



AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DE BIOMASSA PROVENIENTE DE CULTURAS DEDICADAS E DE LAMAS DE ETARI

Lopo José Infante da Câmara Lopo Carvalho

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Sistemas Bioenergéticos

Orientador: Doutor Santino Eugénio Di Berardino.

Co-orientador: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte.

Júri:

Presidente: Doutor Pedro Jorge Cravo Aguiar Pinto, Professor Catedrático do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Vogais: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutor Santino Eugénio Di Berardino, Investigador Principal do Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P.;

Doutora Maria Suzana Leitão Ferreira Dias Vicente, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Mestre Lourenço de Albuquerque D'Orey, na qualidade de especialista.

Lisboa, 2010

AGRADECIMENTOS

Depois de ter andado durante algum tempo a arranjar projectos e a bater em várias capelinhas, tenho que agradecer de forma humilde e sincera ao Exm^o. Sr. Engenheiro Santino e à Exm^a. Sra. Professora Elizabeth por me terem “acolhido” sob a sua orientação e co-orientação, respectivamente. De outra forma corria a risco de ainda andar ai pelas ruas da amargura a tentar convencer alguém de que sou um bom rapazinho!

Agradeço também à menina Graça, à senhora Lurdes e à dona Natércia (ordem alfabética e não de importância!) pela forma como sempre estiveram disponíveis para me ajudar, na árdua tarefa de levar avante a parte experimental desta tese, nos laboratórios da Unidade de Bioenergia do recém reestruturado LNEG. Ao Sr. Domingos também devo uma palavra de agradecimento pela ajuda disponibilizada nalgumas análises experimentais, realizadas no laboratório de química agrícola do já centenário Instituto Superior de Agronomia.

Uma palavra de apreço também para a Lagoalva, na pessoa do Sr. António de Sá, pelos substratos disponibilizados, imprescindíveis para a realização do trabalho e pela vontade e esforço demonstrados pela empresa, ao longo destes meses, na árdua tarefa de fazer ver aos “políticos” deste país as vantagens que a implementação destes sistemas acarreta.

Por último agradecia que não me tratassem por Engenheiro, visto que eu sou Biólogo...

RESUMO

A utilização de combustíveis fósseis tem vindo ao longo dos últimos anos a fomentar uma crescente preocupação, não só relacionada com as questões ambientais, mas também devido a problemas que a dependência energética de fontes externas pode causar nas economias nacionais. Como alternativa aos combustíveis fósseis tem-se vindo a apostar em várias fontes de energia alternativas, sendo as fontes renováveis aquelas que maior interesse têm despertado, devido especialmente ao seu carácter ecológico.

No campo das energias renováveis existem várias formas de produção de energia, sendo essa variância resultante das diferentes fontes utilizadas – vento, radiação solar, ondas do mar, calor subterrâneo, massas de água doce ou biomassa. Esta diversificação permite que se arranjam soluções para as mais variadas necessidades, fazendo prever um futuro em que a energia produzida será proveniente deste “*mix*” de soluções energéticas renováveis.

Este trabalho teve como objectivo o estudo de 5 substratos com potencial utilização para a produção de biogás através do processo de digestão anaeróbia. Utilizaram-se 3 substratos agrícolas (aveia, tremocilha e pegletta) e duas lamas de ETARI (processamento de peixe e de legumes). A aveia e a tremocilha deram origem a 400 m³ de CH₄/ton SV, valores muito próximos ou mesmo superiores àqueles reportados na literatura da especialidade. A lama de processamento de peixe chegou a valores perto dos 700 m³ de CH₄/ton SV.

Palavras-chave: Biogás, Culturas Energéticas, Digestão Anaeróbia, Energias Renováveis Lamas ETARI.

ABSTRACT

The use of fossil fuels has come along in recent years to foster a growing concern, not only related to environmental issues but also due to problems that the energy dependence from outside sources can cause to national economies. As an alternative to fossil fuels, many alternative energy sources have been studied, being the renewables those that have aroused most interest, especially due to its ecological character.

In the field of renewable energy there are several forms to produce energy, being this variance the result of using different sources - wind, solar radiation, ocean waves, underground heat, dams or biomass. This diversification allows us to find solutions to the most varied needs, portending a future in which energy is produced from this mix of renewable energy solutions.

The aim of this work was to study five different raw materials with potential use for the production of biogas through the process of anaerobic digestion. We used three agricultural substrates (oats, yellow lupine and oilseed radish) and two WWTP sludge (from fish and vegetables processing industry). The oats and yellow lupine produced about 400 m³ of CH₄/ton SV, values very close to or even higher than those reported in the literature. The sludge from fish processing industry reached values close to 700 m³ of CH₄/ton SV.

Key words: Anaerobic Digestion, Biogas, Energy Crops, WWTP Sludge, Renewable Energies.

EXTENDED ABSTRACT

Climatic change and energy independence have been the driving forces for the change of the international outlook related to energy sources. Even if the price of oil decreases to values on which fossil fuels become more desirable, there are goals to be achieved in terms of GHG emissions, and so the energy sources without carbon or zero emission still being a big bet for the future.

In the prospect of a green future we need to be aware that it will not be a specific type of renewable energy that will "release" the planet from the monopolization of fossil fuels. So it is interesting that we continue to develop all sorts of ways to produce renewable energy, increasing the range of solutions to suit all needs.

Anaerobic digestion has proven to be an efficient way for the production of a renewable fuel, becoming another viable option within the range of alternative energies. The production of biogas reduces the need for fossil fuels importation and the gases released from its combustion will not contribute to the increased of GHG concentration in the atmosphere.

When biogas is produced in a farming system, from livestock manure and/or agricultural waste, it is regarded as an energy source that will reduce costs and at best make a profit from the sale of energy surplus. The cost reduction is possible using biogas to produce electricity or heat and also by its use as fuel in vehicles. The agricultural valorisation of the effluent coming from the digester (digestate) will reduce the need of fertilizers application, reducing the costs associated with the establishment of future crops. On the other hand it can also be a way to make profits by selling the surplus biogas to the natural gas distribution network or by selling electricity to the national grid.

This situation will animate the worn agricultural sector of developed countries, mainly due to the sharp drop in subsidies and also due to the entrance of new countries on the international markets of agricultural products that formerly exercised little influence. The establishment of biogas plants in integrated farming systems, located mainly in rural areas will inevitably raise the demand for manpower, boosting the employment levels in these regions, seriously affected by the growth of rural exodus occurred in recent years.

On the other hand the biogas production will also promote environmental benefits. Reducing the use of chemical fertilizers, derived from the agricultural application of the digestate or by the implementation of leguminous crops for example can reduce GHG emissions, derived from the production of these chemical products, and will also reduce the pollution load generated by their field application, affecting the surface or groundwater and also the flora and fauna that depends of these resources.

Performing cultures in the autumn/winter cycles on land not used between those cycles further reduces the risk of erosion caused by rain and wind, due to the protection that the presence of vegetative biomass offers, holding also the prevailing biodiversity. This cultivated land in situations of flooding will have better water absorption, reducing the effects that its accumulation causes, such as the release of CH₄ due to the anaerobic environment created in the submerged soil.

From the results of this study we conclude that both the oats and the yellow lupine are quite viable substrates for use in anaerobic digesters and the sludge from the WWTP of the fish industry is a good choice for use as co-substrate in the digestive process. With these results it is possible to make a potential design of a biogas plant, fed with biomass generated in a given area of land and ensiled properly so that the plant can be fed throughout the entire year. The sludge used in co-digestion not only potentially increase the profitability of the process but will also contribute to the cost reduction of the process, since the companies that produce the sludge pay for each ton delivered.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	1
1.2	CONTEXTO	1
1.3	OBJECTIVOS	3
2	ENQUADRAMENTO.....	4
2.1	ENERGIAS RENOVÁVEIS.....	4
2.2	DIGESTÃO ANAERÓBIA	5
2.2.1	Metabolismo Microbiano.....	9
2.2.2	Biodegradação Anaeróbia	9
2.2.3	Condições Operacionais	12
2.3	CO-DIGESTÃO	17
2.4	ASPECTOS TECNOLÓGICOS.....	17
2.4.1	Sistemas de Digestão	17
2.4.2	Tipos de Digestores	18
2.5	PRÉ-TRATAMENTOS.....	19
2.5.1	Biológicos	20
2.5.2	Físicos	21
2.5.3	Químicos.....	22
2.6	RECURSO ENERGÉTICO PRODUZIDO	23
2.6.1	Composição	23
2.6.2	Purificação/Melhoramento.....	25
2.6.3	Utilização	27
2.7	DIGESTÃO ANAERÓBIA COM SUBSTRATOS AGRÍCOLAS	29
2.7.1	Biomassa Lenhocelulósia.....	29
2.7.2	Substratos Utilizados.....	30
2.8	DIGESTÃO ANAERÓBIA COM LAMAS DE ETARI	34
2.8.1	Substratos Utilizados.....	34
2.9	INÓCULO UTILIZADO.....	35
2.10	ENSAIOS REALIZADOS.....	37

2.10.1	Testes de Actividade Metanogénica	37
2.10.2	Ensaio de Biodegradação.....	37
3	METODOLOGIA.....	38
3.1	RECOLHA DAS AMOSTRAS.....	38
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E INÓCULO.....	38
3.2.1	Produtividade e custos dos substratos agrícolas.....	38
3.2.2	Determinação dos Parâmetros Analíticos.....	39
3.3	TESTES DE ACTIVIDADE METANOGENICA	40
3.4	ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO.....	42
3.4.1	Caracterização do biogás	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E INÓCULO.....	45
4.1.1	Produtividade e custos dos substratos agrícolas.....	45
4.1.2	Determinação dos parâmetros analíticos	46
4.2	TESTES DE ACTIVIDADE METANOGENICA	48
4.3	ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO.....	50
4.3.1	Caracterização do biogás	55
4.3.2	Rendimentos	56
5	CONCLUSÕES	59
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Fixação de Azoto por leguminosas de solos ácidos (Lança, 1993).	32
Tabela 2.2 Composição química (% peso da MS) da Aveia e das espécies de <i>Lupinus</i> (Liu, 2010).....	33
Tabela 3.1 Métodos e equipamentos utilizados para a determinação dos vários parâmetros utilizados para caracterizar os substratos e o inóculo.	40
Tabela 4.1 Custos operacionais e dados produtivos.....	45
Tabela 4.2 Características determinadas individualmente.....	46
Tabela 4.3 Valores da actividade metanogénica acetoclástica do inóculo.....	49
Tabela 4.4 Características dos substratos no início dos ensaios de biodegradabilidade.	50
Tabela 4.5 Características dos substratos no final dos ensaios de biodegradabilidade.....	51
Tabela 4.6 Eficiências de remoção (%).	51
Tabela 4.7 Percentagem de biogás produzida.	53
Tabela 4.8 Produção específica média de biogás e metano, com inóculo descontado.	56
Tabela 4.9 Referências na literatura para a produção específica de CH ₄ a partir de diferentes substratos agrícolas. 1 – Braun <i>et al.</i> , (2009); 2 – Kaparaju <i>et al.</i> (2002); 3 - Lehtomäki (2006).	57
Tabela 4.10 Rendimento alcançado com base na biomassa total.	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Ciclo (resumido) do Carbono (Fonte: PER).....	5
Figura 2.2 Diferentes etapas da digestão anaeróbia.	10
Figura 2.3 Substratos agrícolas “ <i>in loco</i> ”. A – Tremocilha; B – Pegletta e C – Aveia.	34
Figura 2.4 Lamas utilizadas no ensaio. A – LPL, B – LPP e C – pormenor de uma escama.	35
Figura 2.5 A - panorâmica da ETAR de Chelas; B - lama do digester anaeróbio.....	36
Figura 3.1 A - Recolha das amostras e B - ensilagem dos substratos agrícolas.	38
Figura 3.2 Substratos agrícolas após fraccionamento e material de corte utilizado. A – tremocilha, B – pegletta, C – aveia e D – facas de aço inoxidável.	39
Figura 3.3 Esquema e fotografia do sistema utilizado nos testes de actividade.	41
Figura 3.4 Esquema de montagem dos ensaios de biodegradabilidade.	42
Figura 3.5 Bancadas montadas para o ensaio de biodegradabilidade.	43
Figura 4.1 Resultados obtidos nos 12 reactores dos testes metanogénicos.	48
Figura 4.2 Evolução do biogás acumulado nos reactores.....	49
Figura 4.3 Produções diárias de biogás (ml) de alguns substratos.	53
Figura 4.4 Volume de biogás produzido durante o ensaio.	54
Figura 4.5 Composição em CH ₄ do biogás produzido.	55
Figura 4.6 Percentagem média de CH ₄ na última medição do ensaio.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS

AGV – Ácidos Gordos Voláteis;

AGVCL – Ácidos Gordos Voláteis de Cadeia Longa;

ATP – Adenosina Trifosfato;

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfato;

°C – Graus Celsius;

C/N – Razão Carbono/Azoto;

CE – Comunidade Europeia;

CH₄ – Metano;

CO – Compostos Orgânicos ou Monóxido de Carbono;

CO₂ – Dióxido de Carbono;

COV – Compostos Orgânicos Voláteis;

CQO – Carência Química em Oxigénio;

DA – Digestão Anaeróbia;

DRAEDM – Direcção Regional de Agricultura de Entre-Douro e Minho;

EDP – Energias de Portugal;

ER – Energias Renováveis;

ESIP – European Seafood Investments, Portugal Lda;

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais;

ETARI – Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais;

EUA – Estados Unidos da América;

FAO – Food and Agriculture Organization;

GEE – Gases com Efeito de Estufa;

H₂ – Hidrogénio;

H₂S – Ácido Sulfídrico;

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico;

IEA – Internacional Energy Agency;

ISA – Instituto Superior de Agronomia;

kWh – Kilowatt hora;

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia;

LPL – Lama de Processamento de Legumes

LPP – Lama de Processamento de Peixe;

MF – Matéria Fresca;

MS – Matéria Seca;

N₂ – Azoto Atmosférico;

NH₃ – Amoníaco;

NH₄⁺ – Ião Amónio;

O₂ – Oxigénio;

O₃ – Ozono;

PER – Portal das Energias Renováveis;

pH – Potencial Hidrogéniónico;

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos;

ST – Sólidos Totais;

SST – Sólidos Suspensos Totais;

SV – Sólidos Voláteis;

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis;

TEP – Toneladas Equivalentes de Petróleo;

TRH – Tempo de Retenção Hidráulico;

UE – União Europeia

1 INTRODUÇÃO

1.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está organizado em 6 capítulos distintos:

1. INTRODUÇÃO: esquematização da estrutura da dissertação, contextualização do tema discutido e referência aos objectivos pretendidos;
2. ENQUADRAMENTO: revisão bibliográfica focando os principais pontos acerca das energias renováveis no geral e dos vários factores que intervêm e decorrem do processo de digestão anaeróbia.
3. METODOLOGIA: são apresentadas as técnicas, os procedimentos e os equipamentos utilizados nos ensaios experimentais;
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO: expõe e discute os resultados obtidos nos ensaios definidos;
5. CONCLUSÕES: apresenta as principais conclusões nas diferentes etapas dos ensaios realizados;
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS: são propostas algumas medidas, com vista ao potencial melhoramento dos resultados obtidos.

1.2 CONTEXTO

As alterações climáticas e a independência energética têm sido os grandes motores de toda uma mudança no panorama internacional em relação às fontes de energia. Devido aos aumentos dos preços dos produtos petrolíferos e aos problemas gerados pelas emissões resultantes da utilização dos mesmos, as energias ditas verdes ou renováveis voltaram à ribalta, mas desta vez para ficarem, não voltarão a ser abandonadas com a descida dos preços do petróleo, como acontecera na década de 70. Mesmo que o preço do barril de petróleo desça para valores que torne os combustíveis fósseis economicamente mais rentáveis, existem metas a cumprir em termos de emissões de gases com efeito de estufa

(GEE) que muitos países se comprometeram a levar a cabo, sendo que o seu incumprimento pode levar à aplicação de pesadas sanções.

A crescente preocupação com o agravamento deste fenómeno climático ao longo deste século foi determinante para a realização e assinatura do famoso protocolo de Quioto, que veio colocar metas para a redução das emissões de GEE, metas essas que estabeleciam uma redução em média de pelo menos 5% em relação às emissões de 1990, referentes a cada país, tendo estas que ser cumpridas no período de 2008 a 2012. Em 1997 a Comissão Europeia fez a ambiciosa proposta aos estados membros da UE para que fosse colocada uma meta de 12% de energia produzida a partir de fontes renováveis até 2010. O novo pacote de medidas da UE para 2020 em matéria de alterações climáticas e de energias renováveis (Directiva 2009/28/CE) propõe um compromisso de redução mínima de 20% de emissões de GEE até ao ano 2020, tendo como principais objectivos o aumento da utilização das energias renováveis para pelo menos 20% da produção energética total e a redução do consumo de energia para 20%, mediante um aumento da eficiência energética. O sector dos transportes deve possuir pelo menos 10% do seu combustível proveniente de fontes renováveis.

No panorama actual os países que lideram o “*top ten*” do ranking das emissões de GEE em termos absolutos são a China, os EUA, a Rússia, a Índia, o Japão, a Alemanha, o Canadá, o Reino Unido, o Irão e o México. Se os 27 estados membros da UE entrassem no ranking como um único país, então a UE pontificava no terceiro lugar, entre os EUA e a Rússia. Quando se fala em termos de emissões de dióxido de carbono (CO₂) por habitante a situação torna-se bastante distinta. A China produz cerca de 4,5 toneladas de CO₂ por pessoa, os EUA 19,1, a Rússia 11,2, a Índia 1,2, Japão 9,7, Alemanha 9,7, Canadá 17,4, Reino Unido 8,6, Irão 6,6 e o México 4,1. A UE-27 produz 7,9 toneladas CO₂/habitante (IEA Statistics, 2009).

A procura de fontes alternativas de energia que permitam não só reduzir a dependência energética de fontes externas e também reduzir os níveis de emissões de GEE, deu origem ao desenvolvimento de várias formas de produção de energia renovável, sendo essa variação fruto da utilização de fontes distintas: vento, radiação solar, ondas do mar, calor subterrâneo, massas de água doce ou biomassa. Quanto maior for a diversificação das fontes maior se torna o leque de opções para as diferentes necessidades, daí que a previsão

para o futuro seja a da utilização de um “mix” de soluções energéticas, como forma de colmatar tanto as importações de energia como as emissões de GEE.

Nesta dissertação o que se pretende é contribuir para o aumento das soluções com potencial utilização na produção de energia renovável, sendo efectuada uma avaliação ao potencial de produção de biogás a partir de cinco substratos distintos. A transformação desses substratos em energia é feita através da sua biodegradação anaeróbia, dando origem a um gás que ao ser utilizado como combustível num motor permite obter energia.

