 5)
<i>Metanogénicas</i>	<i>Metanogénese</i>	6) e 7)

Desta forma, a decomposição anaeróbia de compostos orgânicos pode ser descrita como um processo de sete passos (Figura 5).

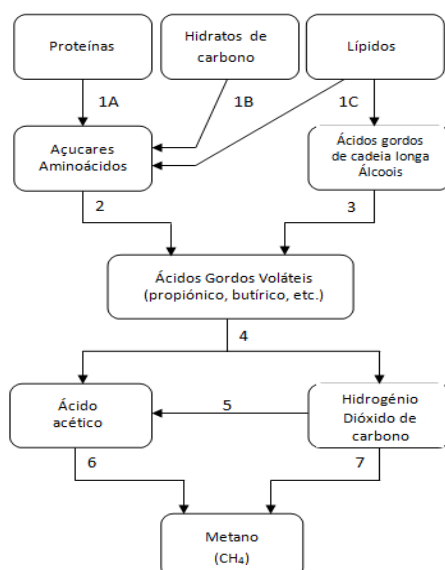


Figura 5 - Esquema geral da digestão anaeróbia de material orgânico solúvel (CCE).

Estes diferentes grupos de microrganismos crescem em equilíbrio de forma a servirem de substrato para os outros grupos de microrganismos, intervindo de uma forma estável para o processo de digestão metanogénica.

Na primeira fase, denominada por “hidrolítica” ou liquefação” (1A,1B e 1C) ocorre a hidrólise das macromoléculas e a sua transformação em produtos de fermentação intermediária (2), como os açúcares e aminoácidos. Estes compostos podem penetrar nas células, onde ocorre a sua fermentação e oxidação, numa fase que se designa por acidogénese e que resulta na formação de ácidos gordos voláteis (AGV), com redução do pH.

Na segunda fase do processo, ocorre a fase acidogénica, onde se estabelece a formação de ácidos orgânicos bem como de um conjunto de gases (CO, H<sub>2</sub>, etc.) em quantidades reduzidas. Alguns destes compostos contaminam o biogás, sendo responsáveis pelos maus cheiros e corrosão.

As bactérias acetogénicas são obrigatoriamente produtoras de hidrogénio. Estas promovem a oxidação anaeróbia dos AGV em ácido acético através de uma reação espontânea. Contudo, as reações envolvidas não são termodinamicamente favoráveis, ocorrendo apenas quando a concentração de ácido acético ou, mais especificamente, a pressão parcial do hidrogénio é mantida a níveis reduzidos.

Tabela 6 – Reações de oxidação anaeróbia dos AGV e respetiva variação da energia livre (Stams 1994).

Substrato	Reação	ΔG° (kJ)
<i>Etanol</i>	$CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2H_2$	9,7
<i>Ác. Propiónico</i>	$CH_3CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$	76
<i>Ác. Butírico</i>	$CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$	48

A oxidação do ácido propiónico revela-se como sendo a reação mais desfavorável. Este é o primeiro a ser afetado devido à acumulação de hidrogénio que resulta de um desequilíbrio entre a fase de acidogénese e da metanogénese, podendo levar rapidamente à inibição da oxidação dos ácidos gordos voláteis.

Tabela 7 - Principal reação e respetiva variação da energia livre desenvolvida pelas bactérias acetogénicas utilizadoras de hidrogénio (Stams 1994).

Substrato	Reação	ΔG°(kJ)
$CO_2 + H_2$	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$	-107

Na etapa final do processo as bactérias metanogénicas convertem o ácido acético e a mistura H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> numa mistura gasosa com características de gás combustível, o metano.

A degradação anaeróbia é efetuada pelas *arqueias metanogénicas*, que são divididas em dois grupos principais consoante afinidade com diferentes substratos: as acetoclásticas que utilizam ácido acético ou metanol, na formação de metano e as hidrogenotróficas, que utilizam hidrogénio e dióxido de carbono na formação do metano. Quando há presença de sulfato no substrato, muitos compostos intermediários passam a ser utilizados pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS), provocando alterações das rotas metabólicas. Dessa forma, as BRS passam a competir com outras bactérias, tais como as *arqueias metanogénicas*, pelos substratos disponíveis.

Devido à grande variedade de microrganismos que podem ser encontrados nos resíduos sólidos urbanos, é importante conhecer a quais grupos pertencem as espécies. A tabela seguinte apresenta exemplos típicos de bactérias anaeróbias nas diferentes fases da digestão.

Tabela 8 - Espécies de bactérias presentes em sistemas anaeróbios (EXP et al. n.d.).

Etapas da digestão anaeróbia	Espécies bacterianas
<i>Hidrólise e Acidogénese</i>	<i>Clostridium s, Acetivibrio cellulolyticus, Bacteroides succinogenes, Butyrivibrio fibrisolvens, Eubacterium cellulosolvens, Bacillus sp., Selenomonas sp., Megasphaera sp., Lachnospira multiparus, Peptococcus anaerobicus, Bifidobacterium sp., Staphylococcus sp.</i>
<i>Acetogénese</i>	<i>Syntrophomonas wolinii S. wolfei, Syntrophus buswelii, Clostridium bryantii, Acetobacterium woddii, várias bactérias redutoras do íão sulfato –Desulfovibrio sp., Desulfotomaculum sp.</i>
<i>Metanogénese Acetoclástica</i>	<i>Methanosarcina sp., Methanothrix sp.</i>
<i>Metanogénese Hidrogenotrófica</i>	<i>Methanobacterium sp., Methanobrevibacter sp., Methanospirillumsp.</i>

Ao contrário de alguns dos grupos de bactérias referidos nas fases anteriores, as bactérias metanogénicas são estritamente anaeróbias, ou seja, apenas sobrevivem na ausência de oxigénio, exigindo que o processo se desenvolva em ambiente fechado.

As bactérias produtoras de metano multiplicam-se mais lentamente, contrariamente ao grupo de bactérias acetogénicas, podendo apresentar uma velocidade de crescimento cerca de cinco vezes inferior.

Tabela 9 - Principais reações e respetiva variação da energia livre desenvolvidas pelas bactérias metanogénicas (Stams 1994).

Substrato	Reação	$\Delta G^\circ$ (kJ)
<i>Ác. Acético</i>	$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	-31
<i>Hidrogénio</i>	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-136
<i>Metanol</i>	$CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$	-312

As associações microbianas, nas quais organismos produtores de hidrogénio só conseguem crescer na presença de organismos consumidores de hidrogénio, ou seja, quando se verifica uma situação de equilíbrio entre as bactérias acetogénicas com as metanogénicas utilizadoras de hidrogénio, resulta num processo global de digestão anaeróbia estável denominado por associação sintrófica (Stams 1994).

A digestão anaeróbica de material orgânico sólido é geralmente considerada como um processo de duas fases, nas quais as bactérias acidogénicas e metanogénicas estão em equilíbrio. Como as bactérias metanogénicas crescem mais lentamente do que as acidogénicas, um desequilíbrio no processo pode levar à acidificação, com consequente paragem da digestão anaeróbia (Vavilin & Angelidaki 2005).

O processo de digestão é muito sensível a distúrbios, tais como sobrecargas orgânicas. Esta situação pode ser definida como a presença de um excesso de matéria orgânica biodegradável tal, que a

população ativa não é capaz de a digerir. Deste modo, a sobrecarga pode ser resultado quer de excesso de carga orgânica aplicada ao reator de digestão, quer de alguma outra circunstância que produza uma diminuição da actividade ou do número dos microrganismos, como por exemplo, um decréscimo de temperatura, a introdução de substâncias tóxicas, a presença de oxigénio, um aumento na taxa de fluxo, etc. Esses distúrbios afetam principalmente as bactérias metanogénicas uma vez que as bactérias acidogénicas são mais tolerantes, produzindo efeitos significativos nos digestores, nomeadamente, redução da percentagem de CH<sub>4</sub> no biogás, do pH, da alcalinidade e aumento dos AGV.

A eficiência de um processo de digestão anaeróbia depende, além da carga orgânica aplicada ao reator, dos parâmetros operacionais e da estabilidade das condições ambientais. A variedade de microrganismos envolvidos no processo leva a exigências ambientais e nutricionais muito complexas (Felchner-Zwirello et al. 2012).

Nas aplicações tecnológicas correntes, o sistema de digestão anaeróbia é realizado num recipiente estanque e aquecido. A temperatura é um dos fatores de maior influência na digestão anaeróbia pois afeta aspetos do processo diretamente relacionados com a atividade biológica dos microrganismos envolvidos como a velocidade de crescimento das bactérias, a produção de biogás, o grau de utilização do substrato, a duração de arranque e a capacidade de resposta a variações súbitas na carga do digestor (Di Berardino, 2001).

De acordo com a produção de biogás e a atividade dos microrganismos, distinguem-se normalmente três gamas de temperatura de funcionamento do processo.

Tabela 10 - Características das espécies bacterianas em função da temperatura (CCE).

Gama de temperaturas	Intervalo	Valor ótimo	Taxa de duplicação
<i>Psicofílica</i>	15°C - 25°C	18°C	10 - 40 dias
<i>Mesofílica</i>	30°C - 40°C	35°C	2- 10 dias
<i>Termofílica</i>	50°C - 60°C	55°C	1-2 dias

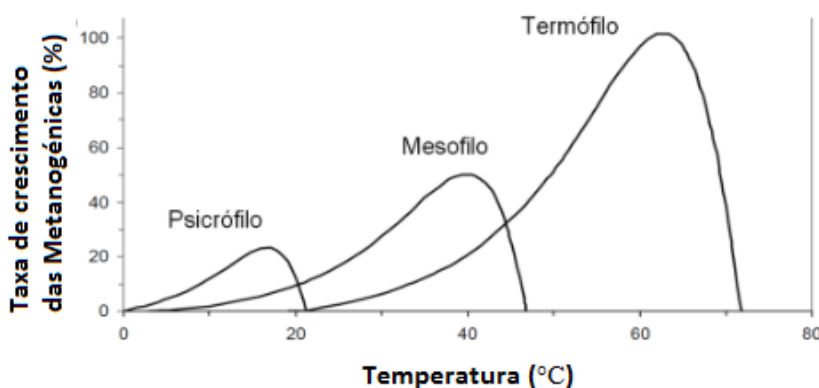


Figura 6 - Taxa de crescimento relativa dos microrganismos nas diferentes gamas de temperatura (adaptado de Schön (2009)).

A velocidade de crescimento das bactérias que vivem na gama de temperatura mais alta é superior em relação às que vivem nas gamas mais baixas, uma vez que apresentam maior disposição de energia. A zona psicofílica é, normalmente, utilizada em sistemas simplificados tais como fossas sépticas,

pequenos digestores e lagoas. O rendimento destes processos na produção de biogás é baixo pois geralmente existem dificuldades no funcionamento e, principalmente, no arranque do processo devido à baixa velocidade de degradação.

Na prática, a opção mais adotada têm sido os digestores com funcionamento em regime mesofílico visto abranger uma gama de temperaturas que consegue assegurar as condições mais favoráveis de crescimento dos microrganismos e garantir a melhor eficiência e estabilidade do processo, nas diversas situações de carga a que é sujeito. Além disso, como a velocidade de degradação é maior, menor será o risco da presença de organismos patogênicos no produto final, resultante da matéria orgânica degradada. A digestão anaeróbia a 35°C, ao fim de 15 dias, regista a destruição de 99,9% de organismos patogênicos, enquanto que a 55°C regista uma taxa de 99,999% (Isabel & Cousiño 2006).

No entanto, independentemente da gama de temperaturas a que se trabalhe, é necessário manter a temperatura o mais constante possível para que o processo de digestão anaeróbia seja estável. Normalmente, quando se trabalha em regime mesofílico, o intervalo dado após ser estabelecida a temperatura a que o trabalho irá decorrer é de 2°C enquanto que, no regime termofílico o intervalo é bem mais inflexível, sendo de apenas 0,5°C. A alteração rápida da temperatura, mesmo que de apenas alguns graus, pode perturbar o metabolismo dos microrganismos obrigando a paragens no processo, por vezes com a necessidade de alguns dias, para a recuperação do equilíbrio do sistema.

Apesar das vantagens da digestão termofílica, normalmente usa-se a digestão mesofílica pois a termofílica implica o uso de tecnologias mais caras, necessita de mais energia para manutenção da temperatura de digestão, um maior grau de monitorização e mais cuidado na operação. Além disso, é um processo menos favorável aos microrganismos metanogênicos, pois estes são mais sensíveis a variações de temperatura e a elevadas concentrações de amoníaco do que na digestão mesofílica (Vandevivere et al. 2003).

Tal como a temperatura, o pH é outro parâmetro com reflexos importantes no metabolismo dos microrganismos, na medida em que estes, na sua maioria, apresentam um valor ótimo de pH no qual a sua velocidade de crescimento é máxima. Para as bactérias metanogénicas, o valor de pH ótimo situa-se na gama de 7 a 8.

De todas as fases do processo de digestão anaeróbia, a metanogénese é a mais sensível a variações deste parâmetro. As bactérias metanogénicas desenvolvem-se num pH entre 6,5 e 7,5, sendo afetadas por qualquer alteração da acidez do meio (McCarty 1964). Por outro lado, os microrganismos acidogénicos apresentam uma maior tolerância a baixos valores de pH, continuando a desenvolver-se mesmo em situações de inibição da fase de metanogénese. Nesta fase os valores ótimos situam-se entre 5,5 a 6.

A variação do pH pode também interferir no processo, não só como influenciando negativamente o processo de crescimento dos microrganismos mas também criando condições favoráveis à dissociação de compostos, como o amoníaco e os ácidos gordos voláteis que, em determinadas quantidades podem inibir o processo de digestão.

No entanto, existem certas substâncias capazes de alterar o pH. Nesse sentido, a alcalinidade resulta como a resistência oferecida à variação do pH, definindo-se como a capacidade tampão do digestor à acidificação.