1.3 OBJECTIVOS

Este trabalho teve como principal objectivo estudar/avaliar a potencial produção de biogás, através do processo de digestão anaeróbia, utilizando como substratos as silagens de três espécies de plantas distintas, utilizadas com êxito em sistemas agrícolas durante os ciclos de Outono/Inverno e duas lamas provenientes de estações de tratamento industriais. As culturas estudadas foram a Aveia (*Avena sativa* L.), a Tremocilha (*Lupinus luteus* L.) e o Nabo Forrageiro (*Raphanus sativus* var. *oleifera* cv. Pegletta), As lamas que se utilizaram eram provenientes das ETARI de uma indústria de transformação de peixe (LPP) e de uma indústria de congelados vegetais (LPL).

Os ensaios de biodegradação foram realizados a cada substrato em separado, para se ficar com uma ideia da produção específica de biogás de cada um deles e para se poder comparar com eventuais dados existentes na bibliografia da especialidade. A ideia de testar as lamas deve-se à eventualidade destas poderem ser utilizadas em co-digestão com os substratos agrícolas, e também ao facto de as empresas pagarem pela sua recolha, tornando-as desde logo atractivas do ponto de vista económico, faltando averiguar o ponto de vista produtivo.

2 ENQUADRAMENTO

2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

As energias renováveis (ER) são consideradas uma fonte de energia alternativa com potencialidade para minimizar a dependência que muitas economias têm de fontes energéticas externas, sendo também consideradas parte da resolução dos problemas ambientais que se têm agravado ao longo dos anos, devido ao uso intensivo de combustíveis fósseis. A produção de ER pode ser feita de diversas formas – energia eólica, energia solar (térmica, fotovoltaica e de concentração), hidroeléctrica, energia das ondas, energia geotérmica e a partir da biomassa (bioetanol, biodiesel, biogás, combustão e gaseificação). O aumento da procura deste tipo de soluções energéticas que tem vindo a ocorrer nos últimos anos, impulsionou a investigação e o seu desenvolvimento tecnológico, de maneira a torná-las cada vez mais competitivas e passíveis de serem utilizadas em grande escala, para que num futuro cada vez menos distante estas possam ser alternativas à produção energética alimentada por combustíveis fósseis.

Quando se fala em renováveis muitas vezes é esquecido esse conceito, ou seja, produção de energia sem provocar aumentos de GEE na atmosfera. Um tipo de energia renovável pode deixar de o ser momentaneamente, quando por exemplo pára o vento e tem que arrancar uma central termoeléctrica alimentada a carvão para que as necessidades eléctricas da rede sejam satisfeitas devido à paragem do aerogerador, ou quando a biomassa queimada numa central na Áustria é proveniente das florestas portuguesas, sendo o seu transporte realizado por veículos movidos a combustíveis fósseis. Enfim, um sistema para ser completamente renovável não deveria produzir energia com libertação de GEE, a menos que seja capaz de os voltar a capturar. No caso da energia proveniente da biomassa são sempre libertados GEE quando se queimam biocombustíveis líquidos, sólidos ou gasosos. A diferença neste caso é que o desenvolvimento/crescimento da biomassa é um processo biológico que consome CO₂, dando origem a um ciclo – quantidade de CO₂ que se liberta é a mesma que foi consumida (Figura 2.1).

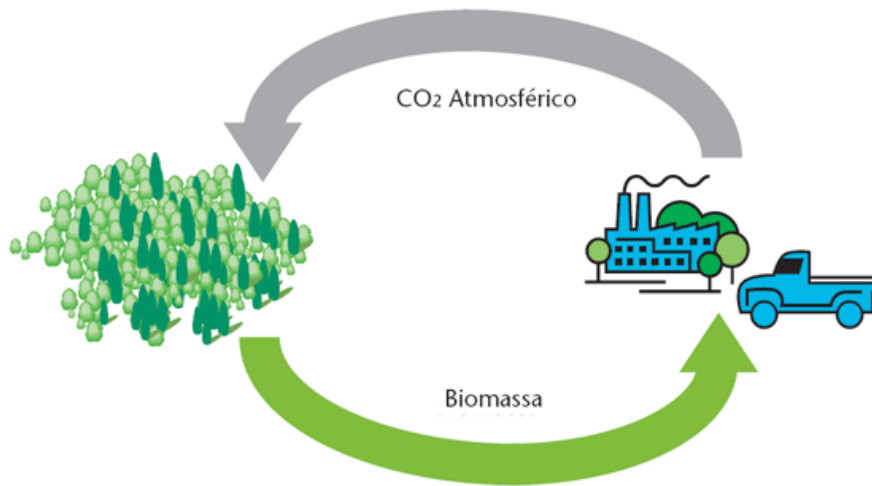


Figura 2.1 Ciclo (resumido) do Carbono (Fonte: PER).

2.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA

Tal como foi referido anteriormente, nos últimos anos tem-se assistido ao desenvolvimento de muitas destas fontes distintas de energia renovável, sendo que a biomassa tem tido um grande crescimento, não só com o aumento da produção e utilização do biodiesel e do bioetanol mas também com o aumento da produção e aproveitamento do biogás.

O processo biológico que dá origem à formação de biogás a partir da degradação de compostos orgânicos é a Digestão Anaeróbia (DA). Este tipo de fonte energética está incluída no grupo das renováveis com origem na biomassa, sendo provável que se gerem certas confusões devido à associação da palavra biomassa a resíduos provenientes de matéria viva – animais ou plantas. A matéria orgânica é universalmente definida como qualquer elemento vivo ou não vivo que contenha na sua constituição carbono (C), oxigénio (O) e hidrogénio (H). Por esta razão a fracção orgânica dos resíduos sólidos urbanos (RSU) depositados em aterro é considerada biomassa. Os materiais que não contenham na sua constituição os três elementos atrás referidos, como por exemplo a água (H₂O), são considerados matéria mineral.

A produção de biogás através do processo de digestão anaeróbia pode ser feita a partir das fracções orgânicas existentes nas lamas provenientes de estações de tratamentos de águas residuais (ETAR), nos RSU depositados em aterro e nos resíduos provenientes da agricultura e da pecuária. A diferente composição da matéria-prima utilizada para produzir biogás irá ter uma grande influência na composição final do gás formado, daí que este seja

um ponto bastante importante a ter em conta, consoante a utilização que se pretenda dar ao biogás.

A produção de biogás a partir da fracção orgânica dos resíduos provenientes de actividades industriais e agro-pecuárias tem tido um grande desenvolvimento nos últimos anos, podendo mesmo vir a tornar-se num futuro próximo uma das principais fontes de produção de biogás. Neste caso, o que outrora eram resíduos resultantes destas actividades económicas acabam por se tornar subprodutos, gerando-se assim uma mais-valia através do aproveitamento dos mesmos. Para melhorar os rendimentos e consequentemente a viabilidade dos digestores anaeróbios instalados em sistemas agro-pecuários, utilizam-se actualmente como substratos para a DA não só os resíduos resultantes das actividades realizadas, como também se tem juntado a esta biomassa proveniente de culturas agrícolas produzidas com o único intuito de fornecer substrato para utilizar na DA e consequentemente na produção de biogás.

A directiva renováveis (Directiva 2009/28/CE) prevê uma monitorização do *“impacto das culturas destinadas à produção de biomassa, nomeadamente decorrente de alterações do uso do solo, incluindo a deslocalização de culturas, da introdução de espécies exógenas invasoras e de outros efeitos sobre a biodiversidade e sobre a produção de géneros alimentícios e a prosperidade local”*, daí que o ideal seria produzir as culturas em terrenos marginais ou em terrenos considerados não aráveis, de maneira a que não se cometa o mesmo erro praticado pelos biocombustíveis de 1ª geração, que utilizaram culturas alimentícias como substrato, acabando por serem cada vez menos aceites internacionalmente, devido à pressão que colocaram sobre o preço dos produtos alimentares. O cultivo em terrenos marginais ou em terrenos considerados não aráveis não permite que se obtenham grandes produções com as culturas tradicionalmente utilizadas em solos agrícolas, daí que se tenham estudado muitas espécies de plantas que possuem bons resultados mesmo quando cultivadas em terrenos pobres, sendo que a utilização destas só é permitida no caso de serem indígenas do habitat em questão.

Para não intervir com a produção de culturas de géneros alimentícios, realizadas na sua grande maioria durante a época de Primavera/Verão, a produção de biomassa para utilização como substrato na DA pode ser realizada no espaço de tempo entre o fim da campanha até ao início da campanha do ano seguinte. Por outro lado, os solos que iriam ficar em pousio durante o inverno, à espera da chegada do início de uma nova campanha de

verão, vão possuir um coberto vegetal que lhes confere maior protecção contra a erosão, provocada pela maior quantidade de água habitualmente existente nos campos nesta altura do ano, permitindo que ocorra uma melhor e mais rápida absorção desta (Prochnow *et al.*, 2009). A acumulação de água nos campos dá origem à natural ocorrência de digestão anaeróbia dos resíduos existentes no solo, devido ao ambiente anóxico que se cria na sua presença, possibilitando a ocorrência de libertação de metano para a atmosfera, gás com 21 vezes mais capacidade de retenção de calor que o CO₂.

Se as culturas utilizadas para a produção de biomassa forem de espécies da família das leguminosas, irá haver um acréscimo da quantidade de azoto presente no solo, devido à fixação deste ser promovida pelos microrganismos que se desenvolvem nas raízes das plantas desta família. Um aumento da concentração deste nutriente essencial na composição do solo vai fazer com que a fertilização das culturas a instalar posteriormente seja menos intensa, o que em termos ambientais é uma grande vantagem, visto que a utilização destes produtos sintéticos gera problemas a nível da biodiversidade, principalmente dos microrganismos do solo, afectando as cadeias tróficas que deles dependem directa ou indirectamente. A possível utilização do substrato digerido proveniente dos digestores como fertilizante, também permite que se reduzam ou que se eliminem por completo as necessidades de aplicação de fertilizantes sintéticos, visto que muitos nutrientes acabam por não ser utilizados no processo, encontrando-se em quantidades consideráveis no substrato digerido e num estado de degradação que os torna mais disponíveis para a absorção radicular.

Quando se fala da produção de biogás em aterros sanitários, esta deve-se à acumulação de resíduos sólidos urbanos (RSU) que vai dar origem à criação de ambientes anóxicos nas camadas inferiores, produzindo-se biogás através da digestão anaeróbia das fracções orgânicas existentes nessas camadas de RSU. Este sistema além de aproveitar o metano produzido, acaba por evitar que este seja lançado na atmosfera e também leva à diminuição do risco de contaminação dos solos e por consequente os problemas de lixiviação são também menores, devido à estabilização da fracção orgânica dos RSU em aterro. Essa estabilização é também importante quando se utilizam as lamas das estações de tratamento para produção de biogás, porque depois de digeridas podem ser directamente utilizadas como fertilizantes, sem que antes tenham que ser tratadas. Aterros e estações de

tratamento de RSU existem em grandes quantidades por esse mundo fora, o problema é que na grande maioria dos casos não são vistos como uma fonte de energia verde, deixando-se ficar ao abandono uma boa forma de obtenção de energia e de reciclagem de resíduos, duas das grandes problemáticas das sociedades actuais.

O biogás parece ser uma solução bastante interessante e com crescente número de adeptos, primeiro porque é uma fonte de energia renovável e por outro lado é uma forma de reciclagem de compostos que de outra maneira não teriam outra utilização, sendo nalguns casos causadores de problemas ambientais.

Segundo o relatório de 2009 do Euroserv'ER, a produção Europeia de energia primária a partir da combustão de biogás atingiu em 2008 os 7,5 milhões de tep¹. O biogás produzido em aterro contribui com 38,7% do valor total, seguindo-se as estações de tratamento de resíduos com 13,2%. O resto do biogás produzido (48,1%) provém de fontes diversas, sendo principalmente de digestores agrícolas (chorumes e resíduos vegetais), de centrais de co-digestão e da metanização de RSU.

Na União Europeia os líderes na produção de biogás são destacadamente a Alemanha e o Reino Unido, com um total de 70,4% da produção de biogás e 68,3% de produção de electricidade a partir de biogás (Euroserv'ER 2009). A Alemanha lidera o ranking da utilização de tecnologias de produção de biogás, tendo instaladas mais de 3500 centrais, alcançando uma capacidade de produção eléctrica de mais de 1000 MW entre os anos de 2002-2007 (Klimiuk *et al.*, 2010 & Gerhardt *et al.*, 2007). Se o crescimento anual de 30-40% se mantiver, prevê-se que no ano 2020 existiram cerca de 50 000 centrais de biogás na Alemanha, com uma capacidade de 100 000 MW (Gerhardt *et al.*, 2007). Portugal aparece no 16º lugar do ranking da UE-25 em termos de produção de biogás, com valores na casa dos 23 ktep. Em relação à produção de electricidade a partir desse biogás, encontra-se em 14º lugar, gerando aproximadamente de 71 GWh. O crescimento a nível europeu que se tem observado nos últimos anos em relação à produção de biogás, está relacionado com o aumento do número de digestores agrícolas, tendo como base a utilização de culturas energéticas (Euroserv'ER, 2009).

¹ tep – toneladas equivalentes de petróleo.

2.2.1 Metabolismo Microbiano

Os microrganismos podem ser divididos em três grupos distintos, consoante a forma como obtêm a sua energia. Os fototróficos obtêm energia a partir da radiação solar, os quimioorganotróficos através da oxidação de moléculas orgânicas e os quimiolitotróficos utilizam nutrientes inorgânicos.

Dentro do grupo dos quimiotróficos (quimioorganotróficos e quimiolitotróficos) existem três tipos distintos de metabolismo, sendo a distinção feita pelo tipo de fontes de energia utilizadas e pelo aceitador final de electrões. A oxidação de moléculas orgânicas (e.g. glícidos) e inorgânicas dá origem à libertação de electrões que vão entrar numa cadeia transportadora, acabando por reduzir o aceitador presente no final dessa cadeia de transporte. Quando falamos em respiração, o aceitador final de electrões é uma molécula orgânica proveniente do exterior, sendo respiração aeróbia quando o oxigénio molecular (O_2) é reduzido ou respiração anaeróbia quando se reduzem compostos como o nitrato (NO_3^-), o sulfato (SO_4^{2-}), o dióxido de carbono (CO_2) e nalguns casos também podem ser reduzidos metais e algumas moléculas orgânicas. Em situações em que o aceitador final de electrões é uma molécula orgânica endógena, estamos perante um caso de fermentação. Em qualquer uma das três situações, a produção de energia sob a forma de ATP (adenosina trifosfato) tem origem na actividade da cadeia transportadora de electrões (Prescott *et al.*, 2002).

Em termos energéticos o processo respiratório é mais eficiente, uma vez que na fermentação o aceitador final de electrões se encontra no mesmo estado de oxidação que o dador, acabando por não ocorrer oxidação, ficando disponível apenas uma pequena porção da energia potencial. Na respiração o aceitador final tem um potencial de redução superior ao do substrato, ocorrendo então uma maior libertação energética (Prescott *et al.*, 2002).

2.2.2 Biodegradação Anaeróbia

A biodegradação anaeróbia metanogénica é um processo de digestão orgânica que ocorre naturalmente em ambientes onde a presença de oxigénio é muito reduzida ou inexistente, sendo definida por Guwy (2004) como a fracção de um composto que pode ser convertida em biogás sob condições anaeróbias, mediada por um consórcio de microrganismos. Trata-se de um processo com alguma complexidade que pode ser dividido em 3 fases distintas – hidrólise, fermentação (acidogénese e acetanogénese) e

metanogénese – tornando assim a sua compreensão mais simples (Figura 2.2) (Cantrell *et al.*, 2008).

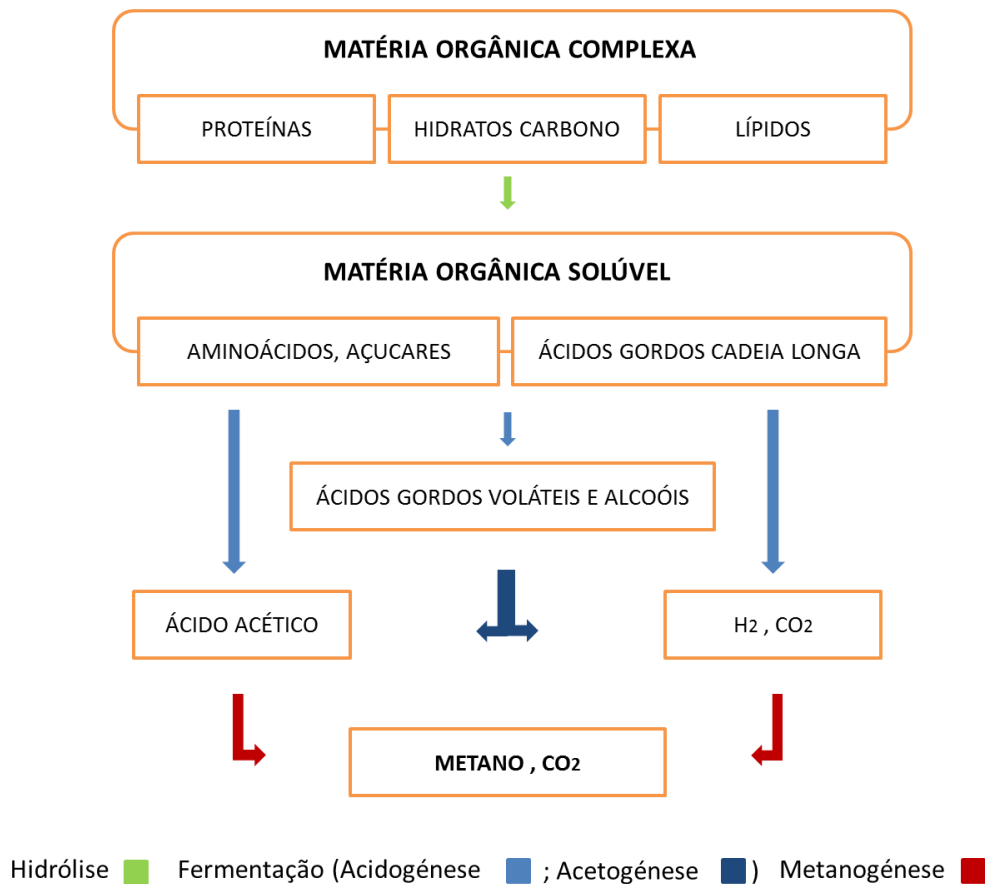


Figura 2.2 Diferentes etapas da digestão anaeróbia.

- HIDRÓLISE

No processo de biodegradação anaeróbia a hidrólise tem um papel preponderante na quantidade final de biogás produzido e na velocidade da reacção global (Gerhardt *et al.*, 2007). É a fase em que os compostos orgânicos complexos (glícidos, lípidos e prótidos) são degradados e solubilizados, passando a estar disponíveis em formas de menor dimensão (pequenos açúcares, ácidos gordos ou aminoácidos) que servirão de fontes de energia e carbono para os microrganismos. Esta primeira fase é levada a cabo por enzimas hidrolíticas extracelulares (e.g. celulasas, celobiasas, xilanasas, amilases, lipases e proteases) segregadas para o meio por diferentes tipos de bactérias hidrolíticas (Cantrell *et al.*, 2008; Gerhardt *et al.*, 2007; Guwy, 2004; Lastella *et al.*, 2002 & Weiland, 2010). Os microrganismos que levam a cabo este primeiro passo do processo anaeróbio podem ser estritamente anaeróbios, do

género *Bactericides* e *Clostridia* ou anaeróbios facultativos do género *Streptococci* (Yadvika *et al.*, 2004).

- FERMENTAÇÃO

Nesta fase os produtos solubilizados no meio, resultantes do processo hidrolítico, vão ser utilizados pelas bactérias fermentativas (acidogénicas e acetogénicas) (Cantrell, 2008), sendo a conversão destes feita no interior das células bacterianas (Neves, 2009). As bactérias acidogénicas vão transformar esses produtos em ácidos gordos voláteis (AGV) e álcoois sendo estes posteriormente transformados em ácido acético (CH_3COOH), hidrogénio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2) por via do metabolismo das bactérias acetogénicas (Guwy, 2004; Lastella *et al.*, 2002 & Weiland, 2010). Devido à sua capacidade de duplicação rápida e reduzida sensibilidade às oscilações do pH, as bactérias acidogénicas normalmente representam cerca de 90% da população bacteriana dos digestores (Neves, 2009).

- METANOGÉNESE

As bactérias metanogénicas são responsáveis pela última fase do processo metabólico de degradação anaeróbia, desenvolvendo-se em ambientes de baixo potencial redox e estritamente anaeróbios (Weiland, 2010 & Yadvika *et al.*, 2004). O acetato, o CO_2 e o H_2 resultantes da fermentação são depois metabolizados em CH_4 (60-70%), CO_2 (30-40%) e noutros gases relacionados (Cantrell *et al.*, 2008). A metanização desses substratos é realizada através de dois grupos de bactérias metanogénicas. As hidrogenofilicas convertem H_2/CO_2 a metano, desenvolvendo uma acção de bioregulação da pressão parcial de H_2 (<10 Pa), inibidor da acção das bactérias acetogénicas. O outro grupo é composto pelas acetofílicas, que convertem o acetato a CH_4 e CO_2 , contribuindo com cerca de 70% do metano total. Os microrganismos deste grupo possuem uma velocidade de duplicação baixa, constituindo a etapa mais lenta do processo de degradação (Coates *et al.*, 1996 & Neves, 2009).

Entre cada uma das fases as condições óptimas (temperatura, pH, carga orgânica, tempo de retenção hidráulico) diferem entre si porque as populações bacterianas responsáveis pelos processos desencadeados em cada fase são também elas distintas (Cantrell *et al.*, 2008), daí que muitas vezes estas etapas estejam separadas fisicamente, ou seja, ocorrem em digestores/reactores separados. Para que todo o processo de digestão se

desenrole de forma estável e contínua é necessário que exista um equilíbrio entre as taxas de crescimentos dos diferentes microrganismos dos principais grupos de bactérias (acidogénicas, acetogénicas e metanogénicas) (Guwy, 2004).

2.2.3 Condições Operacionais

- TEMPERATURA

Consoante a temperatura de funcionamento a que se encontram os digestores, as reacções de digestão podem ser definidas como psicrófilas (<20°C), mesófilas (20-45°C) ou termófilas (45-60°C) (Cantrell *et al.*, 2008). As principais diferenças entre as distintas gamas de temperatura prendem-se com o rendimento na produção de biogás e com o tempo de digestão do substrato. A taxa de degradação da matéria orgânica por via anaeróbia aumenta com a temperatura (Massé & Masse, 2000), ou seja, à medida que a temperatura aumenta a produção de biogás vai ser superior e o processo digestivo torna-se mais rápido. Esta diminuição no tempo de retenção permite que se utilizem digestores de menores dimensões, o que em termos económicos é bastante atractivo. Para manter um digestor a temperaturas mais altas é necessário utilizar uma maior quantidade de energia, factor que se pode tornar numa desvantagem, a menos que se utilize a energia térmica produzida durante a combustão do biogás. Este tipo de energia não é tão fácil de vender como a energia eléctrica, daí que a sua utilização no aquecimento dos digestores seja uma solução amplamente utilizada.

Como as diferentes fases do processo digestivo são realizadas por microrganismos distintos, as temperaturas óptimas às quais estes funcionam são também elas distintas, daí que tal como foi referido atrás, por vezes se realize o processo digestivo em reactores separados. Parawira *et al.* (2007) conclui no seu estudo de digestão em fases separadas, que nos reactores onde ocorreu a metanogénese o rendimento em metano foi superior quando estes operavam a temperaturas mesofílicas. Em relação ao tempo de digestão do substrato, este foi mais curto quando se utilizavam temperaturas termofílicas. Apesar de se conseguir uma melhor taxa de produção de metano a temperaturas na gama do mesofílico, no processo digestivo total as temperaturas na gama do termofílico são as que dão origem a melhores resultados, porque a degradação dos substratos é mais efectiva a temperaturas

altas, havendo assim uma maior quantidade de matéria orgânica disponível, dando origem a uma maior produção de gás na fase metanogénica.

Por outro lado quando o processo anaeróbio é realizado com TRH curtos, as condições termofílicas demonstraram ser as que dão origem a uma maior produção de biogás, ao passo que quando os digestores operam com TRH mais longos as quantidades produzidas em condições termofílicas não chegam a ser 10% superiores em relação à quantidade produzida em condições mesofílicas. Visto que o processo termofílico necessita de maior quantidade de energia para manter a temperatura mais alta, os ganhos que se obtêm no final acabam por não ser significativos. Apesar da gama de temperaturas termofílicas ser mais favorável em termos de rendimento do processo anaeróbio, as condições óptimas estão intimamente ligadas ao tipo de substrato (biodegradabilidade) e ao tipo de sistema utilizado (uma ou duas fases) (Mata-Alvarez *et al.*, 2000).

A temperatura vai também ter influência na composição final do biogás produzido, visto que a realização da digestão a temperaturas mais baixas vai dar origem a um biogás com uma percentagem superior de metano (CH₄). Este facto deve-se à maior solubilidade do CO₂ e do H₂ a temperaturas baixas, servindo de substrato para a produção de CH₄ através das bactérias metanogénicas hidrogenotróficas. Outra razão que explica o aumento da percentagem do CH₄ em relação ao CO₂ é a produção de acetato por bactérias homoacetogénicas, a partir de CO₂ e de H₂ presentes na fase líquida. Esse acetato produzido acaba por dar origem a mais CH₄ (Massé & Masse, 2000).

- pH

O pH é um parâmetro importante e que deve ser controlado, visto que vai ter grande influência no desenvolvimento dos microrganismos. As bactérias metanogénicas têm um metabolismo bastante sensível ao pH do meio, sendo que a produção de uma grande quantidade de ácidos gordos voláteis (AGV) na acidogénese pode provocar uma descida do pH, que pode levar à destruição da população metanogénica se o valor deste baixar dos 6,3. O pH óptimo da metanogénese anda perto da neutralidade, mas a fase de hidrólise e acidogénese tem valores óptimos entre 5,5 e 6,5, razão pela qual muitas centrais de biogás realizam a digestão separadamente, de maneira a que se mantenha o equilíbrio dinâmico entre as populações bacterianas hidrolíticas/acidogénicas e as acetogénicas/metanogénicas, obtendo-se melhores resultados em termos de biogás produzido (Cantrell *et al.*, 2008 &

Ward *et al.*, 2008). Quando não há separação física das diferentes fases, para que a digestão anaeróbia decorra normalmente a concentração de AGV no meio deve ser inferior a 2000mg/L (Yadvika *et al.*, 2004).

- CARGA ORGÂNICA

A carga orgânica é determinada como sendo a quantidade de sólidos voláteis (SV) ou carência química de oxigénio (CQO) que entra por dia e por unidade de volume do digestor. A utilização de elevadas taxas de carga orgânica confere vantagens económicas visto que o digestor pode ser de menor dimensão, tornando-o mais barato (Cantrell *et al.*, 2008). A taxa de carga orgânica que dá origem à produção máxima de biogás varia consoante a dimensão do digestor, sendo que a partir de um certo valor o aumento desta não vai dar origem a uma maior produção de gás (Yadvika *et al.*, 2004).

- TEMPO DE RETENÇÃO HIDRÁULICO

Para que a microflora presente no digestor tenha tempo suficiente para hidrolisar a matéria orgânica e transformar os produtos resultantes em biogás, é necessário que o tempo de retenção hidráulico (TRH) seja controlado. Este factor é determinado como o tempo em média que o líquido é mantido no processo digestivo, sendo calculado como a razão entre o volume do digestor e o caudal volumétrico do efluente. Se não houver um correcto acerto do TRH pode ficar grande parte da matéria orgânica por degradar, no caso do tempo em que esta se encontra no digestor não ser o suficiente para que os microrganismos se multipliquem razoavelmente e a possam digerir de forma eficiente (Cantrell *et al.*, 2008). O tipo de substrato é um factor bastante importante a ter em conta no cálculo de um TRH ideal, visto que a digestibilidade deste vai ser determinante.

- RAZÃO C:N

Outro factor que tem influência na digestão anaeróbia e que necessita de ser controlado para que os digestores funcionem correctamente é a razão entre a quantidade de carbono e azoto presentes no meio. Durante o processo digestivo os microrganismos utilizam o carbono entre 25 a 30 vezes mais rápido do que o azoto, daí que seja necessário manter o equilíbrio C:N na razão dos 30:1. Quando as matérias-primas não possuem valores

perto dos aconselhados, a co-digestão com outros substratos é uma boa estratégia para equilibrar a razão C:N (Yadvika *et al.*, 2004 & Ward *et al.*, 2008).

- IÕES METÁLICOS

A adição de alguns tipos de iões metálicos (e.g. Ca, Fe, Ni ou Co) ao substrato utilizado no processo anaeróbio provou ser uma solução com efeitos positivos no aumento da produção de biogás (Ward *et al.*, 2008). A sua presença no meio é de vital importância visto que são nutrientes necessários para o crescimento e desenvolvimento dos microrganismos. Contudo a sua concentração tem que ser controlada, visto que em excesso têm efeitos indesejados como o abrandamento do processo anaeróbio ou em casos extremos podem-se tornar tóxicos. A entrada de iões metálicos no meio também pode ser resultado da degradação da matéria orgânica ou da adição de produtos químicos para acertar o pH (Chen *et al.*, 2008).

- AZOTO AMONÍACAL

A concentração de azoto amoniacal é definida pela quantidade de amoníaco (NH_3) e ião amónio (NH_4^+) presentes no meio. Estas duas substâncias são responsáveis pela inibição da DA e resultam da degradação biológica da fracção do substrato que possui azoto na sua constituição, sendo as proteínas e a ureia os contribuintes mais representativo. Devido à capacidade de difusão através da membrana celular dos microrganismos, o amoníaco é o principal responsável pela inibição devido às interferências que a sua acumulação provoca no metabolismo celular (Chen *et al.*, 2008). Quando a metanogénese é inibida devido à presença de amoníaco em concentrações elevadas, vai ocorrer acumulação de ácidos gordos voláteis e conseqüente abaixamento do pH, situação que promove a ionização do amoníaco e que leva à diminuição da concentração da forma não-ionizada no meio, restaurando o equilíbrio do sistema digestivo (Angelidaki *et al.*, 1999). A degradação da glicose resultante da fase hidrolítica é afectada à medida que a concentração de amoníaco aumenta no meio, devido à inibição que esta provoca na glicólise (Mata-Alvarez *et al.*, 2000), mecanismo intracelular responsável pela degradação da glucose, obtendo-se no final energia sob a forma de ATP e ácido pirúvico.

- SULFURETO

O sulfato (SO_4^{-2}) existente sobretudo em resíduos de origem industrial serve de agente oxidante para as bactérias redutoras de sulfato (BRS), reduzindo-o a sulfureto (S^{2-}). A inibição neste caso é realizada a dois níveis – primeiro porque vai haver competição pelos mesmos substratos orgânicos e inorgânicos (e.g. acetato, H_2 , propionato ou butirato) entre as BRS e as bactérias intervenientes na DA e segundo porque o sulfureto e os compostos por si formados (e.g. H_2S) são tóxicos para vários grupos bacterianos (Chen *et al.*, 2008).

- ÁCIDOS GORDOS DE CADEIA CURTA (VOLÁTEIS)

Na fase fermentativa do processo de digestão anaeróbia são produzidos AGV a partir dos produtos da hidrólise. Os ácidos gordos de cadeia curta estão incluídos nesse grupo, tratando-se de produtos intermédios bastante importantes para a produção final de biogás. Apesar da sua importância, quando estes se encontram em concentrações altas tornam-se inibidores da metanogénese, devido sobretudo às alterações que provocam no pH do meio. Entre os AGV produzidos durante o processo digestivo, apesar do ácido acético ser o que normalmente se encontra em maiores concentrações, a inibição da metanogénese é mais afectada pelos ácidos propiónico e pelo butírico. A acumulação de AGV ocorre quando a comunidade metanogénica ainda não se encontra devidamente desenvolvida e a taxa produção de acetato pelas bactérias acetogénicas é superior à taxa de utilização deste por parte dos organismos metanogénicos. Esta situação ocorre principalmente quando os substratos são facilmente degradáveis (Ward *et al.*, 2008).

- ÁCIDOS GORDOS DE CADEIA LONGA

Sistemas de digestão anaeróbia utilizando matérias-primas com teores altos de gorduras podem ter problemas de inibição, provocada pelos ácidos gordos de cadeia longa (AGCL). A inibição provocada por estes ácidos afecta apenas as bactérias gram-positivas, mas como a parede celular das bactérias metanogénicas tem características semelhantes à das desse grupo de bactérias, estas acabam por ser inibidas também. Os AGCL ligam-se à parede celular provocando interferências no sistema de transporte e na função protectora desta. Devido às diferenças existentes na constituição da parede celular, os organismos mesofílicos são menos sensíveis à inibição por parte dos AGCL do que os termofílicos (Chen *et al.*, 2008).

2.3 CO-DIGESTÃO

Alguns substratos utilizados sozinhos na DA não dão origem a grandes produções de biogás, porque por vezes não garantem todos os nutrientes necessários a um bom desenvolvimento dos consórcios microbianos. A adição de outros substratos (co-substratos) ao meio tem como objectivo o preenchimento de lacunas nutricionais, de maneira a que se possam desenvolver os microrganismos necessários a um correcto funcionamento do processo digestivo, reflectindo-se geralmente num aumento da quantidade de biogás produzida. Existem na literatura vários exemplos de aumentos significativos de produção de biogás quando se misturam substratos com origem distinta (Angelidaki & Ellegaard, 2003; Bouallagui *et al.*, 2009; Callaghan *et al.*, 1999; Kaparaju *et al.*, 2002; Ward *et al.*, 2008).

Quando se utilizam substratos sólidos que não possuem os teores de humidade necessários para o arranque do sistema, podem-se utilizar co-substratos líquidos, conferindo não só os teores de humidade necessários como também aumentam a quantidade de nutrientes presentes no meio (Mata-Alvarez *et al.*, 2000) e conferem uma capacidade tampão à solução que impede oscilações do pH, principalmente devido à acumulação de AGV (Angelidaki & Ellegaard, 2003). Outra vantagem conferida pela co-digestão está relacionada com o equilíbrio da razão C:N, indispensável ao bom funcionamento dos digestores (Ward *et al.*, 2008).

Através da co-digestão conseguem-se colmatar certas carências existentes nalguns substratos, conseguindo-se aumentar a quantidade de biogás produzida e também reduzir de certa forma os TRH, devido ao aumento da biodegradabilidade que se obtém quando por exemplo se co-digerem chorumes de ruminantes e biomassa vegetal. Este facto deve-se à presença no chorume de microrganismos da flora intestinal dos ruminantes, caracterizados pela sua aptidão na digestão de material lenhocelulósico (Ward *et al.*, 2008).

2.4 ASPECTOS TECNOLÓGICOS

2.4.1 Sistemas de Digestão

O processo de produção de biogás através de digestão anaeróbia pode ser realizado de maneiras distintas, sendo que actualmente existem três sistemas que servem como base. Os sistemas “batch” ou em descontínuo são os mais elementares, bastando encher o

digestor com a biomassa que se pretende digerir, ficando esta no seu interior durante um determinado período, definido como tempo de retenção hidráulico, variando consoante o tipo de material utilizado. Passado esse período retira-se o material digerido e o digestor fica pronto para uma nova utilização (Ward *et al.*, 2008).

Depois existem os dois sistemas em contínuo, num deles a digestão é realizada num único digestor ao passo que no outro sistema a digestão é feita em dois digestores, ou seja, numa primeira fase são dadas as condições para a ocorrência da degradação do substrato (hidrólise/acidificação), para que na fase seguinte os compostos solubilizados possam ser convertidos em gás (acetogénese/metanogénese). A razão para a utilização da digestão em separado prende-se com o facto das fases acima descritas serem reacções bioquímicas com condições óptimas de funcionamento distintas (Ward *et al.*, 2008 & Kusch *et al.*, 2008).

O processo de digestão anaeróbia realizado em digestores separados é mais rápido, mais estável e mais produtivo do que o realizado num único digestor, mas quando se trata de substratos de digestão difícil, o sistema de fase única é o mais vantajoso visto que a separação de fases é mais difícil de manter. A vantagem da utilização de um só digestor está relacionada com o menor custo de investimento e manutenção, daí que em termos europeus a implementação destes sistemas seja de cerca de 89% (Kusch *et al.*, 2008).

Independentemente do sistema que se utiliza, o processo de DA pode ser classificado de húmido ou seco, consoante a percentagem de sólidos totais existente na mistura. Quando se tem uma quantidade de sólidos de 16% ou menos estamos perante uma digestão húmida, porém quando a percentagem se encontra entre os 22 e os 40% de sólidos totais já se designa por digestão seca (Ward *et al.*, 2008).