A alcalinidade total de um sistema anaeróbio resulta da concentração de bicarbonato e de ácidos gordos, podendo assim ser considerada como um indicador da estabilidade do processo melhor que o pH, na medida em que a acumulação de ácidos voláteis conduz a uma diminuição da alcalinidade total.

Como consequência da degradação das proteínas e de outros compostos azotados presentes no digestor, pode formar-se amoníaco (NH<sub>3</sub>). Embora o amoníaco possa funcionar muitas vezes como uma fonte de azoto para os microrganismos, desenvolvendo uma capacidade tampão para a alcalinidade e evitando a acidificação do sistema, quando presente em elevadas concentrações, pode tornar-se tóxico para as bactérias metanogénicas.

Em meio aquoso, o amoníaco encontra-se em equilíbrio com o seu ião, o ião amónio ( $\text{NH}_4^+$ )



À medida que diminui o pH, o equilíbrio desloca-se no sentido de aumentar a concentração de amoníaco, uma vez que aumentou a concentração de  $\text{H}^+$ . Desta forma, o valor de pH irá aumentar e o amoníaco libertar-se-á para valores de pH alcalinos, podendo atingir valores inibidores (0,1–0,2 g/L). Caso o pH seja suficientemente baixo, poderão ser toleradas concentrações totais das duas espécies ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) de 5 a 8 g/L (CCE).

Uma vez que o amoníaco se pode tornar uma fonte de azoto e sabendo que este em elevadas quantidades pode tornar-se tóxico à população microbiana, deverá ser também tido em conta a razão entre o carbono e o azoto (razão C/N). Desta forma, para um desenvolvimento estável do processo anaeróbio a razão C/N deverá estar compreendida entre 15 e 30. Valores demasiados elevados podem também limitar o processo devido à pouca disponibilidade de azoto para os microrganismos anaeróbios. (Isabel & Cousiño 2006)

O teor de humidade também desempenha um papel influente na degradação anaeróbia de resíduos sólidos e na taxa de produção de biogás ao proporcionar o crescimento dos microrganismos. Esta é responsável pelo transporte de enzimas e de outros metabolismos importantes, assim como, pela solubilização dos principais nutrientes. Substratos com 60-70% de humidade apresentam uma maior produção de metano comparativamente com outros que apresentem 80%, onde se regista uma diminuição significativa da sua produção (Kasali et al. 1990).

Assegurar a homogeneidade nos digestores é um fator importante, uma vez que promove o contacto entre os resíduos e os microrganismos. Desta forma, a mistura e agitação do conteúdo do digestor são parâmetros operacionais a ter em atenção para promover a estabilidade da digestão.

## 2.2 Tecnologias da Digestão anaeróbia dos Resíduos Sólidos Urbanos

A tecnologia usada para o tratamento dos resíduos no sistema de digestão anaeróbia encontra-se bastante desenvolvida tanto a nível tecnológico como comercial, no que diz respeito aos modelos dos reatores, bem como sistemas alternativos no pré-tratamento dos resíduos.

De uma forma geral, existem dois parâmetros considerados essenciais para a classificação dos sistemas de digestão anaeróbia, sendo estes o número de fase que compõe o sistema e a concentração dos sólidos totais presentes no reator. Tendo em conta estes parâmetros, o processo de digestão pode ser melhorado, tanto em termos de custo como de desempenho (Vandevivere et al. 2003).

Na digestão anaeróbia existem dois principais tipos de reatores, sendo a distinção feita em função do tipo de sistema (húmido ou seco), consoante o regime de alimentação. Na tabela seguinte, é exposta a tecnologia usada na digestão anaeróbia.

Tabela 11 - Tecnologias atuais da digestão anaeróbia.

Reatores	Digestão "húmida"	Digestão "seca"
<i>Contínuo</i>		<i>KOMPOGAS; DRANCO</i>
<i>Descontínuo</i>	<i>HITACHI</i>	<i>BIOCEL</i>
<i>Com agitação</i>	<i>DBA-WASA; BTA</i>	<i>VALORGA</i>

Os modelos de digestores contínuos podem ser divididos em dois grupos fundamentais:

- Reatores de biomassa em suspensão (ou sem suporte)
- Reatores de massa fixa (ou com suporte)

Nos reatores de biomassa em suspensão, os resíduos formam flocos ou grânulos e encontram-se suspensos no líquido presente no interior do digestor. Particularmente indicados para o tratamento de resíduos semi-sólidos, com uma fração de sólidos voláteis que pode chegar aos 25%, estes digestores podem ainda ser dotados de sistemas de agitação e aquecimento.

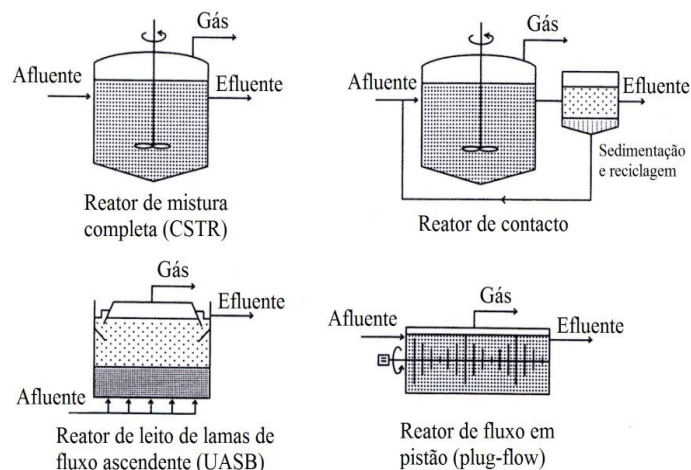


Figura 7 - Principais reatores anaeróbios de biomassa em suspensão (CCE).

O modelo de digestor mais utilizado é o CSTR, uma vez que é caracterizado pela ininterrupta alimentação do digestor, assim como, pela contínua saída de efluente do mesmo. O sistema de agitação proporciona o contacto entre o aflente e os microrganismos criando condições de mistura fundamentais ao funcionamento adequado do sistema. Necessita de um elevado tempo de retenção de forma a garantir que mesmo a matéria de degradação mais lenta seja decomposta, visto este modelo não usufruir de nenhum mecanismo para retenção da biomassa microbiana.

Devido às suas características é adequado para a digestão de resíduos concentrados como resíduos pecuários e lamas de esgoto, com elevado teor de sólidos e de material grosseiro.

O reator de contacto é semelhante ao CSTR, apresenta igualmente um elevado tempo de retenção e apresenta como principal característica o controlo da perda de biomassa ativa no digestor através de um sistema de separação e recirculação de lama.

A nível industrial o processo de um UASB é o mais requerido, sendo muito usado no tratamento de águas residuais diluídas. Consiste na formação de densos grânulos de microrganismos que, devido à sua elevada densidade, apresentam facilidade de sedimentação. O processo de um UASB tem capacidade para tratar elevadas cargas orgânicas de natureza solúvel com bons rendimentos.

Por fim, o modelo fluxo-pistão caracteriza-se pela entrada do resíduo num dos extremos do tanque, provocando a deslocação de todo o conteúdo do digestor, culminando com a sua saída, do lado oposto do reator, da mesma quantidade de resíduo tratado. O biogás formado fica retido numa cobertura em tela flexível e impermeável.

Nos reatores de biomassa fixa é utilizado um meio de suporte onde as bactérias se podem fixar, geralmente constituído por plástico (filtro anaeróbio e leito móvel), pedra ou partículas pequenas de plástico (filtro anaeróbio), areia, carvão, etc. Este suporte é usado de forma a proporcionar um tempo de retenção da matéria superior ao tempo de retenção hidráulico do efluente. Este tipo de reatores são principalmente usados no tratamento de resíduos de maior solubilidade.

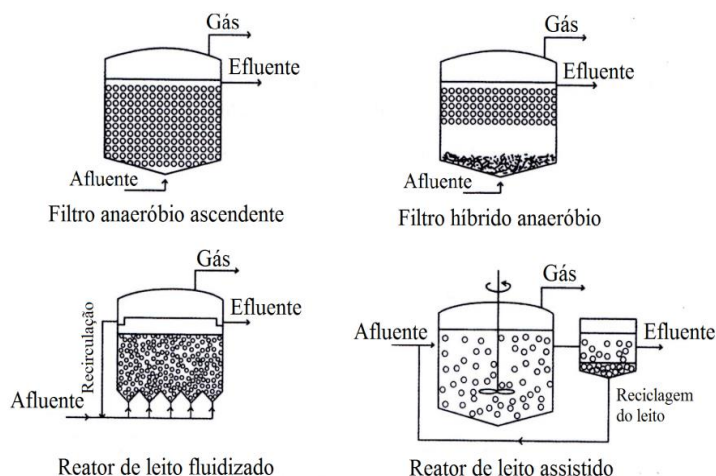


Figura 8 - Principais reatores anaeróbios de biomassa immobilizada (CCE).

### 2.2.1 Regime de alimentação

O principal elemento necessário para o desenvolvimento do processo é o digestor anaeróbio. Os microrganismos, no seu interior e em condições de total ausência de oxigénio, alimentam-se da matéria orgânica e nutrientes presentes nos resíduos, de forma a obter assim a energia e o material necessário para crescerem e se multiplicarem.

Estes podem ser classificados em função do regime de alimentação, ou seja, sistemas contínuos ou descontínuos (batch). A principal distinção entre estes dois tipos de sistemas é a forma como lhes são introduzidos e retirados os resíduos a digerir.

No sistema descontínuo, a matéria orgânica é introduzida na totalidade no digestor, sendo os digestores fechados e ficando a fermentar durante o período de tempo necessário para completar a degradação anaeróbia. Isto implica que as diferentes fases de degradação ocorram sequencialmente e que a produção de biogás se processe de forma descontínua. Terminado o período de digestão, o resíduo tratado é retirado do digestor.

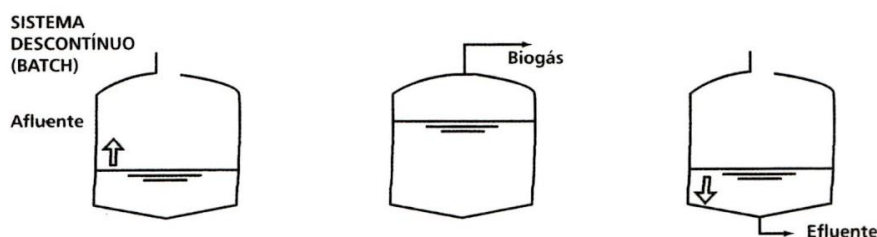


Figura 9 - Reatores descontínuos antes, durante e após a digestão anaeróbia, respetivamente (CCE).

Este foi um tipo de sistema muito usado na década de 40 por serem reatores simples do ponto de vista tecnológico e requererem menor custo de investimento que os sistemas contínuos (menos de 40%) (Ten Brummeler et al. 1992).

Nos sistemas contínuos, a matéria orgânica está continuamente a ser adicionada ao reator. Por cada quantidade de resíduo introduzida igual quantidade de resíduo tratado sai do reator, permitindo que o volume se mantenha constante ao longo do tempo. Nesse sentido, as reações ocorrem simultaneamente produzindo biogás de forma contínua.

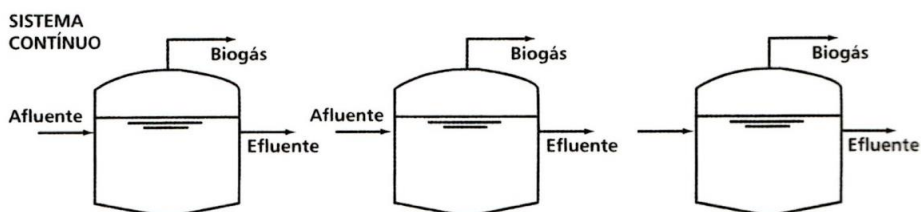


Figura 10 - Esquema dos reatores contínuos durante o processo de digestão anaeróbia (CCE).

### 2.3 Digestores anaeróbios RSU - fase única vs duas fases

A digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos pode ser considerada como um processo que ocorre em duas etapas, correspondendo a primeira à hidrólise, acidificação e liquefação e a segunda à acetogênese e metanogênese. Quando a digestão é realizada numa única fase, todas estas transformações são realizadas, em simultâneo, num único reator. Esta fase pode ainda ser dividida, de acordo com as suas condições operacionais, em “húmido” e “seco”.

Esta distinção é feita segundo o grau de humidade e percentagem de sólidos totais (ST) presentes no digestor anaeróbio. Desta forma, são sistemas húmidos aqueles que apresentem um teor de sólidos totais entre 10% e 15%, sendo por isso necessária a sua diluição com água para esse baixo teor de ST (Vandevivere et al. 2003). Nos sistemas a “seco” a percentagem de ST existente no digestor deverá estar compreendida entre 20 a 40%, sendo apenas necessário recorrer à diluição para substratos muito secos, com uma percentagem de ST superior a 50% (Oleszkiewicz & Poggi-Varaldo 1997)].

Economicamente, os sistemas “húmidos” são mais dispendiosos pois manifestam a desvantagem de necessidade de água de diluição e tratam uma maior quantidade de substrato por unidade de carga orgânica e produção de biogás, implicando um reator de maior volume e mais caro, com melhor tecnologia de pós-tratamento para tratar a fase líquida no final do processo de digestão. Por outro lado, o sistema a “seco” não carece de um reator de grande volume e incorre em menos avarias. Contudo, a instalação necessita de equipamentos extra mais caros, como bombas. Este tipo de sistemas teve uma forte evolução, são simples e apresentam taxas de fermentação elevadas.

Nos sistemas de digestão em duas fases, as reações são realizadas sequencialmente em, pelo menos, dois reatores e podem ser aplicados aos resíduos sólidos urbanos tanto em fase “seca” como “húmida”. Esta tecnologia baseia-se na ocorrência da fase acidogénica e metanogénica separadamente de forma a criar as condições mais vantajosas ao seu processamento. Desta forma, as reações biológicas são otimizadas, através da diminuição do volume de reação e do aumento do grau de conversão.