2.4.2 Tipos de Digestores

- REACTORES AGITADOS

A digestão anaeróbia depende absolutamente da interacção entre os microrganismos e a matéria orgânica, daí que quanto mais homogéneo se encontrar o meio mais contacto haverá entre as partículas do substrato e a comunidade bacteriana. Os sistemas de agitação normalmente são utilizados em digestores aquecidos, daí que funcionem como homogeneizadores da temperatura e dos sólidos em suspensão (Cantrell *et al.*, 2008). Os sistemas de agitação funcionam preferencialmente de forma intermitente e de intensidade variável, visto que se a agitação for realizada de forma exagerada pode haver destruição das

estruturas formadas pelas bactérias metanogénicas (grânulos anaeróbios), resultando numa redução de produção de biogás (Ward *et al.*, 2008).

- FILME FIXO

No sistema tecnológico do filme fixo o reactor é carregado com material inerte ao qual os microrganismos anaeróbios se podem fixar e desenvolver, dando origem à formação de um biofilme. A alimentação do digestor pode ser realizada de cima para baixo ou de baixo para cima, havendo passagem do substrato através do biofilme. Devido ao facto dos microrganismos estarem fixos ao material inerte, a sua permanência e acumulação no meio melhora a eficiência do processo e permite que se obtenham tempos de retenção bastante reduzidos, entre 1 a 6 dias. Esta característica torna possível a utilização de digestores de menores dimensões, conseguindo-se uma diminuição nos custos de produção. (Cantrell *et al.*, 2008).

- FLUXO DE PISTÃO

Este sistema é utilizado para chorumes com altos teores de sólidos totais, de maneira a evitar que ocorra mistura do substrato fresco com o digerido. Os digestores encontram-se ao nível do solo, possuem uma cobertura expansível onde o biogás produzido se vai acumular, o aquecimento é feito através de tubagens com circulação de água quente, são caracterizados por não possuírem sistema de agitação, funcionando de forma semi-contínua, ou seja, por um lado vai entrando substrato fresco e pelo lado oposto vai saindo o substrato já digerido. Devido à alta taxa de sucesso que este tipo de digestores possui, a sua implementação tornou-se bastante popular, contando com cerca de 51% do total de digestores instalados. (Cantrell *et al.*, 2008).

2.5 PRÉ-TRATAMENTOS

De maneira a tornar a digestão anaeróbia mais atractiva economicamente, nos últimos anos tem-se apostado no estudo/desenvolvimento dos pré-tratamentos, devido ao efeito que estes têm sobre o aumento na produção de biogás. No caso das matérias-primas de origem vegetal este passo é bastante importante visto que as fibras que as compõem são mais facilmente degradadas depois de pré-tratadas. Os pré-tratamentos podem ser divididos em 3 grupos - biológicos, físicos, químicos.

2.5.1 Biológicos

- Complexos Enzimáticos

A adição de complexos enzimáticos é realizada para impulsionar a hidrólise, sendo utilizada principalmente em substratos de difícil digestão, como é o caso dos resíduos vegetais. A celulose, a hemicelulose e a lenhina são os três principais componentes estruturais das plantas e são compostas maioritariamente por polissacarídeos, sendo a sua hidrólise difícil mas bastante importante para que se libertem os hidratos de carbono que as constituem (Gerhardt *et al.*, 2007). Quando a hidrólise enzimática é realizada sobre biomassa lenhocelulósica existem vários factores que a afectam, tais como, o grau de cristalinidade da celulose, o grau de polimerização, o teor de humidade, a superfície específica e o conteúdo em lenhina, sendo que alguns autores apontam como principal factor limitante a dimensão dos poros do substrato em relação à dimensão dos enzimas. Uma forma de aumentar o tamanho médio dos poros é através da remoção da hemicelulose (Hendriks & Zeeman, 2009). Em termos económicos a adição de enzimas vai provocar um aumento nos custos de produção, mas um estudo recentemente realizado na Alemanha, em centrais agrícolas, provou que a utilização de complexos enzimáticos era uma opção economicamente viável (Gerhardt *et al.*, 2007).

Estes complexos enzimáticos podem ser obtidos a partir de fungos, visto que estes organismos decompositores têm um sistema digestivo bastante peculiar – digestão externa – segregam enzimas para o meio onde se encontra o substrato, sendo os compostos orgânicos resultantes da digestão enzimática absorvidos pelo fungo através das hifas. Os fungos são os únicos organismos capazes de digerir a lenhina, o constituinte mais difícil de hidrolisar nas plantas, daí que a utilização de enzimas por eles segregadas seja de maior interesse quando o substrato é composto por plantas ou resíduos destas. Visto que o Reino dos Fungos possui cerca de 77.000 espécies identificadas, há um potencial enorme para descobrir enzimas que se adaptem melhor a cada tipo ou conjunto de substratos (Raven & Johnson, 2001).

- Ensilagem

A ensilagem para além de ser uma forma de armazenamento também pode ser considerada como um pré-tratamento biológico, visto que nalguns casos se obtêm melhorias na produção de biogás com culturas ensiladas, comparado com essas mesmas culturas

quando utilizadas em fresco. Esse aumento de produção deve-se sobretudo à degradação das estruturas vegetais, originando produtos intermédios utilizáveis na DA (Pakarinen *et al.*, 2008). Alguns factores como o tamanho dos fragmentos de substrato, a utilização de aditivos e sobretudo o tempo em que a biomassa se encontra sob estas condições, vão ter influência nas características da silagem obtida (Prochnow *et al.*, 2009).

Pakarinen *et al.* (2008) demonstrou que garantindo as condições apropriadas, o potencial de produção de metano das culturas ensiladas conserva-se, podendo estas ficar armazenadas durante vários meses. Se essas condições não se mantiverem pode haver perdas de potencial na casa dos 50%. Quando são garantidas boas condições de armazenamento as primeiras reacções biológicas que ocorrem são fermentações, dando origem à formação de ácido láctico e de ácido acético que ao acumularem vão provocar a descida do pH para valores entre 4 e 4.5, inibindo assim o desenvolvimento de outras bactérias (Braun *et al.*, 2009 & Pakarinen *et al.*, 2008).

Quando se opta pela ensilagem deve ser tido em conta que a biomassa deverá ter um conteúdo de cerca de 30 – 40% de sólidos totais, visto que biomassas com valores inferiores a 20% acumulam muito lixiviado e dão origem a silagens de fraca qualidade (Braun *et al.*, 2009), devido à ocorrência de fermentações secundárias promovidas por bactérias do género *Clostridia* que se desenvolvem quando a quantidade de hidratos de carbono solubilizados é reduzida (Pakarinen *et al.*, 2008). Quanto mais tempo se encontrar em contacto com o oxigénio menor será a sua qualidade, visto que o desenvolvimento de microrganismos aeróbios vai provocar a volatilização/consumo de muitos compostos importantes para a digestão anaeróbia (Prochnow *et al.*, 2009).

2.5.2 Físicos

- Fragmentação

Um dos factores físicos ou mecânicos que mais se emprega é a fragmentação do substrato, de maneira a aumentar a razão superfície:volume, permitindo que os microrganismos presentes no meio actuem sobre uma área específica superior. Este fenómeno vai dar origem a um rendimento superior na produção de biogás e a uma redução no período de digestão. O aumento da biodegradabilidade de substratos vegetais provocado pela sua fragmentação está associado principalmente à redução do tamanho das fibras que compõe o tecido vegetal. A maceração mecânica do substrato pode levar a aumentos de

produção de biogás na ordem dos 17% (Mata-Alvarez *et al.*, 2000). Contudo foram reportados alguns trabalhos em que a fragmentação do substrato não deu origem a grandes alterações na quantidade final de biogás produzido, ou que a partir de uma determinada dimensão os ganhos são mínimos, daí que seja necessário fazer um balanço entre os ganhos que se obtêm em termos de biogás e a energia que se gasta na fragmentação. Assim tem-se uma ideia da necessidade de redução das partículas e da dimensão necessária, de maneira a gastar a menor quantidade de energia possível (Prochnow *et al.*, 2009).

- Térmicos

Os tratamentos térmicos podem ser incluídos neste grupo devido às características abrasivas que estes possuem. O substrato é submetido a temperaturas altas que promovem a solubilização de alguns compostos e a consequente melhoria da biodegradabilidade deste. Quando se trata de biomassa lenhocelulósica os primeiros compostos a solubilizar quando a temperatura aumenta até aos 150-180°C são as hemiceluloses e de seguida a lenhina. Durante a primeira fase da hidrólise térmica das hemiceluloses vão se libertar ácidos que actuam posteriormente na hidrólise do que resta da estrutura hemicelulósica. Para além da solubilização das hemiceluloses, quando a temperatura anda à volta dos 160°C ou mais, vai ocorrer também a hidrólise da lenhina, produzindo-se compostos fenólicos que para além da toxicidade que apresentam podem ser responsáveis pela inibição da actividade do grupo dos microrganismos que actuam na DA (Hendriks & Zeeman, 2009).

2.5.3 Químicos

- Meios alcalinos

A utilização de soluções alcalinas vai criar condições para que ocorram reacções de solvatação e de saponificação, provocando um aumento de volume da biomassa, tornando o seu ataque enzimático e bacteriano mais simples (Hendriks & Zeeman, 2009). Os tratamentos alcalinos são empregues com sucesso quando se utiliza biomassa vegetal como substrato, devido à influência que estes têm na solubilização das hemiceluloses e da lenhina, melhorando a degradação da celulose com consequente aumento da produção de metano. Contudo a utilização de substâncias alcalinas (e.g. NaOH) também tem efeitos negativos, visto que a produção de substâncias tóxicas nas reacções de saponificação leva à diminuição da taxa de degradação do ácido acético e da glucose. Por outro lado também se formam

substâncias inibidoras resultantes da solubilização da lenhina (Hendriks & Zeeman, 2009 & Ward *et al.*, 2008).

- Meios ácidos

Os tratamentos ácidos podem ser feitos com soluções concentradas ou com soluções diluídas, sendo mais eficazes à medida que a concentração do ácido aumenta. Quando aplicados a biomassa vegetal têm como objectivo solubilizar as hemiceluloses e a lenhina, deixando a celulose mais acessível para os microrganismos. Em ambientes ácidos os produtos da solubilização das hemiceluloses podem sofrer reacções posteriores de hidrólise e dar origem a compostos voláteis, como o furfural ou o hidroximetilfurfural. A lenhina solubilizada nestes ambientes vai condensar e precipitar de forma bastante rápida, situação que prejudica a digestibilidade do material vegetal (Hendriks & Zeeman, 2009).

O efeito produzido pelos diferentes tipos de pré-tratamentos depende bastante do tipo de biomassa utilizada, do estado em que esta se encontra e também das condições de operação. Para além dos pré-tratamentos existem outras soluções eficazes que permitem melhorar a produtividade dos substratos sólidos, sendo a co-digestão umas das formas mais utilizadas e com melhores resultados.

2.6 RECURSO ENERGÉTICO PRODUZIDO

Através de processos estritamente biológicos, mais precisamente através do processo de digestão anaeróbia, consegue-se obter um gás com determinadas características que pode ser utilizado como combustível para geração de energia.

2.6.1 Composição

No final do processo de digestão anaeróbia o biogás resultante vai ter uma composição que varia consoante o tipo de matéria-prima utilizada. Os elementos principais que compõem o biogás são o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2), possuindo também quantidades reduzidas de oxigénio (O_2), o azoto (N_2), ácido sulfídrico (H_2S), amoníaco (NH_3), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (COV) (Rasi *et al.*, 2007 & Wellinger & Lindberg, 2000).

O biogás ideal é aquele que possui uma maior percentagem de metano em relação aos outros compostos, conferindo-lhe assim um poder calorífico superior. As concentrações

dos compostos de enxofre, de ião amónio e dos compostos orgânicos voláteis devem ser as mais baixas possíveis, porque estes compostos dão origem a problemas na utilização do biogás (Petersson & Wellinger, 2009) e quando libertados na atmosfera em grandes quantidades são potenciais causadores de problemas ambientais.

Consoante o tipo de substrato utilizado no processo de digestão anaeróbia podem-se distinguir três tipos diferentes de unidades de produção de biogás. Podemos ter biogás proveniente da digestão de lamas de ETAR, de aterros sanitários e da digestão de resíduos agro-pecuários (Rasi *et al.*, 2007). Numa análise realizada por Rasi *et al.* (2007) ao biogás produzido pelos três sistemas, obtiveram-se valores que variam da seguinte maneira:

- Entre 48 – 65% de CH₄;
- Entre 36 – 41% de CO₂;
- Até 17% de N₂;
- <1% de O₂;
- Vestígios de H₂S, NH₃, H₂, CO e COV.

Na composição do biogás existem elementos em concentrações menores mas que são bastante importantes, devido aos perigos que apresentam. Apesar de vestigiais, estes compostos quando libertados na atmosfera têm efeitos nocivos – depleção da camada de ozono, aumento do efeito de estufa e redução da qualidade do ar. Essa classe de compostos é denominada por Compostos Orgânicos Voláteis (COV). A concentração destes compostos presentes no biogás produzido nas estações de tratamento e nos aterros é bastante superior àquela que se encontra quando o biogás provém de digestores alimentados a resíduos agro-pecuários. A baixa concentração de COV na digestão dos compostos provenientes da actividade agro-pecuária deve-se à homogeneidade das matérias-primas, sem risco de serem utilizados produtos perigosos (Rasi *et al.*, 2007).

A remoção dos compostos de enxofre é bastante importante, não só pela possibilidade de formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄) nos motores, devido à reacção do H₂S com o vapor de água (Rasi *et al.*, 2007 & Schweigkofler & Niessner, 2001), mas também para se reduzirem as emissões de anidrido sulfuroso (SO₂) e de anidrido sulfúrico (SO₃) aquando da combustão do biogás. Estes dois compostos também podem dar origem à formação de ácidos (sulfúrico H₂SO₄ ou sulfuroso H₂SO₃) na atmosfera, resultando nas chamadas chuvas

ácidas, daí a grande importância da remoção dos compostos de enxofre antes da queima do biogás.

A remoção do dióxido de carbono é importante para aumentar a riqueza do biogás, visto que a percentagem de metano aumenta bastante quando este é removido. Para além desse benefício, a remoção do CO₂ é também importante para que no processo de combustão do biogás se liberte menos monóxido de carbono (CO). A exposição a doses relativamente elevadas deste gás pode causar problemas cardíacos, afectar o sistema nervoso ou causar mesmo morte por asfixia, visto que o CO se vai ligar à hemoglobina não permitindo que esta se ligue ao O₂.

A remoção do vapor de água (H₂O) é importante para impedir a formação de condensações nas tubagens e para reduzir a possibilidade de formação de soluções corrosivas com outros compostos. No armazenamento do biogás a altas pressões a sua remoção é importante para se obterem pontos de condensação mais baixos, evitando condensações e congelamento.

Os outros compostos que se encontram presentes em concentrações mais baixas, como é o caso dos compostos orgânicos voláteis (COV), devem também ser removidos ou reduzidos ao máximo visto que muitos deles são responsáveis por danos causados em várias componentes dos motores e também porque a sua libertação na atmosfera pode dar origem a problemas de saúde e ambientais.

2.6.2 Purificação/Melhoramento

A existência de compostos indesejados na composição final do biogás coloca não só problemas a nível ambiental, caso ocorra libertação do biogás para a atmosfera, como também pode inviabilizar a sua posterior utilização. Para contornar estes problemas as unidades de produção de biogás possuem sistemas de purificação, que permitem não só aumentar a percentagem de metano na concentração final do gás, através da remoção ou redução da quantidade de outros elementos, como também reduzem ou eliminam por completo os compostos ditos indesejáveis.

- SISTEMAS DE TRATAMENTO

Apesar de muitas vezes as características do biogás formado não serem as melhores, devido à baixa percentagem de metano, estes podem ser melhorados através de sistemas de

tratamento, obtendo-se assim um gás rico em metano. Actualmente existem no mercado várias técnicas que permitem remover os compostos acima referidos, sendo os sistemas que mais se utilizam os de absorção e os de adsorção, apesar de também existirem sistemas de separação criogénica ou por membranas.

Absorção: Os sistemas de absorção são utilizados para separar o CO₂ e o H₂S, devido à maior polaridade que ambos apresentam comparativamente com o CH₄. Nestes sistemas o gás passa por uma coluna onde se encontra um solvente que ao entrar em contacto com o gás vai “absorver” as moléculas de CO₂ e H₂S. O solvente utilizado pode ser água ou um tipo específico de solvente orgânico. (Wellinger & Lindberg, 2000; Petersson & Wellinger, 2009).

Adsorção: O sistema de adsorção que mais se utiliza é o PSA (*Pressure Swing Adsorption*) que é composto colunas pressurizadas que possuem no seu interior malhas moleculares que servem de material adsorvente, sendo o carbono activado o material mais utilizado. A selectividade do processo de separação é determinada pela dimensão da malha formada pelos compostos moleculares. O biogás entra no fundo da coluna e o material adsorvente vai fixar alguns compostos, tal como o CO₂, o O₂, o H₂S, a H₂O e o N₂, sendo que há saída da coluna se vai obter um biogás com uma concentração de CH₄ na ordem dos 95%. Este processo é muito utilizado porque permite remover vários compostos, obtendo-se um biogás bastante rico em metano. (Wellinger & Lindberg, 2000; Petersson & Wellinger, 2009).

Separação por Membranas: Estes sistemas de separação utilizam membranas com diferentes permeabilidades, permitindo desta forma que sejam separadas algumas componentes dos gases, sendo essa separação baseada nos diferentes tamanhos das moléculas e promovida por diferenças de pressão ou de temperatura entre os dois lados da membrana (Wellinger & Lindberg, 2000; Petersson & Wellinger, 2009).

Separação Criogénica: Este tipo de separação é baseado no facto de que o CO₂, o H₂S e muitos dos outros compostos presentes no biogás entrarem em liquefacção a diferentes temperaturas/pressões, facilitando assim a sua separação do CH₄. O biogás dá entrada no sistema passando num primeiro permutador de calor, onde a sua temperatura vai baixar até aos -70°C, a partir daí vai passando por compressores e permutadores de calor até chegar a uma coluna de destilação, onde o CH₄ vai ser separado dos outros componentes, principalmente o CO₂ e o H₂S. O biogás que sai da coluna de destilação

apresenta uma concentração de 99% metano, sendo esta a grande vantagem deste processo (Wellinger & Lindberg, 2000; Petersson & Wellinger, 2009).