Neste sistema, no primeiro reator ocorre a rápida acidificação das cargas orgânicas e é assegurada uma taxa de alimentação mais regular, o que ajuda na fase da metanogênese no caso do substrato apresentar uma degradação mais limitada na fase metanogénica do que na hidrólise. A aplicação deste sistema pode evitar a inibição do processo pela acumulação de ácidos gordos voláteis ou devido a substâncias inibidoras, como é o caso do azoto.

Apesar de este sistema poder parecer mais vantajoso do que o sistema de fase única, a sua aplicação não se tem mostrado compensatória. As elevadas taxas de digestão obtidas nos sistemas de fase única com menor investimento e complexidade técnica tem limitado a sua escolha (De Bere 2000).

À escala industrial, verifica-se que os sistemas por duas fases representam uma pequena percentagem relativamente aos processos constituídos apenas por uma fase, uma vez que as vantagens obtidas, em termos do processo não compensam o investimento necessário à construção dos dois reactores em separado. Deste modo, assiste-se a uma diminuição dos processos em duas fases que representam atualmente apenas 7% da capacidade total instalada. Entre 2006 e 2010 prevê-se que esta percentagem assuma valores ainda mais baixos de cerca de 2% (De Baere and Mattheeuws, 2008).

Tabela 12 – Instalações com digestores de fase única e de duas fases.

Tipo de processos	1991-1995	1996-2000	2001-2005	2006-2010
<i>1 fase</i>	85%	91%	92%	98%
<i>2 fases</i>	15%	9%	8%	2%

## 2.4 Digestores anaeróbios RSU - Via seca vs Via húmida

Apesar da tendência evolutiva para o aumento destes dois tipos de processos, a digestão por via seca tem dominado desde a década de 90 em relação aos processos por via húmida.

Entre 2000 e 2005 verificou-se um aumento da digestão por via húmida, decorrente do arranque de 26 instalações em larga escala, enquanto que a partir de 2005 se verificou o aparecimento de instalações a trabalhar por via seca.

A Digestão Anaeróbia por via seca representa 54% da capacidade total de tratamento a partir do uso desta tecnologia, enquanto que os restantes 46% são assegurados a partir de processos por via húmida (De Baere and Mattheeuws, 2008).

Tabela 13 - Instalações com digestores por via húmida e via seca.

Tipo de processo	1991-1995	1996-2000	2001-2005	2006-2010
<i>Via húmida</i>	37%	38%	59%	29%
<i>Via seca</i>	63%	62%	41%	71%

## 2.5 Controlo Ambiental

O crescimento populacional e o desenvolvimento industrial têm vindo a provocar graves efeitos sobre o ambiente, nomeadamente, poluição e degradação dos recursos naturais. Os principais parâmetros de poluição são a matéria orgânica em suspensão ou dissolvida e os nutrientes, principalmente, fósforo e azoto.

O processo de digestão anaeróbia reduz entre 40 a 90% da matéria orgânica presente nos resíduos tendo suscitado muito interesse nos processos de tratamento e valorização de resíduos orgânicos.

Dado que as emissões de gases de efeito de estufa (G.E.E) são responsáveis pela rápida mudança climática em todo o mundo, o tratamento destes resíduos pode fazer a diferença na redução de emissões de G.E.E.. Nesse sentido, ajuda a que Portugal possa atingir os objetivos a que se propôs após a ratificação do protocolo de Quioto, eliminando gases como CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

### 3. Biogás como recurso energético

O biogás é um combustível gasoso rico em metano, produzido pela digestão anaeróbia através da ação de bactérias sobre a matéria orgânica, com um conteúdo energético inferior ao do gás natural devido à presença de dióxido de carbono, que baixa o poder calorífico da mistura.

A produção de biogás varia de acordo com as características do resíduo, bem como, das condições de funcionamento do processo de digestão. É um combustível versátil que pode ser utilizado para produção de energia elétrica, térmica e mecânica, contribuindo para a redução dos custos do tratamento de resíduos (Portal das Energias Renováveis).

Os principais constituintes do biogás são o metano e o dióxido de carbono. No entanto, fazem também parte da constituição da mistura gasosa, outros gases como o sulfureto de hidrogénio, azoto, hidrogénio e monóxido de carbono, ainda que em quantidades bastante mais reduzidas ou mesmo vestigiais.

Na tabela seguinte apresenta-se o intervalo característico de percentagem (v/v) dos principais gases presentes na mistura gasosa gerada pelo digestor.

Tabela 14 - Composição do biogás (Coldebella et al. 2008).

Gás	Símbolo	% no biogás
Metano	$CH_4$	50-80 %
Dióxido de carbono	$CO_2$	20-40 %
Hidrogénio	$H_2$	1-3 %
Azoto	$N_2$	0,5-3 %
Sulfídrico e outros	$H_2S, CO, NH_3, O_2, C_nH_{2n}$	1-5 %
Vapor de água	$H_2O$	Saturado

O biogás contém ainda compostos que mesmo em concentrações muito baixas são prejudiciais para a saúde ou para os órgãos de utilização, tais como os siloxanos, os compostos alifáticos, aminas, furanos e mercaptanos (Petersson and Wellinger, IEA).

O interesse no biogás como recurso energético deve-se à elevada percentagem de metano na mistura. O metano puro ( $CH_4$ ), em condições normais (PTN) de pressão (1 atm) e temperatura ( $0^\circ C$ ), apresenta um poder calorífico inferior (PCI) de  $9,9 \text{ kWh/m}^3$ . O biogás com um teor de metano entre 50 e 80% terá um poder calorífico inferior entre  $4,95$  e  $7,92 \text{ kWh/m}^3$ .

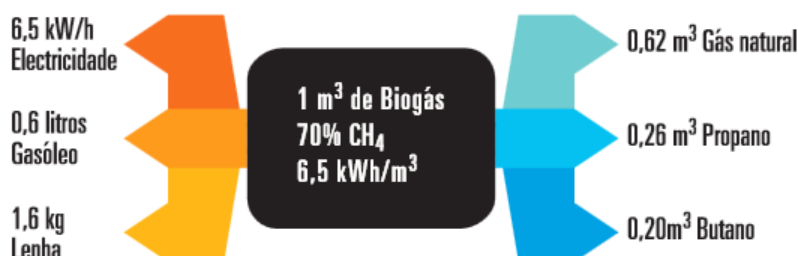


Figura 11 - Equivalência energética bruta do biogás com 70% de metano (Me 2005).

### 3.1 Propriedades do biogás

Os contaminantes afetam as propriedades do biogás e a sua utilização, variando essas propriedades em função da constituição dos diferentes gases presentes na mistura. Algumas dessas propriedades são particularmente importantes e decisivas em termos de tecnologia para purificação e combustão, bem como, em termos de engenharia, para dimensionamentos ou reconversão de equipamento convencional para biogás. O ácido sulfídrico é tóxico e corrosivo. O amoníaco é corrosivo de modo que, de acordo com a utilização, existe uma gama de valores máximos admitidos (IEA, Bioenergy).

O metano, principal componente do biogás, não tem cheiro, cor ou sabor, mas os outros gases presentes conferem-lhe um ligeiro odor desagradável.

Visto o biogás ser composto maioritariamente por metano e dióxido de carbono, naturalmente as propriedades destes gases terão um papel mais determinante nas características do gás biológico. Contudo, também os restantes compostos terão influência na purificação, combustão e transporte do gás, embora de uma forma menos relevante.

Tabela 15 - Propriedades físicas do metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e sulfureto de hidrogénio (H<sub>2</sub>S) (CCE).

<i>Propriedade</i>	<i>CH<sub>4</sub></i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>S</i>
<i>Peso molecular (g)</i>	16,04	44,01	34,08
<i>Densidade (ar=1)</i>	0,555	1,52	1,19
<i>Ponto de ebulição (°C) a 1 atm</i>	-116,7	-78,5	-60,5
<i>Massa específica (g/l)</i>	0,71	1,96	1,52
<i>Calor combustão (kWh/m<sup>3</sup>)</i>	9,9	-	7,8
<i>Limites de inflamabilidade (%)</i>	5-15	-	4-46

## 4. Estudo de Biodegradação

### 4.1 Âmbito – Sistema de digestão da Amarsul

A Amarsul foi fundada no ano de 1997 através do Decreto-Lei nº 53/97, de 4 de Março, o qual determinava a criação do Sistema Multimunicipal de Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos da Margem Sul do Tejo, atribuindo-lhe o exclusivo da exploração e gestão do Sistema Multimunicipal, em regime de concessão, por um prazo de 25 anos. Deste modo, a Amarsul é a empresa responsável pelo tratamento e valorização dos Resíduos Sólidos Urbanos produzidos na Península de Setúbal.

Integram o Sistema os Municípios de Alcochete, Almada, Barreiro, Moita, Montijo, Palmela, Seixal, Sesimbra e Setúbal, servindo uma população de 779 mil habitantes, numa área total de 1.559 km<sup>2</sup>.

A missão da Amarsul visa adotar soluções adequadas de tratamento e valorização dos resíduos sólidos urbanos produzidos na Margem Sul do Tejo, contribuindo para o desenvolvimento sustentável da região e do país e para a maximização do bem-estar humano. Engloba o tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, o sistema integrado de recolha seletiva que compreende a recolha e triagem dos materiais destinados à reciclagem ou a outra forma de valorização e o aproveitamento energético do biogás proveniente de aterro.

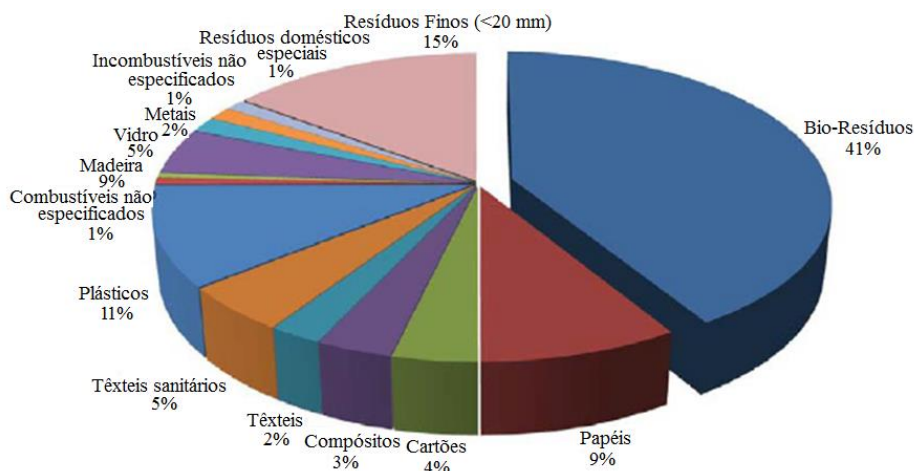


Figura 12 - Composição física dos RU recolhidos indiferenciadamente.

Com o objetivo de promover a valorização da fração orgânica dos resíduos urbanos, encontra-se em fase final de construção uma Central de Valorização Orgânica (CVO), no Ecoparque do Seixal, no qual o tema deste trabalho está inserido.

Todo este complexo localiza-se ao longo de 140 mil m<sup>2</sup> (Figura 13), com uma capacidade nominal anual para tratar 105 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) de recolha indiferenciada e 42 mil toneladas de resíduos urbanos biodegradáveis (RUB).

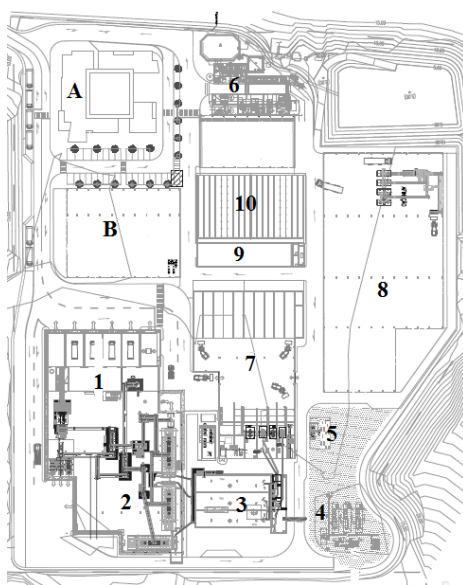


Figura 13 - Planta da CVO da Amarsul.

A central possui linhas separadas para o processamento dos RSU e dos RUB, os quais são armazenados em fossas separadas. Relativamente aos resíduos verdes, a CVO recebe anualmente 6000 toneladas de verdes, que têm a função de material estruturante e que serão adicionados nas fossas.

Quando os resíduos dão entrada na área de receção (1), estes são descarregados nas boxes e armazenados em fossa. Através de um sistema de ponte rolante/garra, ligando o edifício (1) e (2) é feita a alimentação ao pré-tratamento, no qual se processam operações mecânicas de separação. Nesta fase é promovida a remoção de materiais indesejáveis (volumosos e inertes), bem como a recuperação

de metais e da fração de elevado poder calorífico, destinada a valorização como combustível derivado de resíduos (CDR).

A matéria orgânica resultante do pré-tratamento, triturada e isenta de partículas metálicas e inertes é então encaminhada para três tolvas de armazenamento, as quais têm como função assegurar a alimentação constante dos digestores. Esta alimentação é feita através de bombas de pistão, sendo precedida de mistura e correção de humidade.

Seguidamente, esta é encaminhada para o módulo de digestão (3), que é composto por 3 digestores horizontais em paralelo, com um volume bruto de 1.650 m<sup>3</sup>. O processo de fermentação baseia-se no sistema de digestão anaeróbia, por via seca, em condições termofílicas, com uma temperatura de aproximadamente 55°C e uma humidade média de 75%. O aquecimento dos digestores é assegurado pela circulação de água quente proveniente dos módulos de cogeração.