Sendo os compostos de enxofre os causadores de maiores problemas, existe uma forma biológica utilizada para a sua remoção, com custos reduzidos e de eficiência elevada. A dessulfurização biológica utiliza microrganismos para reduzirem os níveis de compostos de enxofre existentes no biogás, transformando-os em enxofre molecular (S) ou em sulfato (SO_4^{-2}). Os microrganismos capazes de realizarem a oxidação do enxofre encontram-se naturalmente no material digerido, daí que não exista a necessidade de os inocular. Para que estes se tornem activos é necessário que haja O_2 no meio, daí que seja necessário injectá-lo no digestor com o cuidado de não exagerar porque pode provocar explosões se os níveis de O_2 forem altos (5 a 15%) e pode reduzir o rendimento da digestão anaeróbia. Este método permite remover até 95% da concentração de H_2S , reduzindo-a até valores perto das 50ppm. Também é possível realizar este processo fora do digestor, utilizando bio-filtros que possuem os microrganismos embebidos, fazendo-se o biogás passar através deles (Wellinger & Lindberg, 2000; Petersson & Wellinger, 2009).

2.6.3 Utilização

O biogás purificado possui características idênticas àquelas apresentadas pelo gás natural (GN), daí que a sua utilização acabe por ser a mesma que é dada ao GN, a grande diferença neste caso é que o biogás é considerado uma energia renovável enquanto o GN é um tipo de energia fóssil, visto que o carbono libertado após a sua utilização já estava à muito fora do ciclo natural do carbono na terra, contribuindo assim para o aumento dos GEE na atmosfera.

Apesar do biogás purificado ter características que lhe conferem melhores rendimentos, os sistemas de purificação vêm acrescentar mais um custo ao processo, daí que muitas vezes este acabe por não ser purificado e seja utilizado com menor rendimento mas com um custo inferior. Quando por exemplo se produz biogás como aproveitamento de um subproduto gerado numa qualquer actividade e esse biogás é utilizado para produzir energia para consumo próprio, acaba por não se justificar a sua purificação, só se a matéria-prima utilizada der origem a um biogás muito pobre ou com bastantes contaminantes.

O biogás pode ser utilizado para produzir energia eléctrica, energia térmica e pode também ser utilizado como combustível na indústria automóvel (Holm-Nielsen *et al.*, 2009). A produção de calor ou electricidade pode ser feita em conjunto, se forem utilizados motores de co-geração ou em separado através de outros sistemas. Numa unidade de produção de biogás a energia térmica produzida serve para manter a temperatura do digestor e para ser vendida para aquecimento de habitações ou mesmo para o seu arrefecimento, através da utilização de um chiller. No nosso país é muito difícil arranjar mercado para a venda de energia térmica, visto que a maioria das nossas casas não estão preparadas para a receberem, mas nos países nórdicos isso é possível daí que seja mais um benefício a tirar da utilização do biogás. Tal só não acontece quando as centrais se encontram longe de zonas habitacionais e as perdas são muito grandes, tornando o processo inviável.

Quando a produção se faz em unidades industriais, agrícolas e/ou pecuárias, através do aproveitamento dos subprodutos ou resíduos resultantes dessas actividades, o calor pode ser utilizado não só para manter a temperatura do processo digestivo mas também pode ser utilizado nas instalações fabris ou mesmo no próprio processo fabril. No caso das unidades inseridas em sistemas agrícolas e/ou pecuários a energia térmica pode ser utilizada nas habitações, nos edifícios onde se encontrem animais e em edifícios como lagares ou adegas. No caso da produção eléctrica a electricidade resultante pode ser utilizada para ajudar a diminuir a factura ao fim do mês ou então se a produção for superior ao consumo interno o que sobra pode ser o vendido à rede, rentabilizando ainda mais a utilização do biogás produzido.

Quando se purifica o biogás de maneira a que a sua composição seja igual ou superior à do gás natural este pode ser utilizado nos veículos actuais movidos a gás natural, bastando que este seja injectado nas condutas de gás natural que abastecem os postos que têm sistemas de abastecimento para veículos a gás. Ao injectar o biogás na rede de gás natural este vai também servir para outros fins que não o transporte, reduzindo assim as importações de gás natural e contribuindo para uma redução da emissão de GEE (Holm-Nielsen *et al.*, 2009 & Persson, 2007).

2.7 DIGESTÃO ANAERÓBIA COM SUBSTRATOS AGRÍCOLAS

As paredes celulares das plantas são a maior fonte de matéria-prima para diversas actividades humanas, como a produção de papel ou madeira. No futuro certamente que se vão tornar também numa fonte importante de substrato para a produção de biocombustíveis (Zhong & Ye, 2007).

O sector agrícola tem capacidade de produzir biomassa vegetal com utilização em digestores anaeróbios, podendo esta ser resultante da parte da cultura que não é aproveitada e que normalmente fica no solo, ou por outro lado essa biomassa pode resultar de culturas realizadas especificamente para esse fim, designadas por culturas energéticas. O aproveitamento dos resíduos agrícolas não levanta os mesmos problemas que a utilização directa das culturas, visto que deixar de produzir alimentos para produzir energia é uma questão que ultimamente tem gerado muita discussão. Para evitar essas situações realizam-se as culturas energéticas fora do ciclo produtivo das culturas alimentares, normalmente no Outono/Inverno ou em terrenos marginais.

É importante conhecer a estrutura físico-química da biomassa vegetal para se ter uma ideia de onde provém o substrato utilizado pelos microrganismos na DA. A realização dos pré-tratamentos descritos anteriormente está relacionada com a necessidade de quebrar ou fragilizar as estruturas vegetais, de maneira a que as substâncias que estas encerram se encontrem em formas mais facilmente assimiláveis para os microrganismos que levam a cabo o processo digestivo.

2.7.1 Biomassa Lenhocelulósia

A biomassa com origem em material lenhocelulósico é caracterizada por possuir uma estrutura constituída por uma associação de polímeros de celulose, hemicelulose, lenhina (Hendriks & Zeeman, 2009) e pectinas. Estes polímeros são os principais constituintes da parede das células vegetais, estrutura bastante rígida que confere suporte e protecção ao tecido vegetal.

A celulose é um polímero composto por cadeias lineares de moléculas de glucose ligadas ente si por ligações glicosídicas β (1-4), possuindo estruturas cristalinas e amorfas ao longo das cadeias. As microfibrilas de celulose são estruturas bastante estáveis e muito

resistentes à degradação, sendo formadas pela associação de várias cadeias de glucose, ligadas entre si por pontes de hidrogénio (Taiz & Zeiger, 2004 & Hendriks & Zeeman, 2009).

As hemiceluloses são estruturas formadas por polímeros variados, como a xilose e a arabinose (pentoses), ou a manose, glucose e a galactose (hexoses) e também por açúcares ácidos (monossacarídeos com grupo carboxilo). A componente mais abundante nas hemiceluloses das herbáceas (e.g. culturas agrícolas) é o xilano, polímero formado por moléculas de xilose e que em ambientes ácidos ou alcalinos se consegue extrair facilmente (Hendriks & Zeeman, 2009). Formam um grupo heterogéneo de polissacarídeos que se encontram normalmente ligados à celulose, formando estruturas bastante coesas. A composição em hemiceluloses da parede celular difere de tecido para tecido, ao longo do estado de desenvolvimento e entre espécies distintas (Taiz & Zeiger, 2004).

A lenhina é o composto que se encontra em maior quantidade nos tecidos vegetais logo após a celulose. Trata-se de um heteropolímero constituído por grupos de álcoois fenilpropanóides, representados pelo álcool coniferílico, o cumarílico e o sinapílico. A proporção em que estes se encontram na constituição da lenhina varia consoante a espécie, o tecido vegetal e entre camadas da mesma parede celular. Devido à sua ligação covalente à celulose e a outros polissacarídeos da parede celular, torna-se bastante difícil realizar a sua extracção, de tal forma que mesmo para os herbívoros é uma substância bastante indigesta (Taiz & Zeiger, 2004 & Hendriks & Zeeman, 2009). Os derivados da degradação da lenhina quando presentes em concentrações altas são altamente tóxicos para os organismos metanogénicos (Chen *et al.*, 2008).

As pectinas são constituídas por diversos tipos de polissacarídeos, formando as estruturas mais solúveis que constituem a parede celular. Tipicamente são compostas por açúcares ácidos como o ácido galactorónico e açúcares neutros como a ramnose, a galactose e a arabinose (Taiz & Zeiger, 2004).

2.7.2 Substratos Utilizados

Neste trabalho estudaram-se três espécies de plantas distintas, utilizadas com êxito em sistemas agrícolas durante os ciclos de Outono/Inverno, com o intuito de obter dados sobre a produção de biogás por elas alcançada, visto que na literatura pouco ou nada há descrito sobre a potencialidade destas espécies em termos de produção de biogás a partir da sua degradação biológica.

- AVEIA (*Avena* spp.)

Planta anual da família das gramíneas que pode atingir 1,5m de altura, com origem Mediterrânea, não tão antiga como o trigo e a cevada, mas tendo a sua domesticação sido feita em tempos remotos (aproximadamente à 4.000 anos atrás) possivelmente a partir das espécies selvagens *Avena fatua* L. e *Avena sterilis* L. (FAO - Grassland Species).

O género *Avena* encerra cerca de 70 espécies, sendo que poucas destas são utilizadas na agricultura. As espécies *Avena sativa* L. e *Avena byzantina* C. Koch, denominadas normalmente por aveia branca e aveia encarnada, respectivamente, são as principais espécies de aveia utilizadas para forragens ou produção de grão. São espécies hexaplóides (6 pares de cromossomas) e algumas cultivares modernas possuem material genético de ambas as espécies. A espécie *A. strigosa* Schreb. (aveia preta) foi até muito recentemente uma cultura minoritária de solos pobres e climas rigorosos, produzida em regiões da Europa Oriental, sendo que recentemente se tornou muito importante em regiões subtropicais e temperadas como cultura de cobertura de inverno e como forragem para animais. A utilização das espécies de aveia como culturas de cobertura deve-se à sua reduzida susceptibilidade para desenvolver doenças radiculares, em comparação com o trigo e com a cevada, e também devido à sua elevada produção de biomassa, tornando-as numas excelentes controladoras de ervas daninhas (Suttie & Reynolds, 2004).

A aveia está adaptada a uma grande variedade de tipos de solo, sendo a representante da família das gramíneas que melhor se desenvolve em solos ácidos. Grande parte da produção mundial de aveia é realizada em climas frios e húmidos, sendo sensível a temperaturas quentes e secas nas últimas fases de maturação (Suttie & Reynolds, 2004), daí que a sua produção em Portugal tenha melhores resultados no inverno, evitando o calor e seca típicos dos meses de verão. Por outro lado, como os solos de Portugal Continental são na sua maioria ácidos esta gramínea torna-se numa opção com potencial de cultivo na maioria dos solos agrícolas do nosso país.

- TREMOCILHA (*Lupinus luteus* L.)

Trata-se de uma planta anual originária da região Mediterrânea pertencente à família das leguminosas (Faria & Sousa, 1982 & Lança, 1993). Pode atingir alturas entre os 25 e os 80cm, possuindo uma raiz aprumada que pode ultrapassar um metro de profundidade, conferindo-lhe a possibilidade de fazer reciclagem dos nutrientes que porventura tenham

sido arrastados para camadas inferiores do solo. O fruto é uma vagem de cor negra a amarelo-clara que possui geralmente entre 3 a 5 sementes (Faria & Sousa, 1982). Tal como todas as outras leguminosas, a tremocilha forma relações simbióticas com bactérias do género *Rhizobium*, permitindo-lhe fixar azoto atmosférico (N₂) no solo, onde este é um elemento limitante. Porém ao contrário da maior parte das leguminosas forrageiras, a tremocilha está adaptada a solos pobres em nutrientes e de baixo pH, onde só algumas espécies de menor potencial produtivo podem ser cultivadas (Lança, 1993).

No nosso país é cultivada frequentemente e aparece naturalmente em quase todo o território, abaixo dos 800 metros de altitude. As melhores condições para o estabelecimento das culturas de tremocilha são após as primeiras chuvas de Outono, de maneira a que a temperatura do solo seja suficiente para promover a entrada em funcionamento do *Rhizobium lupini*. O crescimento da planta cessa em meados de Março dando-se início ao período reprodutivo com a emergência das primeiras flores, concluindo-se com a maturação que vulgarmente demora todo o mês de Junho. O seu melhor desenvolvimento ocorre a temperaturas da ordem dos 10 - 14°C, exigindo uma certa humidade ambiente (Faria & Sousa, 1982).

A fixação no solo de importantes quantidades de N₂ vai melhorar de uma maneira natural a nutrição do coberto arbóreo e da restante comunidade herbácea, cultivando-se habitualmente tremocilha em vinhas, pomares e antecedendo os cereais, prática que mais recentemente caiu em desuso com a generalização da utilização de adubos (voltando agora a ser utilizada no âmbito da agricultura biológica) (Lança, 1993). A quantidade de N₂ fixado pela associação Leguminosa – *Rhizobium* varia consoante as espécies associadas (Tabela 2.1) e as condições edafoclimáticas. As plantas obtêm o azoto necessário ao seu desenvolvimento a partir da relação simbiótica desenvolvida, deixando resíduos para as culturas seguintes que podem chegar aos 20 – 25 kg de N/ha (FAO, 1984).

Tabela 2.1 Fixação de Azoto por leguminosas de solos ácidos (Lança, 1993).

Cultivo	kg de N₂ Fixado (ha/ano)
Ervilhacas	85
Tremoço e Tremocilha	150 - 169
Trevos	140 - 220

Por outro lado o seu cultivo também pode ser realizado para a alimentação de ruminantes e de outros animais (Lança, 1993), podendo esta ser feita a partir de silagem, feno, palha ou grão. Devido à elevada percentagem de alcalóides presentes tanto na planta como no grão, existe algum cuidado a ter quando se utiliza esta espécie na alimentação animal. O grão de tremocilha quando comparado com o de soja possui teores de proteína e celulose brutas superiores, sendo o nível de gordura bruta substancialmente inferior (Faria & Sousa, 1982). A Tabela 2.2 resume a composição química típica das espécies atrás descritas.

Tabela 2.2 Composição química (% peso da MS) da Aveia e das espécies de *Lupinus* (Liu, 2010).

Espécie	Celulose	Lenhina	Pentoses	Cinzas	Extractivos
Aveia	35,3 – 40,9	18,2 – 18,8	22,8 – 25,8	4,4 – 6,3	9,9 – 14,0
<i>Lupinus</i> spp.	35,0 – 43,3	15,3 – 18,0	16,8 – 18,1	4,4 – 7,2	14,5 – 16,81

- NABO FORRAGEIRO (*Raphanus sativus* var. *oleifera* cv. Pegletta)

O nabo forrageiro (designado normalmente por pegletta) pertence à família Brassicaceae ou Cruciferae, também designada por família da mostarda. Nesta família incluem-se espécies como a couve, os brócolos, a couve-flor, couve-de-bruxelas, o rabanete, a mostarda e muitas outras. Grande parte dos membros desta família produz compostos de glucosinolato como metabolitos secundários. A quebra destes compostos dá origem a produtos voláteis com características tóxicas, responsáveis pelo controlo de nemátodes, doenças e ervas daninhas (Ngouajio & Mutch, 2004), tendo a utilização do nabo forrageiro nos sistemas agrícolas Europeus a finalidade de combater a disseminação no solo de nemátodes da espécie *Heterodera schachtii*, responsáveis por causar problemas nas culturas agrícolas, visto que atacam as raízes das plantas. O nemátode penetra nas raízes do nabo mas a sua taxa de reprodução é muito baixa ou inexistente, assegurando uma reprodução mínima das populações destes parasitas (Gardner & Caswell-Chen, 1994). As culturas que desempenham estas funções são designadas por “armadilhas” e a sua função é o combate biológico de determinados parasitas.

O nabo forrageiro tem a vantagem de crescer rapidamente, produzindo uma grande quantidade de biomassa num curto espaço de tempo, seja ele cultivado na Primavera, no final do Verão ou no Outono. Tal como as outras plantas da família da mostarda, o nabo forrageiro é de fácil digestão, daí que também seja utilizado para alimentação animal. As

raízes que ficam no solo vão ser importantes para a sua descompactação, promovendo a infiltração de água e possivelmente a actividade microbiana do solo. O desenvolvimento rápido de biomassa é também importante para o controlo de ervas daninhas, visto que ao ensombrar o solo dificulta o aparecimento destas, protegendo também o solo contra a erosão provocada pelo vento e pela água (Ngouajio & Mutch, 2004).



Figura 2.3 Substratos agrícolas “*in loco*”. A – Tremocilha; B – Pegletta e C – Aveia.

2.8 DIGESTÃO ANAERÓBIA COM LAMAS DE ETARI

Para além dos substratos agrícolas também foram estudadas duas lamas mistas provenientes de ETARI. A ideia de utilizar as lamas nos ensaios deve-se à eventualidade destas poderem ser utilizadas em co-digestão com os substratos agrícolas e também ao facto de as empresas que as produzem pagarem pela sua recolha, tornando-as desde logo atractivas do ponto de vista económico.

2.8.1 Substratos Utilizados

- LAMAS DE UMA UNIDADE DE PROCESSAMENTO DE PEIXE (LPP)

Estas lamas provêm da ETARI existente na ESIP (antiga IDAL) (Figura 2.4), uma empresa sediada no município de Peniche que se dedica à produção de conservas de produtos da pesca e da aquicultura, em azeite e outros óleos vegetais. A sardinha, o atum e o salmão são as espécies de peixe utilizadas.

Todo o efluente resultante do processo produtivo passa primeiro por um tamisador rotativo para retenção dos sólidos, sendo depois bombeado para um tanque de homogeneização, onde sofre um tratamento físico-químico de coagulação/floculação para a remoção da matéria orgânica particulada (suspensa e coloidal). Desse tanque é transferido para outro tamisador para retenção da lama do tratamento físico-químico. Depois da separação de fases, o efluente é encaminhado para 2 tanques onde ocorre um tratamento

biológico aeróbio, para remoção de matéria orgânica dissolvida que subsista no efluente. Finalmente, todo o efluente passa por um flotador e as lamas biológicas resultantes são misturadas com as lamas físico-químicas, sendo essa lama mista a utilizada no ensaio (LPP).

- LAMAS DE UMA UNIDADE DE PROCESSAMENTO DE LEGUMES (LPL)

Estas lamas são provenientes da ETARI da Bonduelle (Figura 2.4), empresa de 1ª transformação de legumes sediada na zona industrial de Santarém. Devido ao carácter sazonal da produção agrícola de legumes, a ETARI da empresa trabalha normalmente 8 meses por ano (Maio - Dezembro), podendo-se alterar esse período consoante o estado de desenvolvimento/maturação das culturas. Os legumes processados nesta unidade fabril são unicamente ervilhas, pimentos, brócolos, courgettes e beringelas.

O efluente oriundo do processo fabril é descarregado num tanque de homogeneização, onde é adicionada soda cáustica para correcção do pH. De seguida o efluente é conduzido para os reactores biológicos aeróbios, onde se adiciona um produto para impedir a formação de espuma. Após o tratamento biológico aeróbio o efluente passa para um decantador, onde é adicionado um coagulante para facilitar a sedimentação das lamas biológicas. A parte líquida sai como efluente tratado e as lamas biológicas decantadas são misturadas com um floculante e centrifugadas, dando origem às lamas finais utilizadas no ensaio (LPL).

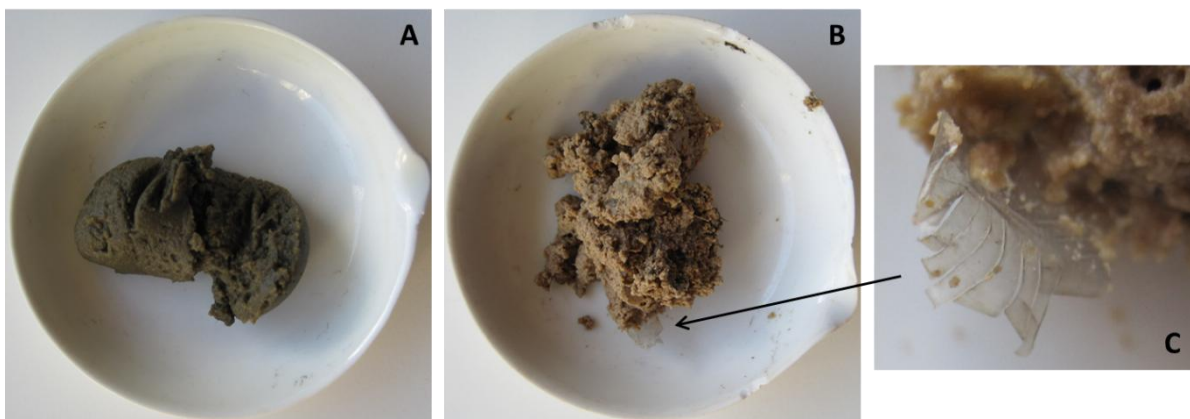


Figura 2.4 Lamas utilizadas no ensaio. A – LPL, B – LPP e C – pormenor de uma escama.

2.9 INÓCULO UTILIZADO

Neste trabalho utilizou-se como inóculo uma lama oriunda do digestor anaeróbio existente na ETAR de Chelas (Figura 2.5), que opera à temperatura de 35°C, a mesma que se

utilizou nos ensaios, daí que a escolha tenha recaído nesta lama devido à “prática” que as comunidades bacterianas existentes possuem para funcionar a essa temperatura.

A ETAR de Chelas serve, total ou parcialmente, 18 das freguesias da cidade de Lisboa, estando dimensionada para recolher e tratar 52.500 m³/dia de águas residuais urbanas, o que corresponde a cerca de 211.000 habitantes. Iniciou o seu funcionamento apenas com tratamento primário, seguido de desinfecção com cloro, em Dezembro de 1989. Em Março de 2001, a estação inaugurou uma linha de tratamento bastante diferente e completa, passando-se a dispor de um tratamento terciário de efluentes.

As lamas produzidas durante o processo são enviadas para um digestor anaeróbio, correspondendo à última fase de tratamento, visto que antes de poderem ser enviadas para valorização agrícola têm que ser estabilizadas. O biogás produzido no processo de digestão anaeróbia é queimado em motores de co-geração, produzindo electricidade para utilização nas instalações. Actualmente a gestão da ETAR é realizada pela Simtejo – Saneamento Integrado dos Municípios do Tejo e Trancão, empresa do Grupo Águas de Portugal.



Figura 2.5 A - panorâmica da ETAR de Chelas; B - lama do digestor anaeróbio.

Para obter bons resultados nos ensaios de biodegradação é necessário utilizar um inóculo com uma boa concentração em bactérias activas, de maneira a que não ocorra limitação da degradação da matéria orgânica. O parâmetro que remete para a actividade das lamas utilizadas é a quantidade de sólidos voláteis em suspensão (SSV), dando-nos uma ideia da biomassa activa existente no inóculo. Field *et al.* (1988) sugerem que se utilize um valor de 5g SSV/l quando a actividade das lamas for inferior a 0,2g CQO/g SSV.d-1, podendo no caso de actividades superiores utilizarem-se valores inferiores, até um mínimo de 1,5g CQO/g SSV.d-1.

2.10 ENSAIOS REALIZADOS

2.10.1 Testes de Actividade Metanogénica

Antes de se proceder ao arranque de um sistema de digestão anaeróbia convém quantificar a actividade metanogénica das bactérias acetofílicas presentes no inóculo que se vai utilizar, permitindo definir a sua aptidão e a carga orgânica teórica que poderá ser aplicada ao reactor no início, evitando a ocorrência de fenómenos de inibição. As bactérias metanogénicas, anaérobias estritas, são responsáveis pela última fase do processo metabólico de degradação anaeróbia, sendo divididas em 2 grupos (acetofílicas e hidrogenofílicas) de acordo com os substratos utilizados para produzir metano. O grupo das acetofílicas metanogéneas é responsável pela conversão do acetato a CH_4 e CO_2 . Os microrganismos deste grupo possuem uma velocidade de duplicação baixa, constituindo a etapa mais lenta do processo de degradação (Coates *et al.*, 1996).

No caso do arranque de um digestor à escala real, onde se pretende minimizar o volume a colocar no reactor e reduzir a duração do arranque, os testes de actividade dão-nos indicações que nos permitem tomar decisões sobre o melhor inóculo a utilizar, quando existe um leque de opções disponíveis (lamas de digestores locais em funcionamento).

2.10.2 Ensaio de Biodegradação

Os ensaios realizados para apurar a biodegradabilidade de um determinado substrato orgânico em condições anaeróbias e o seu potencial de produção de biogás, são realizados habitualmente em descontínuo, sendo vulgarmente denominados de batch. Estes testes indicam a fracção de sólidos ou de CQO que é convertida em biogás e a que permanece no efluente após a realização dos ensaios. Normalmente a matéria orgânica que fica no efluente digerido é constituída por compostos dificilmente biodegradáveis e por ácidos gordos voláteis (AGV) não utilizados pelas bactérias metanogénicas. A matéria convertida pelo processo anaeróbio dá origem ao biogás produzido ou é gasta na síntese de massa celular.

O ensaio foi montado em triplicado para garantir resultados mais consistentes e para minimizar eventuais problemas que pudessem ocorrer ao longo do período de digestão, utilizando-se cada substrato em separado e um ensaio em branco, servindo este último para descontar no final o biogás produzido a partir da matéria orgânica existente no inóculo.

3 METODOLOGIA

3.1 RECOLHA DAS AMOSTRAS

A ida ao campo para a recolha das amostras dos substratos agrícolas foi o passo inicial de todo este processo, tendo sido realizada no dia 21 de Abril de 2010. Em cada uma das searas foram retiradas duas amostras de 4m² (Figura 3.1), para se calcular os rendimentos de biomassa verde produzida por hectare. As amostras foram colocadas em sacos de plástico pretos para evitar o contacto da luz e os sacos foram enrolados em película aderente para que tivessem o mínimo de contacto com o ar. Estas condições foram criadas durante 2 meses, simulando os requisitos da ensilagem (Figura 3.1).

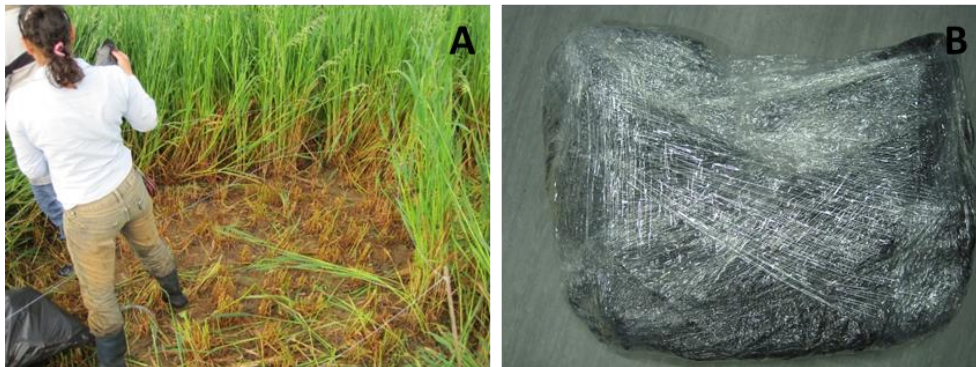


Figura 3.1 A - Recolha das amostras e B - ensilagem dos substratos agrícolas.

As lamas não foram recolhidas directamente nas ETARI das empresas, tendo sido recolhidas no operador certificado antes da sua armazenagem e posterior valorização agrícola.

O inóculo utilizado nos ensaios foi recolhido directamente do digestor anaeróbio existente na ETAR de Chelas, tendo sido a sua recolha feita em dois garrafões de plástico de 5 litros de capacidade, sendo mantidos em estufa a 35°C.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E INÓCULO

3.2.1 Produtividade e custos dos substratos agrícolas

Os substratos utilizados foram recolhidos no campo, retirando-se as amostras de cada um deles de dois locais distintos das searas e numa área de 4m² (2m x 2m), perfazendo

um total de 8m² por substrato. Essa biomassa recolhida foi pesada para se obterem dados sobre as produções por hectare, em termos de matéria fresca.

Os custos associados ao estabelecimento de cada cultura, ao processo de ensilagem e ao transporte foram fornecidos pela LAGOALVA, empresa ligada à vários anos ao sector agrícola. O custo do transporte fornecido foi determinado tendo em conta que as culturas se encontravam num raio de 20km de uma eventual central.

3.2.2 Determinação dos Parâmetros Analíticos

Antes de se iniciarem os ensaios é necessário analisar tanto os substratos como o inóculo, determinando-se alguns parâmetros importantes para se definirem correctamente as concentrações a utilizar no arranque dos ensaios. A determinação destes parâmetros é baseada nos métodos descritos na 14ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1998).

Essas determinações foram feitas numa primeira fase para caracterizar o inóculo e os substratos utilizados, sendo depois realizadas também às misturas de entrada e de saída dos reactores nos testes de biodegradação. Os substratos agrícolas foram fraccionados até dimensões de aproximadamente 1cm (Figura 3.2), semelhantes às dimensões que as máquinas de corte para silagem aplicam à biomassa, sendo as análises realizadas com a biomassa já nessas condições.



Figura 3.2 Substratos agrícolas após fraccionamento e material de corte utilizado. A – tremocilha, B – pegletta, C – aveia e D – facas de aço inoxidável.

Os parâmetros determinados foram: pH, Potencial Redox, CQO, ST, SV, SST, SSV, AGV e o N_{Kjeldahl} .

Tabela 3.1 Métodos e equipamentos utilizados para a determinação dos vários parâmetros utilizados para caracterizar os substratos e o inóculo.

PARÂMETRO	MÉTODO UTILIZADO	EQUIPAMENTOS
pH	Electrometria	Potenciómetro (Mettler Toledo 1140).
Potencial redox	Electrometria	Potenciómetro (Mettler Toledo 1140).
ST, SV, SST e SSV	<i>Standard Methods</i>	Estufa (Heraeus T-5028) e Mufla (Heraeus MR-170E).
CQO	<i>Standard Methods</i>	Placa de aquecimento (Selecta Bloc Digest 20).
AGV	Cromatografia em fase gasosa	Cromatógrafo Gasoso (Hewlett Packard 5890), detector de ionização de chama (FID), Coluna de enchimento 4% Carbowax 20M, 1% Ácido Trimésico e 80/120 Carbopack BDA 2m x 1/8 polegadas. <u>Condições</u> - Temperatura da coluna: 170°C; Temperatura do injektor: 175°C; Temperatura do detector: 250°C.
N_{Total}	Método Kjeldhal	Digestor (Selecta Bloc Digest 20); Destilador (Selecta).

O pH dos substratos foi medido misturando-os com água destilada (pH 7), ou seja, colocando-os numa solução aquosa de pH neutro para observar eventuais alterações. A medição do Potencial Redox foi realizado de seguida, à mesma mistura utilizada para medição do pH.

3.3 TESTES DE ACTIVIDADE METANOGENICA

Na realização deste estudo foi utilizado equipamento da empresa Alemã WTW (OxiTop® Control System) (Figura 3.3), baseado num sistema de transdução de pressão, dotado de cápsulas com sensores de pressão equipadas com memória RAM, que lêem e armazenam o aumento de pressão a intervalos pré-definidos. Esta informação é transferida

para um leitor óptico de infravermelhos, permitindo seguir em detalhe a evolução da produção de gás.

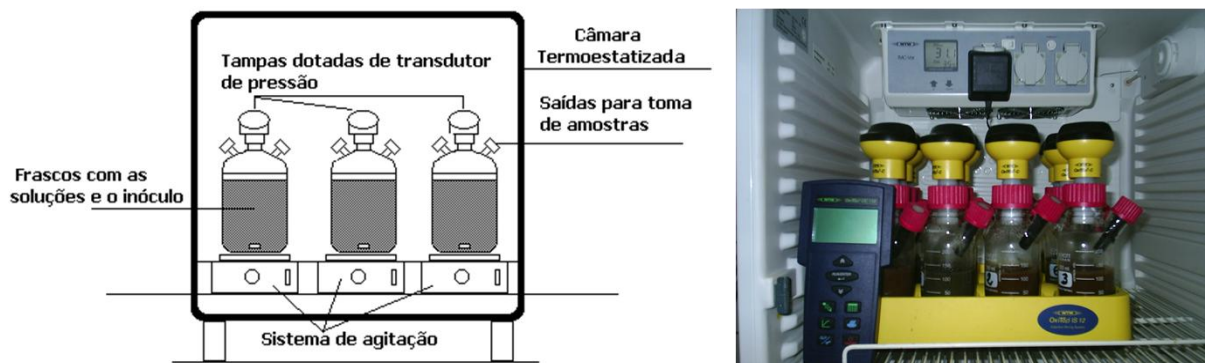


Figura 3.3 Esquema e fotografia do sistema utilizado nos testes de actividade.

Ao inóculo que se pretende estudar é adicionada uma fonte de carbono para activar o metabolismo bacteriano, utilizando-se normalmente como substratos para as bactérias acetofílicas metanogéneas diferentes concentrações de ácido acético, sob a forma de acetato de sódio (CH_3COONa). A degradação anaeróbia desse substrato promove a formação de CO_2 e de CH_4 , resultando num aumento de pressão dentro do frasco, que é registado continuamente nas cápsulas do sistema OxiTop® Control durante todo o ensaio. Quando a comunidade bacteriana entra na fase de equilíbrio (*plateau*) a pressão vai estabilizar, indicação de que o ensaio se pode dar como terminado.

A actividade anaeróbia, expressa em $\text{gCQO}_{(\text{CH}_4)}/\text{g SSV.d}$, é determinada com base na taxa máxima de produção de biogás, correspondente ao ponto de declive máximo da curva do biogás em função do tempo. Essa razão expressa em hPa^2 por hora será posteriormente convertida a litros de biogás produzidos por hora, através da Lei dos Gases Perfeitos (Di Berardino, 2001).

Neste ensaio utilizaram-se 3 concentrações de acetato (0.75, 1 e 1.5 g/l) e um ensaio em branco, sendo todos eles realizados em triplicado, perfazendo um total de 12 reactores. O volume de cada frasco/reactor foi medido rigorosamente através do seu enchimento com água e verificação do peso desta. De seguida, o inóculo previamente diluído para uma concentração de 5g/l SSV foi introduzido nos frascos num volume de 100ml. Purgaram-se os frascos borbulhando uma corrente de azoto no seu interior, sendo estes deixados na estufa a 35°C e com agitação durante 24h, para aclimatização e consumo de ácidos voláteis

² hPa – hectopascal (1hPa = 100Pa)

eventualmente existentes na amostra. Esta operação permite reduzir ou eliminar a fase de adaptação (lag-phase) e assegura que a produção de gás se deva exclusivamente aos ácidos adicionados durante os ensaios.

No dia seguinte adicionou-se o acetato nas concentrações previstas e retirou-se uma amostra para análise dos AGV, sendo estas operações realizadas em atmosfera de azoto para evitar ao máximo o contacto do O₂ com a comunidade metanogénica. Para finalizar colocaram-se os frascos na estufa a 35°C, com agitação magnética e por um período de 3 dias, realizando-se a medição do biogás através do transdutor de pressão do sistema OxiTop® Control a cada 12 minutos. Terminados os 3 dias, retiraram-se os dados para o computador e recolheu-se nova amostra dos reactores para análise dos AGV.

3.4 ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO

Depois de devidamente caracterizados os substratos e o inóculo, bem como a actividade metanogénica deste último, foram iniciados os ensaios de biodegradabilidade. Foram montadas 3 bancadas (Figura 3.4 e Figura 3.5) sendo cada uma delas constituída por 6 reactores (5 substratos + branco) de 1L colocados num banho termostaticado a 35°C, sendo a agitação destes realizada manualmente.

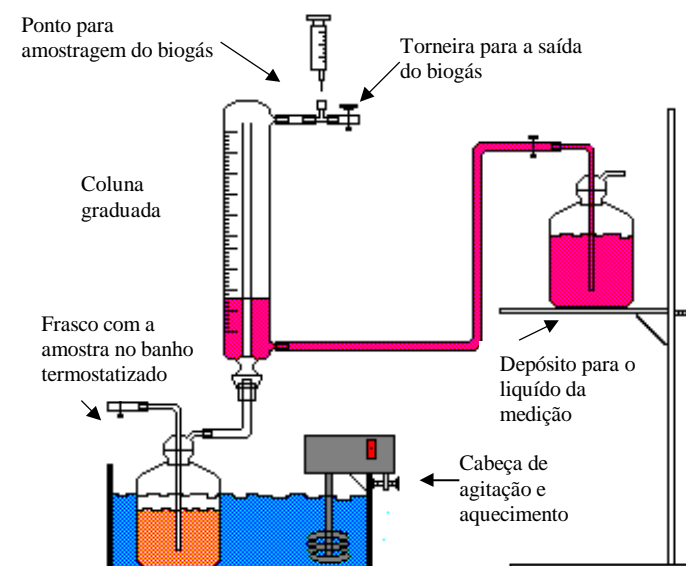


Figura 3.4 Esquema de montagem dos ensaios de biodegradabilidade.



Figura 3.5 Bancadas montadas para o ensaio de biodegradabilidade.

Tal como descrito anteriormente os ensaios foram feitos em triplicado daí que foram operados 18 reactores, todos eles com 480ml de inóculo, ficando com uma concentração à volta dos 12 g $SSV_{Bact.}/l$, um pouco superior aquela definida por Field *et al.* (1988), visto que a actividade apresentada pelo inóculo também não era muito alta.