Como o biogás produzido (4) é constituído por compostos como sulfureto de hidrogénio e amoníaco que podem provocar o desgaste prematuro dos equipamentos, este necessita de passar por processos biológicos e físico-químicos de forma a remover os compostos referidos, bem como a humidade e desta forma garantir também o cumprimento dos valores limite de emissão de poluentes para a atmosfera requeridos na legislação.

Após o tratamento do biogás (5) este é finalmente enviado para o centro eletroprodutor (CEP), o qual possui três motores de combustão interna de 800 kW, sendo a energia produzida injetada na rede elétrica nacional.

No que se refere ao material digerido proveniente do processo de metanização, este é desidratado e encaminhado para compostagem. A fase líquida resultante da desidratação é parcialmente reutilizada no processo, sendo o excedente enviado para tratamento na estação de tratamento de águas residuais (ETAR) (6) da instalação.

O objetivo principal da compostagem é completar a higienização, remover os odores e melhorar as propriedades agronómicas do digerido, através da estabilização biológica aeróbia. O sistema de compostagem é dividido em 2 fases: compostagem intensiva em túneis (7), com a duração de cerca de duas semanas, e pós-compostagem (8) em parque durante um a dois meses. O composto maturado é submetido a uma última operação de separação mecânica, para remoção de contaminantes inertes – afinação – da qual resulta o corretivo orgânico destinado a valorização agrícola.

A CVO está equipada com diversos sistemas de proteção ambiental, dos quais se destacam o sistema de controlo de odores e a estação de tratamento de águas residuais.

Através do sistema de controlo de odores (9), é possível a captação e tratamento do ar proveniente das zonas de receção/fossa, pré-tratamento, desidratação e túneis de compostagem, tendo como órgãos principais um humidificador, um lavador de gases e um biofiltro (10).

As águas residuais produzidas no processo, bem como as águas de lavagens e águas residuais domésticas são encaminhadas para a ETAR onde após uma sequência de etapas de tratamento físico-químico e módulos de membranas será possível a reutilização maioritária da água tratada nas instalações da CVO.

Relativamente às instalações A e B, estas referem-se à Gestão Operacional e Zona de trituração de verdes/parque de armazenamento, respetivamente.

## 5. Experiencias laboratoriais

### 5.1. Objectivos e âmbito dos ensaios

O ensaio de biodegradabilidade, através da decomposição do substrato efetuada pelo inóculo, permite determinar a produção de biogás, estimar o grau de remoção da matéria orgânica, estudar a influência do tempo de operação (Tempo Hidráulico de Retenção - THR), bem como, quantificar a produção de biogás possível de alcançar num sistema em escala real.

No presente trabalho foram realizados dois ensaios diferentes em descontínuo. Um ensaio de biodegradabilidade, com vista à avaliação da biodegradabilidade e do potencial de produção de biogás dos resíduos orgânicos da Amarsul. Foi depois efetuado um ensaio de simulação do arranque do reator, definido “bio ativado”, com o objetivo de estabelecer as condições de alimentação e o tipo de inóculo a usar no sistema industrial, propondo desta forma uma metodologia viável e eficaz a pôr em prática.

Para os ensaios foram recebidos três inóculos distintos:

- 1 – Material biológico proveniente da fermentação no aterro da Amarsul (lixiviado);
- 2 – Lamas da ETAR de Chelas;
- 3 – Lamas do digestor termofílico da ETVO.

A primeira opção corresponde à solução potencialmente mais económica e mais eficaz, uma vez que este inóculo é adaptado aos RSU da Amarsul. A segunda escolha corresponde a uma solução intermédia, um inóculo abundante e com custos baixos, facilmente retirável de uma ou mais ETAR do país, próximas da Amarsul. A terceira hipótese corresponde a uma solução mais dispendiosa em termos de transporte, mas implica um inóculo com uma população bacteriana habituada à degradação da fracção orgânica dos RSU, de recolha selectiva, e a uma temperatura próxima da desejada.

A Estação de Tratamento das Águas residuais (ETAR) de Chelas, iniciou o seu funcionamento em 1989 com tratamento primário, inaugurando o tratamento terciário em 2001.

A ETAR serve a zona central de Lisboa e tem capacidade para tratar 52 500 m<sup>3</sup>/dia, o que corresponde a cerca de 211.000 habitantes equivalentes. O seu processo de digestão anaeróbia de lamas permite produzir energia elétrica, através da utilização do biogás, e reduzir os custos energéticos da instalação em cerca de 30%. As lamas digeridas são desidratadas mecanicamente em centrífugas, condicionadas quimicamente com mistura com cal e enviadas para valorização agrícola.

A Estação de Tratamento e Valorização Orgânica (ETVO), é gerida pela Valorsul, e destina-se ao tratamento e reaproveitamento de matéria orgânica presente em Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), recolhidos seletivamente em restaurantes, cantinas ou mercados na zona de Lisboa, Loures e Odivelas. A finalidade desta unidade é gerar energia elétrica e produzir um composto que pode ser posteriormente aplicado nos solos como corretivo orgânico natural.

Esta instalação apresenta uma capacidade de tratamento atual de 40 000 ton/ano, prevendo-se o alargamento numa segunda fase para 60 000 ton/ano. A primeira receção de resíduos na ETVO ocorreu em Fevereiro de 2005, funcionando em contínuo desde Outubro de 2006.

### 5.2. Materiais e Métodos

#### 5.2.1. Sistema Experimental

Através do teste de biodegradabilidade anaeróbia é possível estimar a quantidade de matéria orgânica que é convertida em biogás, bem como a quantidade que não é degradada e que permanece no efluente

após o tratamento anaeróbio, sob as condições operacionais a que foi submetido. Desta forma, este sistema permite averiguar o comportamento de um determinado resíduo para o tratamento anaeróbio, a estimar o seu potencial de produção de biogás bem como avaliar a viabilidade técnica-económica.

Para a realização de todos os ensaios previstos foi usado o sistema experimental existente no LNEG. As condições experimentais foram ajustadas de acordo com o ensaio a decorrer.

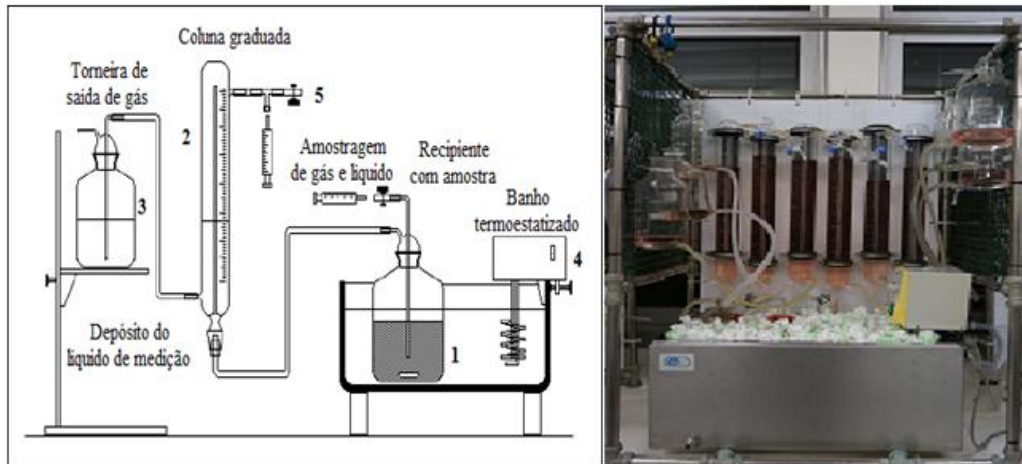


Figura 14 - Sistema utilizado nos testes de biodegradabilidade e respetiva foto do ensaio.

O sistema indicado na figura 14 permite experimentar a digestão anaeróbia em regime mesofílico ou termofílico, de acordo com a temperatura fixada nos termostatos. Os reatores são constituídos por frascos de vidro (1) com um volume de um litro. Após serem alimentados com a carga inicial, os reatores foram purgados com azoto para extrair o oxigénio dissolvido e fechados. De seguida foram colocados num banho termo-estabilizado (4) a  $50 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

O biogás à medida que é produzido origina uma pressão que faz deslocar o líquido contido no interior da coluna graduada (2), constituída por uma mistura de 200g de NaCl mais 10g de HCl por litro de água, para minimizar a dissolução de biogás.

Através dessa coluna é possível medir o volume de biogás produzido, que ocupa o espaço da solução salina na coluna, deslocando-a para um depósito próprio (3) à medida que ocorre a produção de biogás. As medições para contabilizar o volume de biogás produzido são efetuadas em condições isobáricas, colocando ao mesmo nível a coluna de água no frasco de medição e no reservatório de acumulação. O sistema permite ainda analisar a composição do biogás (5) por amostragem de gás e, quando necessário e efetuar purgas ao sistema.

### 5.2.2. Ensaio de Biodegradação

No presente trabalho, os ensaios foram realizados numa única fase, em triplicado, utilizando quatro reatores de 1000 mL por bancada, o que solicitou a montagem de 12 reatores em paralelo.

Os ensaios de biodegradação anaeróbia de um substrato rico em matéria orgânica com fracções com diversa biodegradabilidade, quando se utilizam inóculos não adaptados, podem acidificar bruscamente, impedindo o desenvolvimento da actividade metanogénica. O desempenho destes ensaios, necessita que seja assegurado que a quantidade de substrato a adicionar ao inóculo tenha proporções adequadas para evitar a inibição do sistema.

Desta forma, para prevenir estas situações foram preparados de acordo com a seguinte metodologia:

- Os reatores destinados ao ensaio em branco, foram preparados com:

- 750 mL do inóculo de Chelas;
- 750 ml do inóculo da ETVO, diluído a 50%.
- Os reactores com misturas foram preparados de acordo com as seguintes proporções:
  - 721,15 mL do inóculo de Chelas, juntamente com 28,85 g de RSU;
  - 721,15 mL do inóculo da ETVO (diluído a 50%), juntamente com 28,85 g de RSU.

### 5.2.3. Ensaio de arranque “Bio ativado”

Tendo em atenção que o lixo, no estado natural, pode prejudicar os ensaios de biodegradação afetando o arranque de sistemas de digestão em escala real, foi estabelecido no presente trabalho uma metodologia para dominar o arranque do projeto.

Normalmente, é colocado no reator 10-30% de inóculo juntamente com uma quantidade de RSU, previamente definida, para degradação. Posteriormente, o sistema é alimentado com cargas semanais crescentes de substrato até completo enchimento do reator.

A adição de substrato apenas pode ser feita com um determinado intervalo de tempo, tendo em conta a taxa de duplicação das espécies bacterianas, de forma que a mistura inóculo/alimentação se transforme num inóculo homogéneo. Desta forma, à medida que se alimenta o reator, cria-se inóculo adaptado ao substrato.

É importante referir que, durante este período experimental, sempre que foi necessário abrir os reatores para adição de carga orgânica, foi efetuada uma purga com azoto, de modo a garantir a permanência das condições anaeróbias.

### 5.3. Determinações analíticas - Metodologia

Todas as determinações analíticas dos ensaios a seguir descritos foram efetuadas segundo os métodos de uso corrente no laboratório do LNEG, baseados nos “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (Anexo A). Os parâmetros medidos para os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) provenientes da Amarsul e inóculo foram:

- Sólidos Totais (S.T.)
- Sólidos Voláteis (S.V.)
- Sólidos Suspensos Totais (S.S.T.)
- Sólidos Suspensos Voláteis (S.S.V.)
- Carbono orgânico Total (TOC)
- Hidrogénio Total
- Carência Química de Oxigénio (CQO)
- Azoto Total (Kjeldahl) (N<sub>total</sub>)
- Azoto Amoniacal (N-NH<sub>4</sub>)
- Ácidos Gordos Voláteis (AGV)
- pH
- Alcalinidade

- Proteína Bruta (PB)
- Lípidos

O pH foi determinado por elétron seletivo e as concentrações de ácidos gordos voláteis (acético, propiónico, butírico, isobutírico, valérico e isovalérico) no início foram determinadas por cromatografia em fase gasosa (Anexo B). Devido a uma avaria no cromatógrafo, as amostras finais de AGV tiveram que ser determinadas por cromatografia em fase líquida (Anexo C). Para a sua determinação as amostras foram filtradas previamente através de um filtro de 0,45 µm e posteriormente por um de 0,22µm.

As amostras de gás foram analisadas através de um aparelho portátil - Analisador portátil de gases, Modelo LMS da Gas Data Ltd.

#### 5.4. Caracterização do inóculo

Após uma análise e estudo preliminar ao inóculo produzido na própria Amarsul, constatou-se que este lixiviado não produzia metano após mistura com a matéria orgânica, parecendo pouco rico em microrganismos metanogénicos e não adequado para o estudo. Desta forma, como já foi referido anteriormente, para ambos os ensaios realizados neste trabalho, foram utilizados os dois inóculos restantes:

- Inóculo bacteriano recolhido na ETAR de Chelas, em Lisboa;
- Inóculo bacteriano recolhido na ETVO da Amadora, em Lisboa.

Em ambas as estações de tratamento, as lamas foram retiradas da parte central do digestor da instalação.

Na tabela 16 pode-se observar a variação média dos parâmetros físico-químicos dos reatores no final do ensaio, relativamente às condições iniciais existentes nos mesmos.

Tabela 16 - Caracterização inicial e final dos reatores das lamas.