Dos substratos foram utilizados 50g em todos os casos, menos com a LPP que devido ao seu elevado teor em matéria orgânica foram utilizados apenas 10g. O volume foi aferido até aos 700ml adicionando água destilada, fazendo com que teoricamente a contribuição de SV por parte das lamas fosse de cerca de 5g/l e os substratos agrícolas cerca de 10g/l. No caso dos ensaios em branco, apenas se utilizou inóculo

Depois da mistura feita o pH tem que ser ajustado para valores na casa dos 7 – 7.5, operação realizada através da adição de NaOH 10M até a solução chegar ao intervalo de valores pretendido. Feita a solução final, retiram-se 50ml para a caracterização dos parâmetros acima descritos, realizada para o substrato e inóculo em separado, ficando assim o reactor com 650ml de volume líquido. O último passo antes de iniciar o processo digestivo prende-se com a criação de condições anaeróbias no interior dos reactores, através da purga dos frascos com corrente de azoto durante aproximadamente 5 minutos, sendo encerrados rapidamente e colocados no banho termostático no final desse período.

As medições do biogás produzido ao longo dos 51 dias em que decorreu o ensaio foram efectuadas através de colunas graduadas, contendo uma solução salina para minimizar a dissolução do biogás. As colunas estão ligadas a cada um dos reactores e a um frasco de nível através de um tubo de plástico. O frasco de nível serve para acerta a coluna,

mantendo os dois à mesma altura, sendo a medição do biogás produzido feita através do volume deslocado na coluna, proporcional ao volume produzido de biogás.

O volume de biogás produzido foi medido numa primeira fase mais produtiva duas vezes ao dia, para evitar que as colunas ficassem cheias de gás e o líquido baixasse do nível mínimo. Na recta final do ensaio o biogás foi medido apenas uma vez por dia, visto que as produções já eram muito reduzidas.

3.4.1 Caracterização do biogás

A caracterização do biogás foi feita por cromatografia gasosa, quantificando-se os gases existentes nas amostras. Foi utilizado um cromatógrafo Varian-3800 com detecção por condutividade térmica e coluna Porapak S, 3m x $\frac{1}{8}$ polegadas. As condições de ensaio utilizadas foram as seguintes: temperatura da coluna - 50°C, temperatura do injectador - 60°C e temperatura do detector - 150°C.

Os gases detectados na cromatografia são o oxigénio (O₂), o dióxido de carbono (CO₂) e o metano (CH₄). O teor em CH₄ do biogás produzido nos reactores foi analisado uma vez por semana durante o decorrer da experiência, sendo as amostras do biogás recolhidas directamente das colunas graduadas utilizadas para as medições do biogás produzido, a partir da saída existente na parte superior (Figura 3.4). A recolha foi feita através de uma seringa que também serviu para injectar a amostra no cromatógrafo, realizando-se a injeção logo após a recolha da amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS E INÓCULO

4.1.1 Produtividade e custos dos substratos agrícolas

Relacionando os dados dos custos de produção, ensilagem e transporte fornecidos pela LAGOALVA com os dados das produtividades de biomassa, obtêm-se resultados sobre os custos de cada tonelada de biomassa à entrada de uma potencial central. A Tabela 4.1 faz um resumo dos dados obtidos e dos resultados:

Tabela 4.1 Custos operacionais e dados produtivos.

	Tremocilha	Pegletta	Aveia
Custo de preparação da terra (€/ha)	93	-	40
Custo de adubação (€/ha)	60	-	0
Custo do semeador (€/ha)	40	-	65
Densidade de semente (kg/ha)	100	-	50
Custo da semente (€/kg)	1	-	1,25
Custo total da semente (€/ha)	100	-	62,5
Custo de ensilagem (€/t)	3	3	3
Custo de ensilagem (€/ha)	206	143	184
Total dos custos de produção (ha)	499	143	351
Peso amostra (kg em 8m ²)	55	38	49
Peso por hectare (t/ha)	69	46	61
Custo por tonelada (€/t)	7	3	6
Custo transporte (€/t)	5	5	5
CUSTO TOTAL (€/t)	12	8	11

Os resultados obtidos em relação às quantidades de biomassa produzida por hectare para as culturas de aveia e tremocilha pareceram de início bastante elevados, mas vieram a confirmam-se com os valores obtidos quando as searas foram cortadas. Na literatura há uma ficha técnica da Direcção Regional de Agricultura de Entre-Douro e Minho (DREDM) que fala

em valores entre 40-60 toneladas de matéria verde produzida pela cultura de aveia, logo os valores obtidos não andam longe, terão sido superiores certamente devido às chuvas abundantes do inverno passado. Da tremocilha não se encontram resultados sobre a média das suas produções em termos de matéria verde, visto que não existe actualmente um mercado para esse produto, estando a pegletta em situação idêntica. Os bons resultados obtidos na produção da tremocilha foram certamente bastante influenciados pela adubação realizada, situação que não ocorreu nas outras culturas ensaiadas. Na Tabela 4.1 a pegletta apresenta apenas custos operacionais no processo de ensilagem e transporte, porque é cultivada como “arma” de combate biológico contra o nemátode e normalmente a sua biomassa não é aproveitada, daí que a sua utilização apenas tenha custos no ensilamento e no transporte. Pode ser considerado um resíduo resultante da luta biológica.

4.1.2 Determinação dos parâmetros analíticos

As primeiras análises físico-químicas foram efectuadas a cada um dos substratos em separado, para se determinarem as características de cada um deles.

Tabela 4.2 Características determinadas individualmente.

	Inóculo	LPP	LPL	Pegletta	Tremocilha	Aveia
pH	7,56	5,14	7,47	7,64	5,17	5,34
Redox (mV)	-150	-194	-220	-174	-134	-183
ST (g/kg)	22	346	91	147	187	149
SV (g/kg)	16	324	71	128	147	135
SST (g/l)	22	164	86	-	-	-
SSV (g/l)	17	176	92	-	-	-
CQO_{Total} (mgO₂/l)	14228	484375	84821	-	-	-
N-Total (g/l)	1,05	1,5	5,8	-	-	-
AGV_{Totais} (mg/l)	47	-	-	-	-	-

Analisando a Tabela 4.2 pode constatar-se a falta de resultados nalguns parâmetros analisados. Os SST e os SSV são parâmetros que não se aplicam a substratos sólidos, daí a falta de resultados nas análises aos substratos agrícolas. A CQO e o N-Total também não

foram determinados nos substratos agrícolas, devido à necessidade de utilização de quantidades reduzidas, situação que não permitia utilizar uma amostra representativa dos vários órgãos das plantas, caracterizados por composições químicas distintas. A determinação dos SV dá uma ideia da quantidade de matéria orgânica presente na amostra, colmatando a falta na determinação da CQO. No caso das lamas conseguiram-se fazer as determinações desses parâmetros devido à sua estrutura semi-sólida, conferindo-lhes a possibilidade de serem diluídas.

Analisando os valores do pH, nota-se que no caso da pegletta este se encontra ligeiramente acima da neutralidade, mas no caso da tremocilha e da aveia houve uma acidificação razoável. Como se encontravam armazenadas em condições de ensilagem e devido às fermentações lácticas que ocorrem durante esse processo (Braun *et al.*, 2009 & Pakarinen *et al.*, 2008) é possível que o pH da solução tenha descido pela presença de ácido láctico na solução. O pH do inóculo era de esperar que andasse entre 7 – 7.5, visto que provinha de um digestor a funcionar plenamente.

Os substratos agrícolas possuem teores de matéria sólida (ST) entre os 15 e os 20%, sendo grande parte desta percentagem referente a matéria orgânica (SV). No caso das lamas existem duas situações contrastantes, a LPP tem teores de sólidos na ordem dos 35% enquanto no caso da LPL esse valor não chega aos 10%. A concentração baixa de ST no caso da LPL pode ser devida à composição dos tecidos dos legumes que lhe deram origem, tipicamente constituídos por uma grande fracção de água. A presença de valores baixos de ST e SV no inóculo é considerada normal, visto que à saída do digestor já está muita matéria orgânica degradada. Como grande parte desses sólidos estão em suspensão (SST e SSV), podem ser indicadores de uma boa comunidade bacteriana, situação ideal num efluente que se pretende utilizar como inóculo. Num cenário pior são indicadores de matéria inerte suspensa.

As concentrações de matéria orgânica expressas pela CQO vão de encontro aos resultados obtidos na determinação dos ST e SV, com as LPP a mostrar que pode ser um substrato bastante atraente, no caso da matéria orgânica que possui ser facilmente biodegradada.

A determinação do N-Total dá-nos uma ideia do teor proteico existente nas amostras, sendo o valor da LPL bem mais elevado do que os restantes. Como a lama mista

foi recolhida na altura do ano em que a fábrica processa courgettes, beringela e na sua grande maioria ervilha e sendo esta uma espécie de leguminosa, portanto com capacidade de fixar azoto atmosférico, é normal que este seja um vegetal rico em compostos azotados, com valores de proteína bruta entre 190 e 281 kg/ton (Graham & Aman, 1987 & Zdunczyk *et al.*, 1997), enquanto por exemplo a courgette tem apenas 14 kg/ton (Rouphael & Colla, 2005).

4.2 TESTES DE ACTIVIDADE METANOGENICA

De todos os 12 reactores utilizados no teste apenas 2 deles se comportaram como era esperado (Figura 4.1), correspondendo às concentrações de 0.75 e 1 g/l (azul e laranja respectivamente). Os outros tiveram oscilações na pressão, certamente devido a fugas.

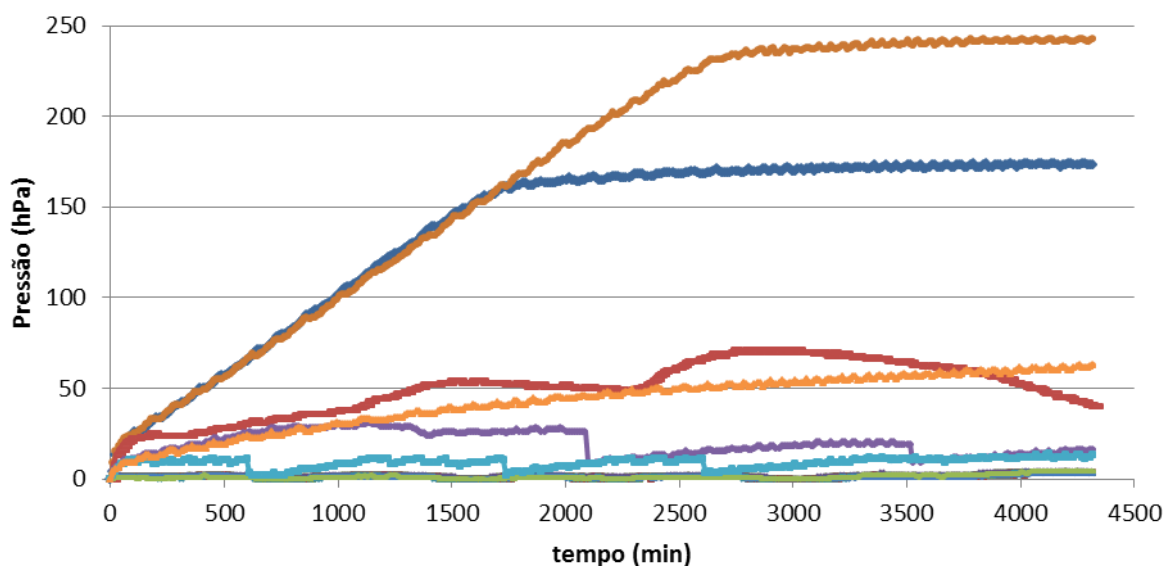


Figura 4.1 Evolução da pressão nos reactores utilizados nos testes metanogénicos.

Como resultado utilizaram-se apenas os dados referentes a esses dois reactores para a determinação da actividade metanogénica. O passo seguinte foi transformar os dados obtidos do aumento de pressão (hPa) em função do tempo (minutos), para produção de biogás (ml) em função do tempo, utilizando a equação dos gases perfeitos: $PV = nRT$

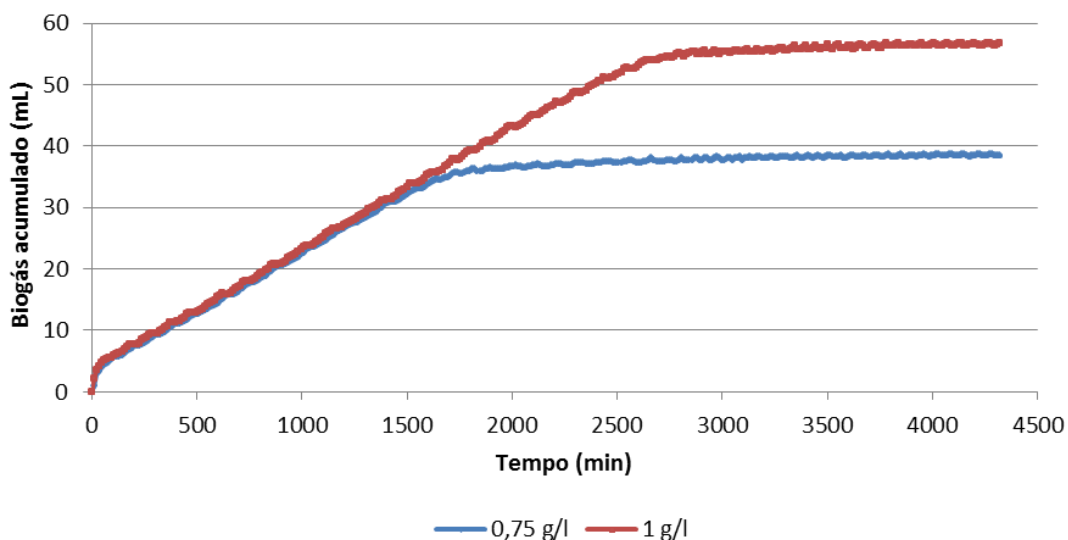


Figura 4.2 Evolução do biogás acumulado nos reatores.

Da análise da Figura 4.2 pode-se observar uma significativa actividade metanogénica, dando origem ao consumo do substrato em menos de 2000 minutos (+/- 30h), no caso do reactor com menor concentração de acetato. As actividades iniciais são muito similares durante os primeiros tempos de reacção, observando-se a sobreposição dos gráficos até o substrato do ensaio com menor concentração de ácido acético começar a acabar.

O cálculo das actividades metanogénicas foi realizado com base no modelo de Monod, resultando:

$$\text{Actv. Metanogénica} = \frac{V_{\text{CH}_4} \times C_0}{f}$$

Sendo V_{CH_4} volume de metano produzido por dia, C_0 a concentração do inóculo (5 g SSV/l) e f o factor de conversão. O V_{CH_4} é calculado através da multiplicação do declive máximo da recta do gráfico que relaciona a produção de biogás em função do tempo, pela percentagem de metano (65%) e por 1440 (minutos num dia). O factor f vem tabelado em Field *et. al* (1988) e representa o valor de CQO, em gramas por ml, à temperatura de trabalho (35°C).

Tabela 4.3 Valores da actividade metanogénica acetoclástica do inóculo.

Concentração de substrato (g.l ⁻¹ acetato)	Actividade Metanogénica (gCQO _(CH4) ·g ⁻¹ SSV.d ⁻¹)
0,75	0,091
1,0	0,092

Apesar das concentrações distintas de acetato os valores das actividades são quase idênticos (Tabela 4.3), visto que as populações bacterianas se desenvolveram à mesma velocidade enquanto tiveram substrato. Estes resultados estão de acordo com os dados da bibliografia, na qual é referida que a actividade metanogénica de uma lama de ETAR varia de 0,020 a 0,200 gCQO_{CH4}/g SSV.d⁻¹ para valores entre 15 – 40 g SSV/l (Field *et al.*, 1988). Tendo o inóculo utilizado uma actividade metanogénica intermédia, significa que dos 17g SSV/l metade é referente a material inerte e não a biomassa bacteriana.

4.3 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

Antes do arranque dos ensaios foram retirados 50ml de cada reactor para análise de alguns parâmetros, de forma a caracterizar o estado inicial dos reactores (Tabela 4.4). No final do ensaio também se retiraram amostras para a caracterização do efluente resultante do processo digestivo (Tabela 4.5).

Tabela 4.4 Características dos substratos no início dos ensaios de biodegradabilidade.

	Inóculo	LPP	LPL	Pegletta	Tremocilha	Aveia
pH	7,82	7,51	7,45	7,45	7,24	7,43
Redox (mV)	-136	-101	-148	-111	-106	-130
ST (g/kg)	13	17	18	15	15	14
SV (g/kg)	9	13	13	11	10	10
SST (g/l)	13	16	18	13	14	13
SSV (g/l)	10	13	14	10	11	11
CQO_{Total} (mgO₂/l)	11863	19738	16863	15175	12550	11613
CQO_{Solúvel} (mgO₂/l)	449	1185	305	635	255	410
N-Total (g/l)	1,05	1,11	1,36	1,14	1,09	1,05
AGV_{Totais} (mg/l)	53	98	62	48	46	52

Tabela 4.5 Características dos substratos no final dos ensaios de biodegradabilidade.

	Inóculo	LPP	LPL	Pegletta	Tremocilha	Aveia
pH	7,06	7,02	7,24	6,92	6,97	6,74
Redox (mV)	-163	-150	-150	-153	-270	-193
ST (g/kg)	11	12	15	22	18	19
SV (g/kg)	7	8	10	17	12	14
SST (g/l)	11	12	15	14	17	13
SSV (g/l)	7	8	10	10	10	9
CQO_{Total} (mgO₂/l)	11468	11621	15673	13073	14526	12271
CQO_{Solúvel} (mgO₂/l)	135	248	158	383	518	338
N-Total (g/l)	1,07	1,11	1,47	1,23	1,20	1,07
AGV_{Totais}(mg/l)	31	29	26	23	23	20

Observando o pH final pode concluir-se que não houve acidificação do meio, portanto a digestão ocorreu de forma equilibrada. Os ácidos que se formaram ao longo do processo foram sendo devidamente degradados pela comunidade metanogénica acetofílica, caracterizada por microrganismos com uma velocidade de duplicação baixa, constituindo a etapa mais lenta do processo de degradação (Coates *et al.*, 1996).

Tabela 4.6 Eficiências de remoção (%).

	Inóculo	LPP	LPL	Pegletta	Tremocilha	Aveia
ST (g/kg)	15	31	15	-	-	-
SV (g/kg)	21	39	21	-	-	-
SST (g/l)	18	29	13	-	-	2
SSV (g/l)	29	40	24	6	1	13
CQO_{Total} (mgO₂/l)	3	41	7	14	-	-
CQO_{Solúvel} (mgO₂/l)	70	79	48	40	-	18
N-Total (g/l)	-	0	-	-	-	-
AGV_{Totais}(mg/l)	42	70	58	53	49	61

Em circunstâncias normais o teor em sólidos e a CQO_{Total} deveriam diminuir, situação que não se verifica em alguns casos, como se pode observar na Tabela 4.6. Esta situação ocorre apenas quando os substratos são culturas agrícolas, sendo a razão explicada pelos problemas de amostragem provocados pela existência de muita matéria sólida.