Parâmetros	Lamas de Chelas		Lamas da ETVO (Diluídas a 50%)	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
pH	7,81	7,06	9,08	8,6
pRedox [-mV]	84	56,8	174	99,5
SST (mg/L)	14,8	2,1	22,9	6,45
SSV (mg/L)	10,9	0,82	13,7	4,9
ST (g/kg)	16	2,29	22,4	14,7
SV (g/kg)	10,8	1,44	13,4	7,98
CQO (gO <sub>2</sub> /L)	15,5	11,2	11,3	10,8
N total (mg/L)	1456	994	4256	3752
N-NH <sub>4</sub> (mg/L)	1008	896	3122	2968
Lípidos	6,9	3,8	2	1,4
PB	9100	6212,5	26600	23450
Alcalinidade Total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	4060	-	5260	-
Alcalinidade Parcial (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	5420	-	5260	-

A composição das lamas de Chelas no início pode ser considerada como normal, no plano da distribuição dos compostos principais. Contudo, apresentam uma concentração mais baixa do que seria de esperar em digestores desta natureza.

Em termos de pH, os valores medidos nos dois inóculos mostram que estes não se encontram dentro do intervalo recomendado (6,5-7,5), revelando umas lamas básicas. O potencial Redox resulta mais elevado que o valor de referência (- 270 mV), sobretudo no caso das lamas de Chelas, podendo ser devido a entrada de ar durante a medição.

A instabilidade do processo anaeróbio está associada à acumulação de AGV. Os valores indicados na tabela 14 revelam que o digestor de Chelas possui elevada concentração da maioria dos ácidos. Este inóculo provém, provavelmente, de uma situação de sobrecarga, em que sofreu inibição. Contém concentrações muito mais altas que o habitual dos ácidos orgânicos mais pesados, que levam mais tempo a degradar (ácido Butírico e Isovalérico).

O teor de acético é elevado mas inferior ao limite de inibição. A relação entre acetato e propionato indica a existência de uma boa correlação entre as bactérias metanogénicas e as acetogénicas. Este inóculo não se encontra nas melhores condições para ser usado como um inóculo para o arranque de um digestor, embora se possa concluir que ultrapassou uma fase inibitória.

Por outro lado, a composição das lamas do digestor da ETVO revela que o processo estava numa fase com bom desempenho, com um teor nulo dos AGV mais pesados e baixo teor do ácido acético. Estas lamas são bastante ricas em compostos azotados e com valores próximos dos limites de inibição.

Tabela 17 - Composição dos ácidos gordos voláteis dos inóculos utilizados nos ensaios.

	Lamas Chelas		Lamas ETVO (Diluídas a 50%)	
	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>
<i>AGV</i>				
<i>Acético (C2) (g/L)</i>	1,1974	0,02	0,3642	0,0075
<i>Propiónico (C3) (g/L)</i>	0,8233	-	0,0928	-
<i>Isobutírico (iC4) (g/L)</i>	0,431	-	-	-
<i>Butírico (C4) (g/L)</i>	0,7116	-	-	-
<i>Isovalérico (iC5) (g/L)</i>	0,6217	0,1567	-	-
<i>Valérico (C5) (g/L)</i>	-	-	-	-
<i>Total</i>	3,785	0,1767	0,457	0,0075

### 5.5. Caracterização do substrato

Os resíduos sólidos urbanos a estudar, suscetíveis de serem processados para produção de biogás através da digestão anaeróbia, foram fornecidos pela Amarsul.

Antes de efetuar as determinações analíticas, as amostras do substrato em estudo foram submetidas a uma escolha manual para retirar a matéria inorgânica, seguida de um quarteamento.

Tabela 18 - Composição inorgânica dos RSU da Amarsul.

	Matéria inorgânica (g)
<i>Plástico</i>	224,6
<i>Metal</i>	287
<i>Vidro</i>	713
<i>Papel</i>	387

A amostra de RSU proveniente da Amarsul continha, antes da separação manual, 5,7052 kg. Após a separação a amostra de RSU era constituída por 4,0936 kg de matéria orgânica. Este valor não é rigoroso, uma vez que, a separação foi manual, permanecendo no resíduo outros rejeitados, embora em quantidades reduzidas.

Posteriormente, o substrato escolhido foi triturado no laboratório do LNEG até dimensões de aproximadamente 2-3 mm, por meio de um triturador manual, um moinho de cozinha utilizado para preparação de carnes picadas.



Figura 15 - Moinho de cozinha utilizado para triturar os RSU.

Tabela 19 - Composição físico-química dos RSU.

Parâmetros	RSU
<i>CQO (gO<sub>2</sub>/L)</i>	123,7
<i>ST (kg/g)</i>	419,7
<i>SV (kg/g)</i>	253,8
<i>Carbono Total (TOC) (g/g peso seco)</i>	28,9
<i>Hidrogénio Total (g/g peso seco)</i>	4,31
<i>AzotoTotal (g/g peso seco)</i>	2,02
<i>Lípidos (%)</i>	0,35
<i>PB (g/L)</i>	12,625

Todas as determinações foram efetuadas em duplicado, apresentando boa concordância nos resultados, com desvios relativamente reduzidos.

Devido à consistência do substrato não havia na amostra material solúvel filtrável, não sendo possível a determinação separada da matéria dissolvida e suspensa (sólidos suspensos totais e voláteis). O entanto o substrato apresenta uma elevada fracção de matéria sólida (ST) e orgânica (SV), estando os valores obtidos dentro da gama dos valores típicos deste substrato, o que possibilita o seu transporte e tratamento com tecnologias próprias, quer em fase líquida ou, sólida.

As concentrações dos compostos orgânicos deste substrato, determinados pelos diversos métodos (CQO, TOC e SV) possuem valores bastante coerentes entre eles.

As concentrações do azoto total deixam deduzir que uma importante fração do substrato poderá ser constituída por proteínas. O azoto disponível é adequada para sustentar o crescimento biológico e a correspondente degradação anaeróbia.

Pelo conjunto destas características é possível deduzir-se que o substrato disponível tem uma composição adequada para poder ser submetido à digestão anaeróbia e produzir biogás e um efluente estabilizado com excelentes propriedades fertilizantes.

## 5.6. Condições experimentais

O ensaio de biodegradabilidade decorreram em triplicado, utilizando uma bancada distinta onde foram colocado quatro reactores, dois contendo os inóculos distintos (Ensaio em branco) e dois contendo as misturas de cada inóculo com o substrato, nomeadamente uma mistura das lamas da ETVO e das lamas da ETAR de Chelas com os RSU da Amarsul. A montagem escolhida para as três bancadas permite visualizar a existência de desvios, que pudessem ser provocados pela influência das condições operacionais (regulação da temperatura e agitação) sobre o desempenho do processo.

Os ensaios em branco continha um volume de inóculo igual à dos restantes ensaios, sem porem conter a fracção orgânica dos RSU, pelo que a sua produção depende exclusivamente do material orgânico remanescente nesse substrato.

A avaliação da biodegradabilidade dos RSU da Amarsul, efetuada através do ensaio de biodegradabilidade em descontínuo descrito anteriormente, permitiu a produção de biogás, nos diferentes reactores. A leitura foi feita diariamente, inclusive ao fim de semana e, sempre que o reservatório ficava cheio com biogás, procedeu-se ao esvaziamento e contagem do biogás acumulado bem como à determinação da composição, por aspiração no analisador portátil de gases. A monitorização dos parâmetros físico-químicos no líquido em digestão foi efetuada no final do ensaio, como é habitual nestes sistemas, evitando a possível entrada de ar.

A cada reator, com um volume útil de 750 mL, foi adicionada uma concentração de inóculo suficientemente alta para evitar a inviabilidade do processo por falta duma população metanogénica acetoclástica estável. Nesta linha adicionou-se um volume de inóculo correspondente a 5g SV/L por reator, seguindo as recomendações de Field et al (1986).

Antes de serem fechados para dar início ao ensaio foram purgados durante alguns minutos com azoto, para retirar o oxigénio presente e prevenir a toxicidade.

Os reatores foram agitados manualmente todos os dias, uma vez por dia.

O ensaio do “bio ativado” seguiu um procedimento de arranque semi-contínuo. Para este efeito foram usados dois reatores em paralelo, um por cada tipo de inóculo. Este ensaio visa estudar a adaptação da do inóculo ao substrato, duma forma progressiva. Desta forma é possível definir e estabelecer um regime de alimentação adequado à população bacteriana, que evite destabilizações ou inibições, e criar um inóculo perfeitamente adaptado ao próprio substrato.

O ensaio foi iniciado usando dois reatores com capacidade de 1L, colocando num dos reatores 200 mL das lamas de Chelas juntamente com 5g de RSU e no outro reator 400 mL das lamas da ETVO também com 5g de RSU. Este ensaio decorreu durante 65 dias em regime termofílico, recorrendo ao mesmo dispositivo, para recolha e medição do biogás, utilizado no ensaio de biodegradabilidade.

## 6. Resultados e Discussão

### Ensaio de biodegradação:

O ensaio de biodegradabilidade foi efetuado ao longo de 27 dias, terminando quando se verificou que a produção de biogás atingiu o máximo de produção.

No figura 16 estão presentes as curvas dos respetivos reatores, nas três bancadas, bem como o seu máximo de produção.

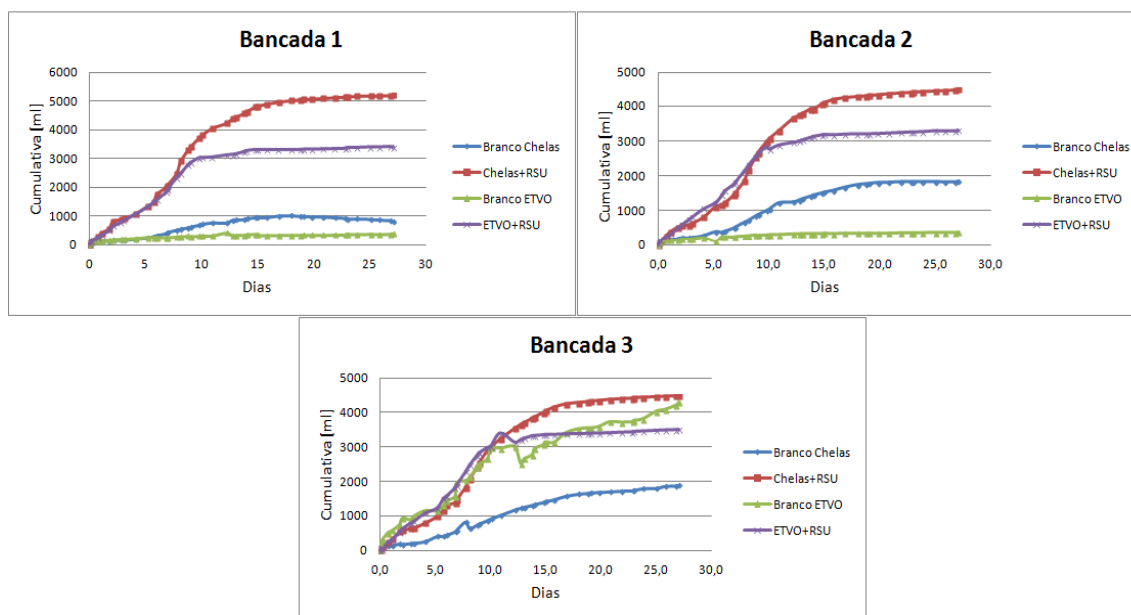


Figura 16 - Produção de biogás em cada ensaio.

Ao analisar a produção de biogás, globalmente verifica-se que existe um desenvolvimento típico nestes ensaios, com um fase inicial de crescimento e talvez ligeira adaptação do inóculo ao substrato, à qual se segue uma fase de actividade acelerada e maior produção de biogás, visto existir substrato abundante e uma fase de diminuição progressiva até a paragem quase completa da produção de biogás, por falta de substrato. Faz exceção o reator da ETVO na bancada 3, que apresentou fuga e entrada de ar.

Os reatores que continham o inóculo de Chelas mostraram alguma dificuldade no arranque e tiveram uma fase inicial de adaptação, revelado pelo aumento do teor  $\text{CO}_2$  no biogás. Esta situação pode ser atribuída à presença de AGV não degradados no referido inóculo que, ao receber matéria orgânica adicional, sofreram aumento da acidez e alguma inibição, com presumível diminuição do pH e alteração do equilíbrio carbónico.

Esta dificuldade inicial no arranque dos reatores com o inóculo de Chelas foi ultrapassada no fim de 5 dias, revelando capacidade do inóculo a reagir e a consumir rapidamente os ácidos (regressão ácida). Este resultado é algo favoravelmente surpreendente e o bom desempenho pode ser atribuído a uma rápida e favorável adaptação do inóculo às temperaturas termofílicas.

Com excepção desta situação todos os restantes mostraram um comportamento estável durante o período experimental que se seguiu.

A existência de substrato abundante e biodegradável, após a fase de adaptação, explica a elevada e crescente produção de biogás, resultante da conversão da matéria orgânica. De acordo com o

andamento da curva, pode-se deduzir que, praticamente, todo o substrato biodegradável foi convertido em biogás nos primeiros 15 dias, não havendo produção relevante durante os dias que se seguiram, indicando que a matéria orgânica existente não era disponível para degradação.

A produção acumulada de biogás chegou no final do ensaio a valores perto dos 5 litros, nos reatores inoculados com Lamas de Chelas e cerca de 3,5 litros nos reatores inoculados com Lamas da ETVO.

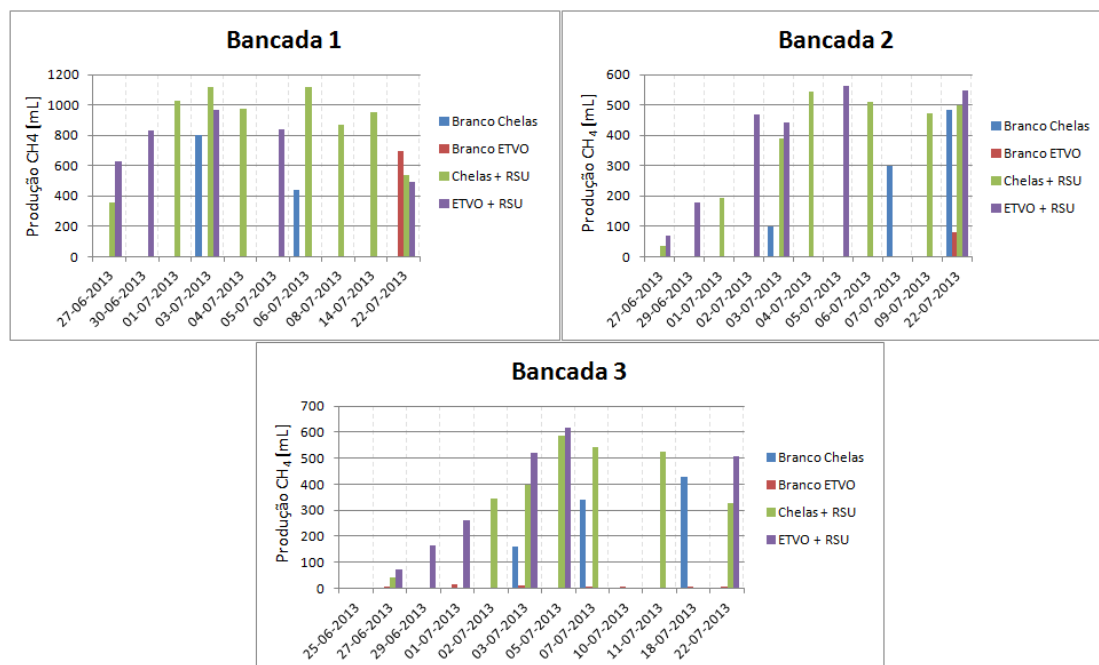


Figura 17 - Produção de metano nos diferentes ensaios.

O elevado volume de biogás produzido e o teor do metano confirmam o bom desempenho dos ensaios e a qualidade do inóculo utilizado.

Analisando a composição do biogás em termos de  $CH_4$ , verifica-se que inicialmente, durante a fase de adaptação, existe maior quantidade de dióxido de carbono, formado nas fases iniciais da digestão (fases hidrolítica e acidogénica). Quando as condições progridem a favor das bactérias metanogénicas a composição do biogás evolui, aumentando o  $CH_4$  e diminuindo o  $CO_2$ . Quando a fase metanogénica predomina, o teor de metano atingiu valores típicos entre os 65% e 72%.

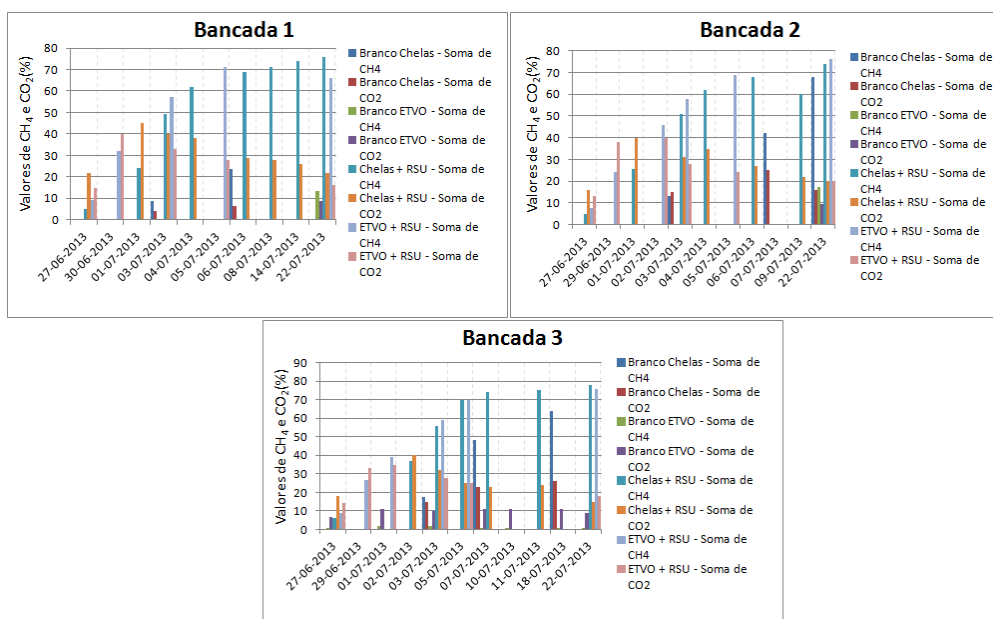


Figura 18 – Valores de metano e dióxido de carbono nos diferentes ensaios.

No tratamento de resíduos orgânicos, a presença do sulfato provoca uma série de alterações em reatores biológicos. A redução de sulfatos em sistemas de tratamentos anaeróbios resulta na formação de gás sulfídrico ou ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), sendo este um composto inibidor para bactérias metanogênicas, incolor, tóxico, extremamente corrosivo em atmosfera húmida e responsável pelos maus odores. Além disso, por ser mais pesado que o ar, o  $H_2S$  acumula-se nos tanques e nas bombas, causando graves problemas nas áreas de trabalho.

As bactérias redutoras de sulfato possuem a característica de inibir ou favorecer a metanogênese. A metanogênese pode ser inibida quando as concentrações de sulfato são elevadas, pois as bactérias redutoras de sulfato competem com as metanogênicas pelo mesmo substrato, como o hidrogénio e o acetato.

Neste caso, como os valores de  $H_2S$  obtidos não se encontram dentro dos valores limite, é necessário efetuar a purificação do efluente através de um pós-tratamento do biogás, para o tornar compatível com a utilização em motores geradores, como previsto pela Amarsul. O limite fixado pelos fabricantes era da ordem dos 700-1000 ppm  $H_2S$ , mas recentemente este limiar tem sido reduzido para 500 ppm, por alguns fabricantes, tornando mais importante o tratamento do biogás.

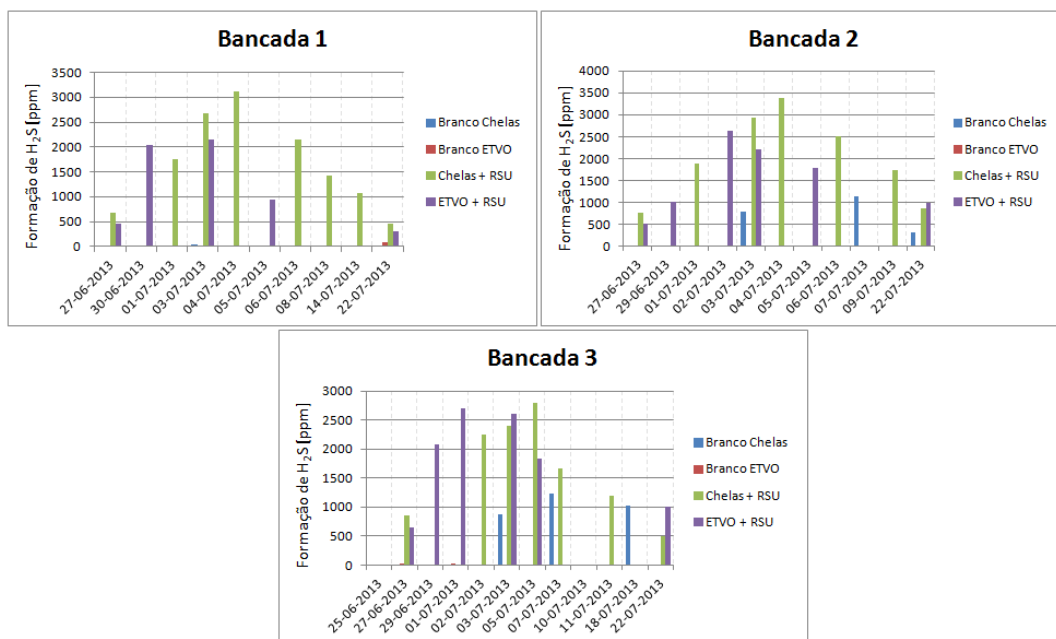


Figura 19 - Formação de ácido sulfídrico nos diferentes ensaios.

A geração de sulfídrico começa a evoluir gradualmente e atinge valores máximos cerca de 10 dias depois do arranque, devido ao crescimento de uma população significativa de bactérias redutoras de Sulfatos (BRS). Sucessivamente o nível de ácido sulfídrico diminui, devido à menor disponibilidade de sulfatos no meio.

Num sistema contínuo ambas as fases coexistem pelo que a concentração esperável de ácido sulfídrico no biogás é a que se descreve na tabela 20.

Tabela 20 - Concentração média de H<sub>2</sub>S.

Reator	Chelas	RSU-Chelas	ETVO	RSU-ETVO
<i>H<sub>2</sub>S médio (ppm)</i>	527	1825	35	1585

O controlo do ácido sulfídrico é importante pois afeta a duração dos motores, proporcionando conflitos relativamente às garantias, no caso de desgaste prematuro. Outro parâmetro importante que atinge um nível preocupante no biogás é o amoníaco, uma vez que também pode afetar a vida útil dos motores.

O Azoto amoniacal medido pelo aparelho usado para a medição do biogás resultou nulo. Assim para estimar a quantidade de azoto amoniacal produzido em cada reator, foi medida a quantidade de amónia que se encontrava absorvida nas soluções salinas, usadas na instalação. As amostras foram retiradas das bancadas 1 e 3, sendo assim referenciadas.

Tabela 21 – Quantidade de amoníaco presente no biogás em cada reator.

	pH	% amónia no líquido	% amónia no biogás
<i>ETVO<sub>1</sub></i>	0,68	1,84	1,45
<i>ETVO<sub>1</sub>+RSU</i>	0,43	0,32	0,22
<i>Chelas<sub>1</sub></i>	1,21	0,51	0,44
<i>Chelas<sub>1</sub>+RSU</i>	0,77	0,19	0,16
<i>ETVO<sub>3</sub></i>	1,09	2,36	1,99
<i>ETVO<sub>3</sub>+RSU</i>	1,08	0,29	0,24
<i>Chelas<sub>3</sub></i>	1,4	0,35	0,24
<i>Chelas<sub>3</sub>+RSU</i>	0,95	0,29	0,18

Os valores de percentagem de amónia no biogás são bastante elevados, podendo ser necessário um tratamento posterior, de forma a garantir uma maior proteção dos órgãos de utilização.

Relativamente a outros parâmetros importantes na degradação do lixo, tais como os siloxanos e halifáticos, estes não foram determinados por falta de métodos analíticos implementados no LNEG.

Os parâmetros físico-químicos apresentados na tabela 22 caracterizam os reatores das misturas usadas no ensaio de biodegradabilidade.

Tabela 22 - Caracterização inicial e final dos reatores do ensaio de biodegradação.

<i>Parâmetros</i>	RSU-Chelas		RSU-ETVO	
	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>	<i>Afluente</i>	<i>Efluente</i>
<i>pH</i>	8,5	7,04	10,78	8,26
<i>pRedox [-mV]</i>	21,9	13,6	82,7	38,3
<i>ST (kg/g)</i>	24,8	2,83	31,2	15,15
<i>SV (kg/g)</i>	17,3	1,8	20,2	8,99
<i>SST (mg/L)</i>	23,7	7,25	24,2	10
<i>SSV (mg/L)</i>	17,8	2,3	18,2	8,15
<i>CQO (gO<sub>2</sub>/L)</i>	12,8	9	16,4	11,9
<i>N total (mg/L)</i>	1298,5	1176	3465	2884
<i>NH<sub>4</sub> amoniacal (mg/L)</i>	896	889	3976	3444
<i>Lípidos (%)</i>	2,3	2,2	4,5	4,1
<i>Proteínas (mg/L)</i>	8115,6	7350	21656,3	18025
<i>Alcalinidade Parcial (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</i>	5520	-	6360	-
<i>Alcalinidade Total (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</i>	6840	-	7840	-

Os ST e SV indicam a quantidade de matéria sólida (ST) e orgânica (SV) presente nas lamas. Como as lamas da ETVO apresentam mais quantidade de ST e SV que as lamas de Chelas, resultavam mais viscosas antes do tratamento. No início do ensaio a relação SV/ST era de 69,7 % para RSU-Chelas e 64,7 % para RSU-ETVO. Verifica-se que no final do processo de degradação anaeróbia ambas se manifestaram pouco estabilizadas, apresentando uma relação SV/ST de 63% para a mistura de Chelas e de 59,3% para a mistura da ETVO, isto é, com uma concentração mais alta de matéria orgânica do que seria de esperar, devendo-se provavelmente à presença de material orgânico pouco biodegradável nos dois inóculos utilizados.

A remoção do azoto orgânico foi bastante baixa obtendo uma taxa de 9,4% para RSU-Chelas e 17% para RSU-ETVO, indicando que o processo não atacou as proteínas de uma forma importante.

Relativamente à CQO, observa-se, ao fim de 27 dias de digestão anaeróbia, uma degradação de 30% para a mistura de Chelas e de 28,4% para a mistura da ETVO.

O inóculo da ETVO apresenta uma elevada quantidade de azoto amoniacal, tendo assim um inóculo mais especializado na degradação das proteínas, como resultante das eficiências de remoção calculadas.

A alcalinidade total de uma amostra de reator anaeróbio é dividida em:

- alcalinidade parcial, contendo um pH inicial entre 5,75 e 8
- alcalinidade intermediária, contendo um pH entre 4,3 e 5,75

A alcalinidade Total é então o intervalo desde o pH inicial ao pH de 4,3. Desta forma, tendo em conta os valores de pH das lamas é de esperar que os valores não se encontrem dentro dos valores de referência (2500 e 5000 mg CaCO<sub>3</sub>/L), encontrando-se no entanto próximos destes, com exceção da alcalinidade parcial das lamas de chelas.

Ambas as lamas apresentam teor de gordura reduzido. As lamas RSU-ETVO têm o dobro das lamas RSU-Chelas e alto teor de proteínas, sendo possivelmente esta a razão para uma maior produção específica de biogás, dado o maior poder calorífico das gorduras e proteínas sobre os hidratos de carbono.

Tabela 23 - Composição dos ácidos gordos voláteis dos reatores do ensaio de biodegradabilidade.

AGV	RSU-Chelas		RSU-ETVO	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Acético (C2) (g/L)	1,0552	0,03	0,7956	0,01
Propiónico (C3) (g/L)	0,4982	-	0,3085	-
Isobutírico (iC4) (g/L)	0,2317	-	0,0779	-
Butírico (C4) (g/L)	0,3436	-	0,1619	-
Isovalérico (iC5) (g/L)	-	-	-	-
Valérico (C5) (g/L)	-	-	-	-
Total	2,1287	0,03	1,3439	0,01

Analisando a quantidade de AGV verifica-se que nas lamas RSU-ETVO existe um aumento substancial após adição do substrato, indício de uma acidificação muito rápida, durante a preparação. Como estas lamas são termofílicas, podem ter sofrido alguma alteração de temperatura com consequente diminuição da actividade metanogénica e prevalência temporária das acidogénicas.

Através da figura 16 visualiza-se que em todos os ensaios, os reatores que continham o inóculo de Chelas apresentam maior produção de biogás, devido ao seu elevado teor em AGV inicial ainda para metabolizar. Por outro lado, como o reator da ETAR de Chelas trabalha em regime mesofílico e o regime usado neste trabalho foi termofílico, as bactérias com o aumento de temperatura adaptaram-se melhor ao meio, decompondo rapidamente o material disponível e produzindo mais biogás.

Relativamente ao inóculo da ETVO, os valores de produção indicam a existência de um comportamento estável, que degrada muito bem os ácidos orgânicos.

Através do teste de biodegradabilidade anaeróbia é possível estimar a fração da matéria orgânica, medida em termos de CQO ou Sólidos Voláteis, que é convertida em biogás e ainda a que permanece no efluente após o tratamento anaeróbio como parte refratária, nas condições físico-químicas em que é efetuado o ensaio. A matéria orgânica que fica no efluente digerido é constituída por compostos dificilmente biodegradáveis e por ácidos gordos voláteis não utilizados pelas bactérias metanogénicas. Desta forma, na tabela 24 estão definidos alguns parâmetros que permitem quantificar o comportamento do processo.

Tabela 24 - Valores da biodegradabilidade anaeróbia nos diferentes reatores.

Ensaio	Chelas	RSU-Chelas	ETVO	RSU-ETVO
% D	27,7	29,7	4,4	27,4
% AGV	0,1	0,3	0,1	0,1
% M	5,1	19,4	7,8	10,9
% Me	18,5	65,3	-	39,6
% A	5,3	19,6	7,9	10,9
% DBA	27,9	29,9	4,5	27,5

Visto a percentagem de depuração ou de CQO eliminada (% D) não serem muitos elevados, pode concluir-se que o inóculo pode ter afetado a degradação.

Por sua vez, a percentagem de ácidos gordos voláteis (%AGV) remanescentes sobre a CQO inicial é muito baixa, o que indica que o processo consumiu, praticamente, toda a matéria orgânica biodegradável.

Relativamente ao rendimento de metanização (% M) e ao rendimento específico de metanização (%Me), apenas as lamas RSU-Chelas mostram elevado teor. Devido à baixa degradação nas lamas da ETVO não é possível determinar a o rendimento específico.

A percentagem de acidificação revela maior acidificação nos reatores com mistura (RSU-Chelas e RSU-ETVO), como já era de esperar, pois apresentavam inicialmente mais ácidos gordos voláteis para degradar.

Por fim, a percentagem de biodegradabilidade anaeróbia também não apresenta valores elevados, devido à baixa percentagem de depuração.

Tabela 25 - Produção específica de biogás.

Parâmetro	RSU-CHELAS	RSU-ETVO
Biogás ( $m^3/ton$ )	99,1	104,4
$CH_4$ ( $m^3/ton$ )	69,4	73,1
Biogás ( $m^3/ton SV$ )	390,4	411
$CH_4$ ( $m^3/ton SV$ )	273,3	287,9
Biogás ( $m^3/ton TOC$ )	1439	1515
$CH_4$ ( $m^3/ton TOC$ )	1007	1060

Na tabela 25 a comparação dos valores de produção total e específica de biogás, revela a boa potencialidade do substrato, onde o biogás apresenta elevados valores de produção, encontrando-se referenciado como pertencendo a uma gama média-alta, no estado estacionário. A diferença entre os dois inóculos revela ser pouco significativa. A ligeira diferença prende-se provavelmente com o maior teor de proteínas e gorduras presentes no inóculo da ETVO, que poderão ter contribuído para o ligeiro

aumento registado. Em condições PTN a produção é de 250,4 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/ton SV e 263,8 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/ton SV, para o inóculo de Chelas e ETVO, respetivamente.

Sabendo que a Amarsul recolhe anualmente 105 000 toneladas e admitindo que o seu peso específico é 1ton/m<sup>3</sup>, anualmente a Amarsul teria disponíveis 26 644,8 ton SV. Partindo deste valor e sabendo que o potencial de produção de biogás, do referido resíduo é 411 m<sup>3</sup>/ton SV para as lamas da ETVO, é possível obter anualmente, em média 30 002,8 m<sup>3</sup> de biogás/dia. Com o inóculo de Chelas seria possível obter 28 469,8 m<sup>3</sup> de biogás/dia.

Uma vez que a equivalência energética bruta do biogás, com 70% de metano, é de 6,5 kWh/m<sup>3</sup> é possível determinar uma redução energética através das lamas da ETVO em cerca de 71 181,6 MWh/ano e 67 544,6 MWh/ano através das lamas de Chelas.

#### Ensaio de arranque, procedimento dito “Bio ativado”:

O ensaio do “bio ativado” decorreu ao longo de 65 dias em dois reatores distintos. O arranque teve início colocando no primeiro reator 400 mL das lamas de Chelas juntamente com 5g de RSU e no segundo 200 mL das lamas da ETVO também com 5g de RSU. Semanalmente foi adicionada carga orgânica aos reatores, com diluição de 1:1.

A última adição foi efetuada no dia 10 de Setembro, notando-se no gráfico por volta do dia 50 uma maior produção, consequente à elevada carga orgânica recebida. A este ponto os reatores estavam cheios com o inóculo podendo considerar-se o arranque terminado e foi parada a alimentação. A partir deste ponto a produção passou a diminuir devido à falta de alimento.

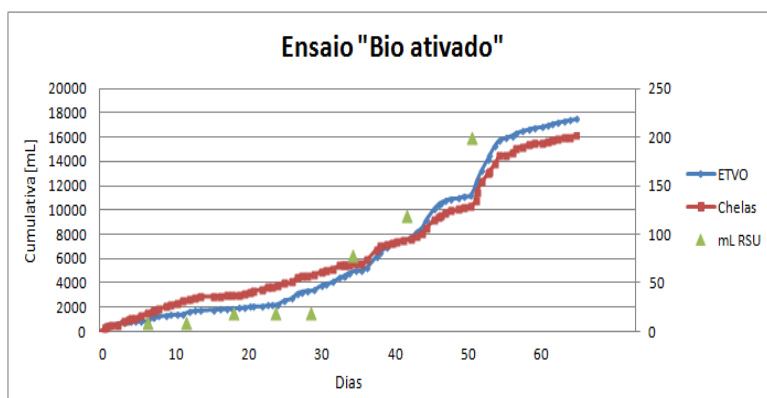


Figura 20 - Produção de biogás no arranque do "Bio ativado".

Neste ensaio de arranque as lamas de chelas produziram mais biogás do que as lamas de ETVO no período inicial, até cerca de 35 dias, provavelmente por conterem maior quantidade de AGV no substrato.

O sistema evoluiu muito bem e o inóculo multiplicou rapidamente a população metanogénica. Com efeito, conseguiu reagir rapidamente ao aumento de carga para 100 g, produzindo em poucos dias 3 litros de biogás, até um pouco mais dos 2.5 litros que seriam de esperar a partir dos 100 g de alimentação, considerando o rendimento apurado nos ensaios descontínuos de 250 m<sup>3</sup>/ton RSU.

Pode-se concluir que no final de 50 dias os dois reatores encontravam-se em condições de poder receber uma alimentação contínua, podendo-se dar por concluída a fase de arranque.

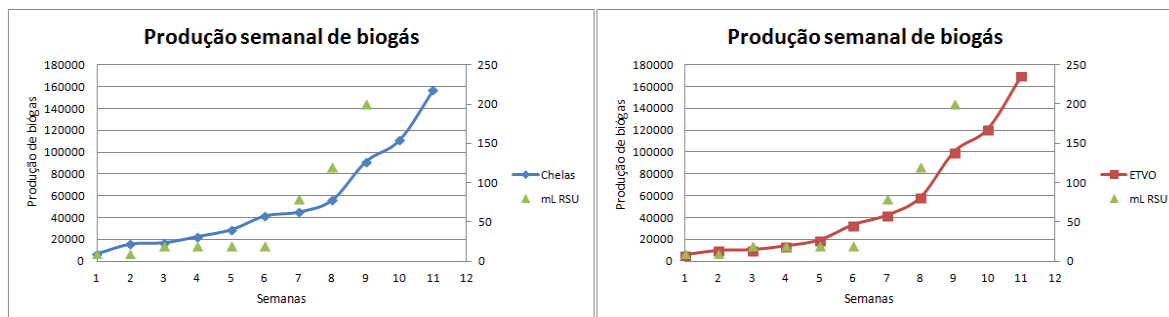


Figura 21 - Valores de alimentação e produção semanal nos diferentes digestores.

A figura 21 evidencia a boa capacidade de degradação da matéria orgânica pelos inóculos. Verifica-se o aumento de produção nos dias seguintes às adições de carga orgânica, revelando elevado aumento de produção quando a adição de carga orgânica é maior.

A composição de metano revela que o processo passou por algumas situações de sobrecarga no reator da ETVO, com alteração do pH e libertação de CO<sub>2</sub> e conseqüente diminuição do teor de metano no biogás e aumento da relação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. No reator de Chelas o processo decorreu sem problemas, revelando sempre boa produção de metano.

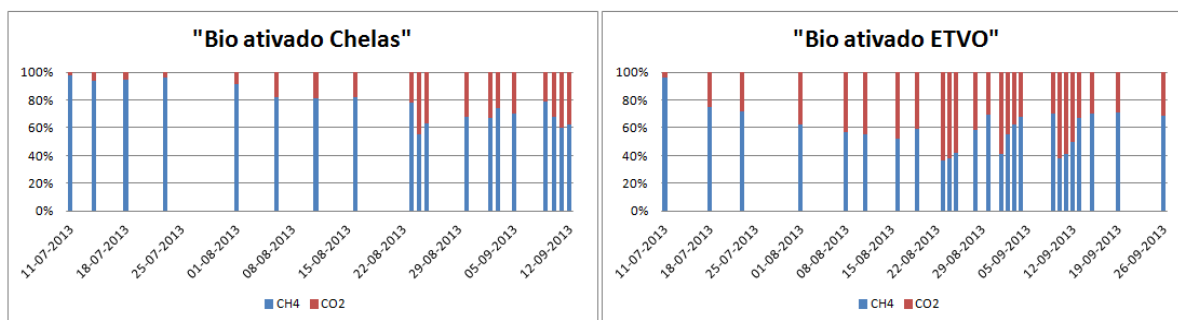


Figura 22 - Relação de produção de metano e dióxido de carbono durante o arranque "Bio ativado".

A figura 23 mostra a relação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> nos diferentes digestores. A sobrecarga é visível no reator da ETVO quando a relação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> é superior a 1. Desta forma, as lamas da ETVO apresentaram baixa produção de metano, com um valor médio de 42,9 % face aos 76,5 % produzidos pelas lamas de Chelas.

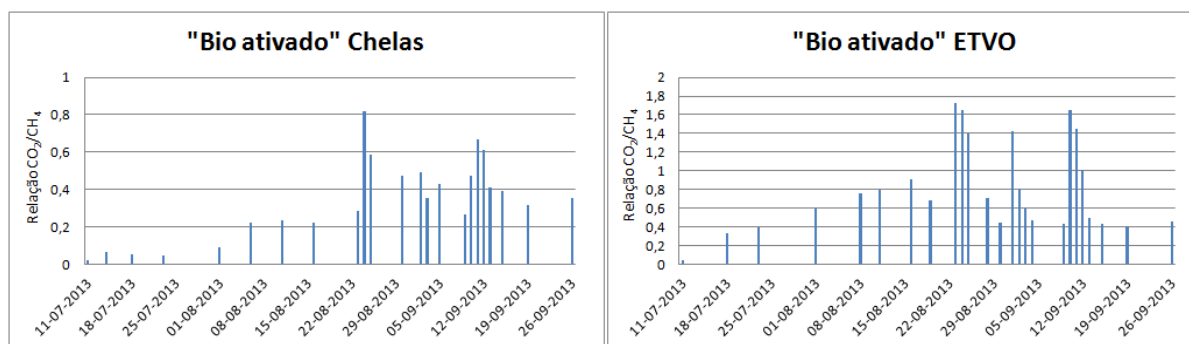


Figura 23 - Relação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> nos diferentes digestores usado no ensaio "Bio ativado".

A elevada produção de dióxido de carbono pode, no entanto, não estar diretamente relacionada com inibições do processo, uma vez que, o possível abaixamento do pH durante o processo pode levar à libertação de CO<sub>2</sub>.

Como já foi anteriormente referido no ensaio de biodegradação, a presença do sulfato provoca uma série de alterações em reatores biológicos. Desta forma foi também analisada a quantidade de ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) formado.

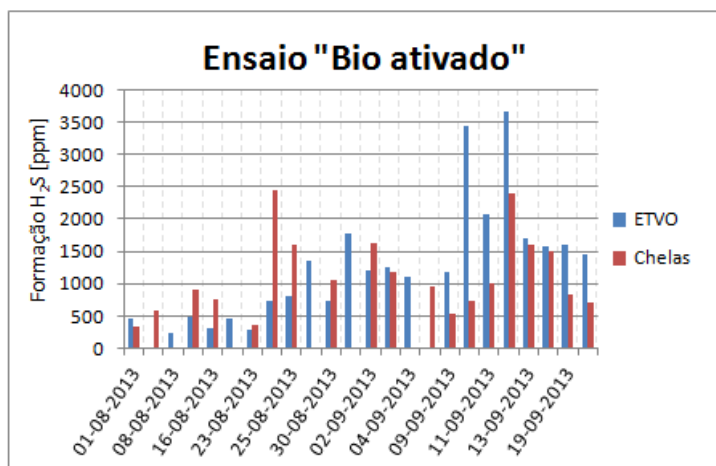


Figura 24 - Produção de ácido sulfídrico durante o arranque do “Bio ativado”.

As lamas da ETVO apresentam valores médios de sulfídrico de 1037 ppm, revelando a necessidade de um pós-tratamento do biogás para a sua utilização em motores geradores.

Os valores médios de sulfídrico nas lamas de Chelas encontram-se dentro do limite (700-1000 ppm), com um valor médio de 860 ppm, não sendo para este caso necessário a purificação do efluente.

Tabela 26 - Parâmetros do “Bio ativado”.

	Bio ativado ETVO		Bio ativado Chelas	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
<i>pH</i>	8,72	8,18	8,36	7,93

Os valores de pH medidos no início e no final dos ensaios são acima da neutralidade, situando-se numa faixa favorável à metanogénese, podendo-se concluir que no final dos ensaios o processo encontrava-se estável.

Tabela 27 - Composição dos ácidos gordos voláteis dos reatores no ensaio do “Bio ativado”.

AGV	"Bio ativado" Chelas		"Bio ativado" ETVO	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
<i>Acético (C2) (g/L)</i>	0,5817	0,0314	0,058	0,01645
<i>Propiónico (C3) (g/L)</i>	0,8008	-	-	-
<i>Isobutírico (iC4) (g/L)</i>	0,9849	-	-	-
<i>Butírico (C4) (g/L)</i>	0,7718	-	-	-
<i>Isovalérico (iC5) (g/L)</i>	-	-	-	-
<i>Valérico (C5) (g/L)</i>	-	-	-	-
<i>Total</i>	3,1392	0,0314	0,058	0,01645

Os ácidos gordos voláteis presentes no inóculo de Chelas são muito elevados e indicam a ocorrência duma forte acidificação durante o armazenamento, com elevada produção dos ácidos de cadeia mais longa relativamente ao ácido acético. Contudo, o sistema teve capacidade de arrancar espontaneamente, como é verificado pelo ensaio, podendo-se deduzir que a temperatura termofílica promoveu as bactérias acetogénicas e a oxidação anaeróbia dos AGV em ácido acético. A população metanogénica acetoclástica, também favorecida pela temperatura, degradou rapidamente todo o acetato disponível em metano.

Por outro lado, o reator contendo o inóculo da ETVO não teve que enfrentar nenhuma situação inicial de sobrecarga, tendo um arranque inicial regular. No entanto, em fase posterior este inóculo apresentou dificuldades acrescidas em degradar a alimentação. Talvez o substrato abundante inicial presente nas lamas de Chelas poderá ter favorecido um elevado crescimento populacional da comunidade biológica, no início do arranque.

## 7. Conclusões

De uma forma geral, o conjunto de experiências e atividades laboratoriais descrito no presente trabalho fornecem resultados que são favoráveis para a implementação de um processo de digestão anaeróbia para produção de biogás a partir dos RSU.

O ensaio de biodegradabilidade evidencia uma elevada taxa de produção de metano entre 75 e 72 %, revelando o bom desempenho dos ensaios, bem como, a qualidade do inóculo utilizado. No entanto, as lamas apresentam elevado teor de sulfitos e amônia, sendo necessário o pós-tratamento do efluente para posterior utilização em motores de geração de energia.

Uma vez que a equivalência energética bruta do biogás, com 70% de metano, é de 6,5 kWh/m<sup>3</sup> é possível determinar uma redução energética na Amarsul em cerca de 71 181,6 MWh/ano usando as lamas da ETVO e 67 544,6 MWh/ano com as lamas de Chelas.

Apesar do inóculo da ETVO degradar melhor a matéria orgânica utilizada, o inóculo de Chelas surpreendeu pela positiva, tanto no ensaio de biodegradação como no arranque do “Bio ativado”. Apesar do apresentar acumulação de ácidos gordos voláteis, não apresentou inibições de processo.

Conclui-se assim que ambos os inóculos podem ser usados com sucesso para produção de biogás.

No caso do ensaio de arranque “bio ativado”, este revelou-se um processo viável para colocar em funcionamento caso não haja possibilidade de obter um inóculo adaptado, apresentando bons resultados de produção de metano utilizando as lamas de Chelas (76,5 %).

O conjunto dos resultados obtidos apontam o processo de digestão anaeróbia como sendo uma via de tratamento eficiente para o referido resíduo, evitando, assim, o seu envio para aterro.

## 8. Referências

Abbasi, T., Tauseef, S.M. & Abbasi, S.A., 2012. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation—an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), pp.3228–3242.

APA- Agência Portuguesa do Ambiente, 2013 [Online].  
Available at: <http://www.apambiente.pt/> [Acedido em Agosto].

Barometre Biogaz - EUROSERVER, Dezembro 2012.

Coldebella, A. et al., 2008. Viabilidade da geração de energia elétrica através de um motor gerador utilizando biogás da suinocultura. *Informe Gepec*, 12(2).

COM (2008)811 final de 3 de Dezembro de 2008 (Livro verde sobre a gestão dos bio-resíduos na União Europeia)

Comissão Europeia (2004), “Linhas para Redução da Dependência Energética”

DGEG- Direção Geral de Energia e Geologia, Estatísticas rápidas Maio 2013[Online]  
Available at: <http://www.dgeg.pt/>[Acedido em Agosto]

De Bere, L., (2000). Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the-art. *Water science and technology*, 41(3), pp.283–290.

De Baere, L. and Mattheeuws, B.(2008). Anaerobic Digestion of Solid Waste: State-of-the-Art. *Waste Management World*, July - August, 77-89.

Felchner-Zwirello, M., Winter, J. & Gallert, C., 2012. Mass Spectrometric Identification of <sup>13</sup>C Labeled Metabolites During Anaerobic Propanoic Acid Oxidation. *Chemistry & Biodiversity*, 9(2), pp.376–384.

CCE - Centro de Conversão de Energia. (2000). Guia Técnico do Biogás. CCE.DGE

GEE- Guia da Eficiência Energética, 2013 [Online]  
Available at: [http://www.adene.pt/pt-pt/Publicacoes/Documents/guia\\_eficiencia\\_energetica.pdf](http://www.adene.pt/pt-pt/Publicacoes/Documents/guia_eficiencia_energetica.pdf)  
[Acedido em Agosto].

IEA Bioenergy. Task 24: Energy from biological conversion of organic waste. *Biogas Upgrading and Utilisation*.

Isabel, A. & Cousiño, R., 2006. Avaliação da Digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Orgânicos do Campo Militar de Santa Margarida (CMSM).

Kasali, G.B., Senior, E. & Watson-Craik, I.A., 1990. Solid-state refuse methanogenic fermentation: control and promotion by water addition. *Letters in Applied Microbiology*, 11(1), pp.22–26.

Mata-Alvarez, Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes.

McCarty, P.L., 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals. *Public works*, 95(9), pp.107–112.

Me, M., 2005. Sector RESÍDUOS. , pp.2–5.

Monteiro, M., Alves, R., 2009. Estratégia Nacional de Resíduos.

Oleszkiewicz, J.A. & Poggi-Varaldo, H.M., 1997. High-solids anaerobic digestion of mixed municipal and industrial waste. *Journal of environmental engineering*, 123(11), pp.1087–1092.

Petersson, A., Wellinger, A. *Biogas upgrading technologies - developments and innovations*. IEA Bioenergy.

Portal das Energias Renováveis, 2013 [Online]

Available at: <http://www.energiasrenovaveis.com/> [Acedido em Setembro].

S.R. Smith \*, N.L. Lang, K.H.M. Cheung, K. Spanoudaki, 2005. “Factors controlling pathogen destruction during anaerobic digestion of biowastes” *Waste Management* vol. 25, pp 417–425.

Schön M. (2009). Numerical modelling of anaerobic digestion processes in agricultural biogas plants. Ph.D. dissertation. Innsbruck University, Austria.

Stams, A.J.M., 1994. Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments. *Antonie van Leeuwenhoek*, 66(1-3), pp.271–294.

Ten Brummeler, E., Aarnink, M.M.J. & Koster, I.W., 1992. Dry anaerobic digestion of solid organic waste in a biocel reactor at pilot-plant scale. *Water Science & Technology*, 25(7), pp.301–310.

Vandevivere, P., De Baere, L. & Verstraete, W., 2003. Types of anaerobic digester for solid wastes.

Vavilin, V.A. & Angelidaki, I., 2005. Anaerobic degradation of solid material: importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model. *Biotechnology and bioengineering*, 89(1), pp.113–122.

Vaz, F., 2009. As características da fracção orgânica dos RSU recolhidos selectivamente na área metropolitana de Lisboa e sua influência no comportamento do processo de Digestão Anaeróbia.

Vazquez, R., Antas, A., 2010. O novo paradigma dos resíduos-Centrais do século XXI.

Wellinger, A. “Anaerobic digestion: A review comparison with two types of aeration systems for manure treatment and energy production on the small farm,” *Agricultural Wastes* 10, no. 2 (1984): 117-133

## Anexos

### A.

Tabela 28 - Métodos e equipamentos utilizados para a determinação dos vários parâmetros utilizados para caracterizar o substrato e os inóculos.

Parâmetro	Método Utilizado	Equipamentos
<i>pH</i>	<i>Eletrometria</i>	<i>Potenciômetro (Inolab pH level 1)</i>
<i>Potencial redox</i>	<i>Eletrometria</i>	<i>Potenciômetro (Inolab pH level 1)</i>
<i>ST,SV,SST e SSV</i>	<i>Standard Methods</i>	<i>Estufa (Heraeus T-5028) e Mufla (Heraeus MR-170E)</i>
<i>CQO</i>	<i>Standard Methods</i>	<i>Placa de aquecimento (Selecta Bloc Digest 20)</i>
<i>NH<sub>4</sub> amoniacal</i>	<i>Standard Methods</i>	<i>Destilador (Buchi Distillation, Unit K-350)</i>
<i>N<sub>Total</sub></i>	<i>Método kjeldhal</i>	<i>Digestor (Buchi Digestion Unit K-424) e Destilador (Buchi Distillation, Unit K-350)</i>
<i>Lípidos</i>	<i>Standard Methods</i>	<i>Manta de aquecimento (Selecta DUOSYSTEM)</i>
<i>Alcalinidade</i>	<i>Método Volumétrico</i>	<i>Potenciômetro (Inolab pH level 1)</i>

**B.**

Tabela 29 - Cromatógrafo Hewlett Packard (modelo 5890) equipado com um coluna de enchimento para análise dos ácidos gordos voláteis.

Análise	Ácidos Gordos Voláteis (AGV)	Biogás
<i>Tipo de cromatografia</i>	<i>Gás/líquido</i>	<i>Gasosa</i>
<i>Método</i>	<i>Padrão interno (ácido trimetilacético 1%)</i>	<i>Padrão externo</i>
<i>Gases</i>	<i>Azoto com um caudal de 24 ml/min (arraste)</i>	<i>Azoto com um caudal de 50 ml/min (arraste)</i>
<i>Coluna</i>	<i>80/120 Carbopack B-DA, 4% Carbowax 20 M, 1% Trimesic acid, 2 m × 2 mm ID</i>	<i>PORS 3 m, 4 mm ID 80-10 mesh</i>
<i>Temperaturas</i>	<i>Coluna a 170 °C Injector a 175 °C Detector FID a 250 °C</i>	<i>Coluna a 50 °C Injector a 60 °C Detector a 100 °C</i>
<i>Volume da amostra</i>	<i>aproximadamente 0,5 µl</i>	<i>1 ml</i>
<i>Integrador</i>	<i>Shimadzu modelo C-R5A</i>	<i>Varian modelo 4400</i>

**C.**

Tabela 30 - Cromatografia em fase líquida para análise das amostras finais de AGV.

Designação/Coluna	HPX-87H
<i>Fase móvel</i>	<i>H2SO4 5.0 mM</i>
<i>Caudal</i>	<i>0,5 mL/min (caraterização da matéria-prima e resíduos sólidos)</i>
<i>Temperatura da coluna</i>	<i>50°C</i>
<i>Temperatura do detetor de IR</i>	<i>45°C</i>
<i>Comprimento de onda UV</i>	<i>280 mm</i>
<i>Volume de amostra</i>	<i>20 µL ( 0,4 mL/min)</i>

**D.**

Tabela 31 - Formulas de Conversão da matéria orgânica usadas no ensaio de biodegradabilidade anaeróbia.

% Conversão	Formulas Aplicadas
<i>Percentagem de depuração ou de CQO eliminada</i>	$\%D = \%CQO \text{ eliminada} = \frac{CQOa - CQOe}{CQOa} \times 100$
<i>Percentagem de matéria orgânica que permanece como AGV no efluente</i>	$\%AGV = \frac{(CQOAGV)e}{CQOa} \times 100$
<i>Rendimento de metanização</i>	$\%M = \frac{(CQOCH4)e}{CQOa} \times 100$
<i>Rendimento específico de metanização</i>	$\%Me = \frac{(CQOCH4)e}{CQOa - CQOe} \times 100$
<i>Percentagem de acidificação</i>	$\%A = \%M + \%AGV$
<i>Percentagem de biodegradabilidade anaeróbia</i>	$\%DBA = \%D + \%AGV$