A $CQO_{Solúvel}$, que não oferece problemas de amostragem, diminui em todos os casos como era de esperar, salvo no caso da tremocilha, situação que poderá ter ocorrido devido a um erro.

Em condições normais a quantidade de N no final do processo digestivo não se altera muito em relação à situação inicial, visto que não vai haver degradação mas sim uma alteração, passando este a estar presente sob a forma de NH_3 . Nos casos em que ocorrem perdas, estas devem-se normalmente à libertação de N sob a forma de N_2 , situação geralmente com efeitos pouco significativos. De qualquer forma neste caso também houve um aumento em relação à concentração inicial de N-Total, não só nos substratos agrícolas como também na LPP e no inóculo.

Os AGV foram reduzidos na maioria das situações em mais de 50%, provando mais uma vez que o inóculo estava equilibrado, possuindo uma população metanogénica activa.

A amostragem pode ser tida em conta como o grande responsável pela obtenção dos resultados inconsistentes referidos para os substratos sólidos, mas estes também podem ser explicados pelo aumento do estado de degradação dos substratos no final dos ensaios, fazendo com que haja uma maior quantidade de matéria solubilizada no meio, em comparação com o estado inicial em que a estrutura sólida era bastante mais rígida.

Normalmente essa matéria orgânica que fica no efluente digerido é constituída por compostos dificilmente biodegradáveis e por ácidos gordos voláteis (AGV) não utilizados pelas bactérias metanogénicas.

Durante os 51 dias em que decorreu o ensaio, o volume de biogás produzido teve o seu pico nos primeiros 15 dias (Figura 4.3).

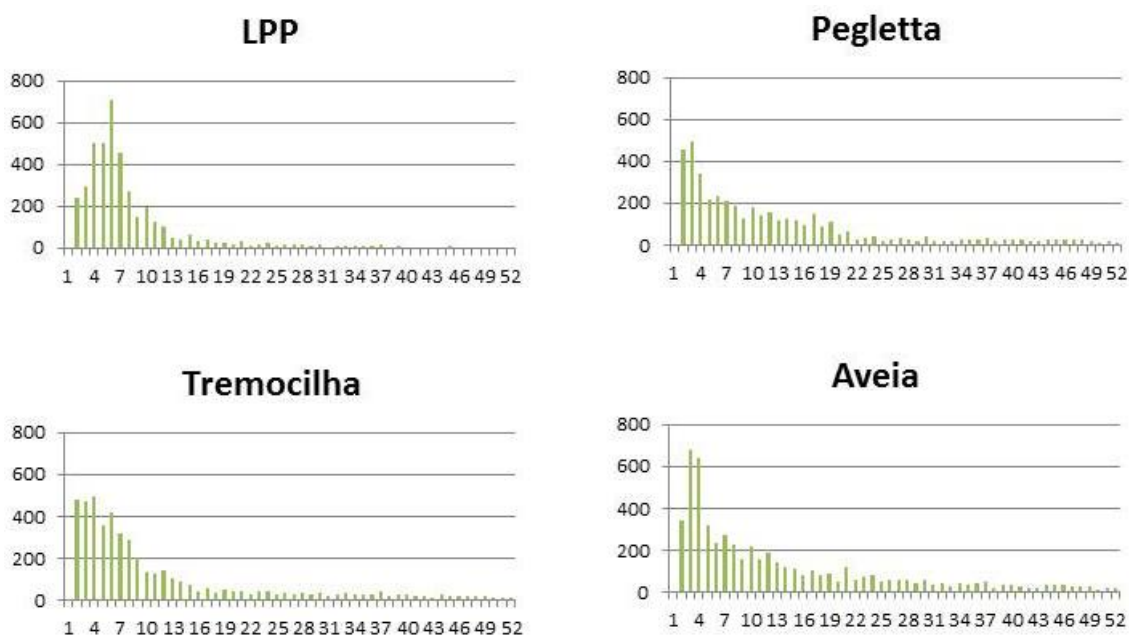


Figura 4.3 Produções diárias de biogás (ml) de alguns substratos.

A Tabela 4.7 ilustra a percentagem de biogás produzida ao 10^o, 15^o, 20^o e 25^o dia, concluindo-se que passados 10 dias já mais de metade do biogás tinha sido produzida em todos os substratos estudados. Ao 25^o dia, metade do tempo de ensaio, já mais de 80% do biogás tinha sido produzido.

Tabela 4.7 Percentagem de biogás produzida.

Dia	Inóculo	LPP	LPL	Pegletta	Tremocilha	Aveia
10 ^o	43	81	61	64	63	59
15 ^o	58	88	72	74	76	70
20 ^o	68	92	78	79	85	78
25 ^o	76	94	83	83	88	84

A produção acumulada de biogás chegou no final do ensaio a valores perto dos 6 litros, no caso da aveia e da tremocilha, os dois substratos que melhores resultados obtiveram (Figura 4.4).

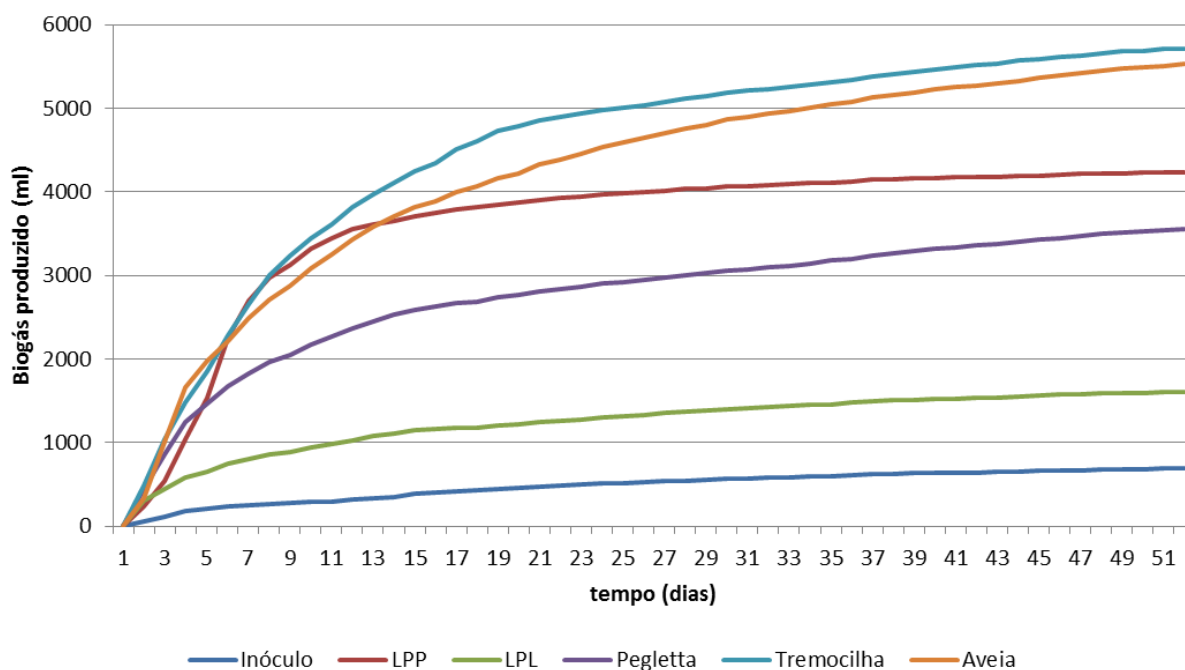


Figura 4.4 Volume de biogás produzido durante o ensaio.

A Figura 4.4 revela a evolução do volume acumulado de biogás obtido ao longo dos ensaios, sendo bastante regular em todos os reactores, tendo em atenção o tipo de substrato estudado. Observando as curvas nota-se uma primeira fase onde ocorreu uma evolução elevada e crescente, correspondente a uma fase inicial do crescimento bacteriano logarítmico. No caso da LPL esse crescimento é menos pronunciado do que o esperado inicialmente, revelando desde cedo a sua fraca potencialidade. A boa qualidade do inóculo utilizado é revelada pela ausência da fase de adaptação bacteriológica ao meio nutritivo (*lag fase*), iniciando-se prontamente a produção de biogás.

A produção de biogás atingiu um patamar máximo passados 15 dias, altura em que a maior parte do substrato disponível tinha sido degradada (Tabela 4.7 e Figura 4.4). Prolongou-se depois a experiência até cerca de 51 dias para observar a eventual degradação de compostos com hidrólise e acidificação mais lenta (gorduras ou compostos com fibras etc.), havendo uma redução da produção mas que mesmo assim acabou por ser significativa. No caso da LPP houve uma maior estagnação da produção a partir do 15º dia, devido provavelmente à menor carga orgânica utilizada para este substrato.

4.3.1 Caracterização do biogás

O teor em metano (CH_4) do biogás produzido nos reactores foi analisado semanalmente durante o decorrer da experiência, estando os resultados descrito na Figura 4.5.

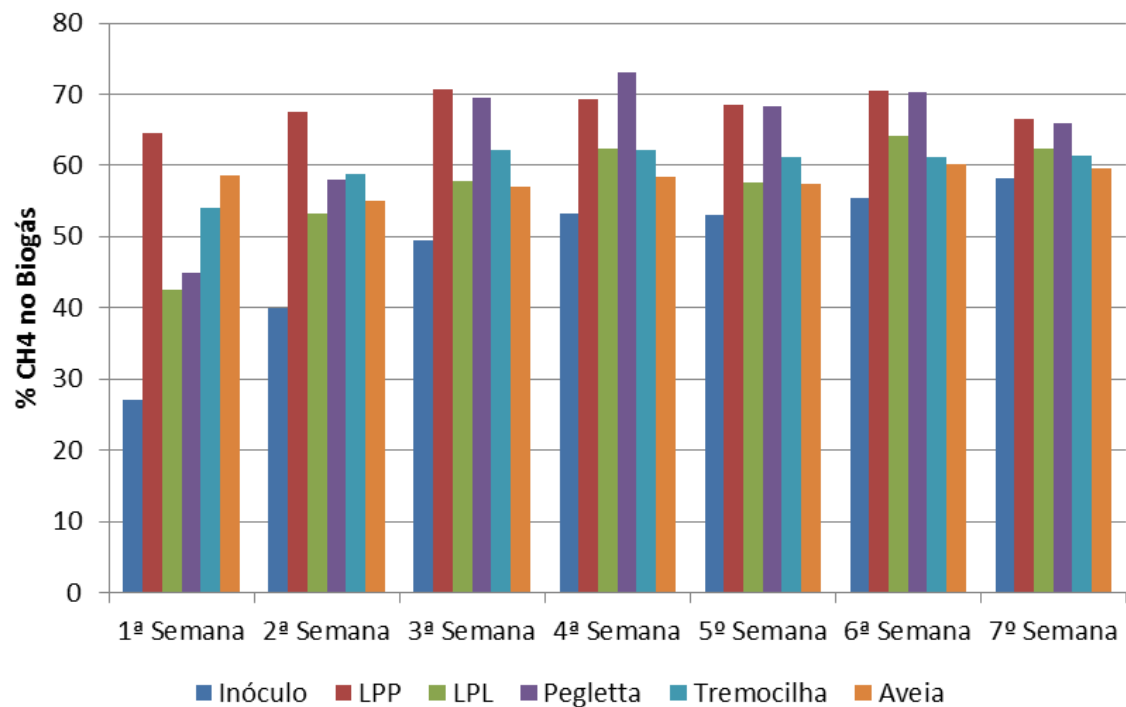


Figura 4.5 Composição em CH_4 do biogás produzido.

Analisando apenas a composição do metano (CH_4), observa-se que a partir da 2ª semana os reactores já produziam teores de metano da ordem dos 50 - 60%, tendo no caso da LPP, alcançado quase 70%. Com o decorrer do tempo os teores de CH_4 acabaram por estabilizar em valores próximos dos 60%. A acumulação de CO_2 na fase líquida faz com que a percentagem de CH_4 seja superior àquela que ocorreria num sistema aberto. A dissolução do CO_2 em fase líquida vai dar origem à formação de ácido carbónico, situação que ocorre como forma de compensação do aumento do pH, geralmente provocado pela libertação de NH_3 resultante da degradação das proteínas.

Na fase final do ensaio é normal que a produção de metano seja menor, devido à diminuição da quantidade de substrato facilmente biodegradável, o que aumenta o consumo para manutenção celular em relação à síntese de compostos. Esta situação provoca um ligeiro aumento da relação CO_2/CH_4 , situação que se observa claramente na 7ª e última semana no caso da LPP e da Pegletta.

A Figura 4.6 é referente à percentagem de CH₄ produzida na última semana dos ensaios, tendo estes valores sido tomados como referência para a realização dos cálculos da produtividade, registados na Tabela 4.8.

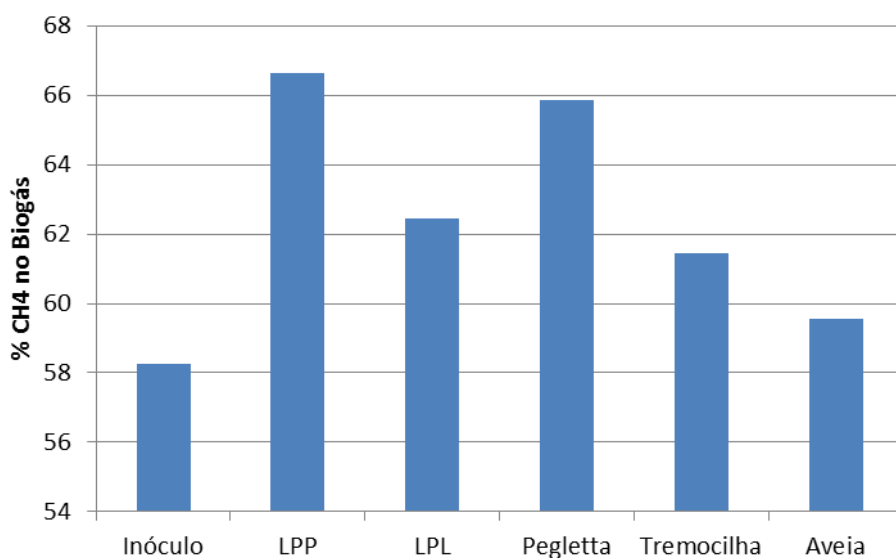


Figura 4.6 Percentagem média de CH₄ na última medição do ensaio.

4.3.2 Rendimentos

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de produção biogás e de CH₄ em relação à massa total e em relação à massa de matéria orgânica (SV) para cada tipo de substrato estudado, sendo visível a diferença de resultados existente entre eles. Os valores apresentados já contabilizam o desconto associado à produção de biogás pelo inóculo.

Tabela 4.8 Produção específica média de biogás e metano, com inóculo descontado.

	LPP	LPL	Pegletta	Tremocilha	Aveia
Biogás_{Produzido} (m³/ton)	346	18	57	98	96
CH₄_{Produzido} (m³/ton)	231	11	38	60	57
Biogás_{Produzido} (m³/ton SV)	1069	253	447	665	712
CH₄_{Produzido} (m³/ton SV)	712	158	294	409	424

O biogás produzido obteve resultados interessantes, com valores bastante altos no caso da LPP, da Tremocilha e da Aveia. No caso dos substratos agrícolas, obtiveram-se valores superiores àqueles que se podem encontrar descritos na literatura (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 Referências na literatura para a produção específica de CH₄ a partir de diferentes substratos agrícolas. 1 – Braun *et al.*, (2009); 2 – Kaparaju *et al.* (2002); 3 - Lehtomäki (2006).

Substrato	m ³ CH ₄ .t ⁻¹ SV	Ref.	Substrato	m ³ CH ₄ .t ⁻¹ SV	Ref.
Aveia	250 – 260	2	Tremoço Ornamental	310 – 360	3
Azevém	390 – 410	1	Luzerna	340 – 500	1
Batata	276 – 400	1	"	320 – 410	3
Beterraba Forrageira	420 – 500	1	Milho	205 – 450	1
"	360 – 460	3	"	410	3
Beterraba Sacarina	236 – 381	1	Nabo	314	1
"	230	3	Palha	250 – 300	3
Beterraba sacarina (rama)	360 – 380	3	Pastagem	298 – 467	1
Cevada	353 – 658	1	"	270 – 410	3
"	360	3	Sorgo	295 – 372	1
Colza	240 – 340	1	"	410 – 420	3
"	340	3	Trevo	345 – 350	1
Erva do Sudão	213 – 303	1	"	140 – 210	2
Ervilha	390	1	Trigo	390	3
Girassol	154 – 400	1	Triticale	337 – 555	1
Girassol Batateiro	300 – 370	1			

Tendo sido determinados numa primeira fase os índices produtivos de cada um dos substratos agrícolas estudados (Tabela 4.1), e depois de obtidos os resultados dos ensaios de biodegradação, as estimativas que se podem fazer em relação à produção potencial diária de biogás destas culturas agrícolas é de 7, 18 e 16 m³ por cada hectare, respectivamente Pegletta, Tremocila e Aveia.

Tendo em consideração que 1m³ de biogás com 65% de CH₄ equivale a 6,5 kWh, que seria utilizado um motor com uma eficiência de conversão média de 40% (Persson *et al.*, 2007) para queimar esse biogás, utilizando o valor actual da tarifa paga pela rede por cada kWh produzido a partir de biogás (11,7c€) e tendo em conta os custos de produção dos substratos agrícolas, chega-se aos seguintes resultados:

Tabela 4.10 Rendimento alcançado com base na biomassa total.

	LPP	LPL	Pegletta	Tremocilha	Aveia
Biogás_{Produzido} (m³/ton)	346	18	57	98	96
Electricidade (kWh/ton)	901	47	149	255	251
Custo_{Produção} (€/ton)	-	-	8	12	11
Rendimento (€/ton)	105	5	9	18	18

Comparando apenas os substratos agrícolas conclui-se que a aveia e a tremocilha acabam por ser soluções de igual rendimento, sendo que no caso da tremocilha há a vantagem da incorporação de N₂ no solo como foi referido anteriormente, funcionando não só como fonte de rendimentos mas também como forma de redução de custos, reduzindo a necessidade de aplicação de fertilização química nos cultivos subjacentes.

A LPP demonstrou ser um substrato bastante interessante, com um rendimento bastante superior em comparação com os outros substratos analisados. Como se trata de um substrato com uma carga orgânica alta, composto por resíduos animais com teor alto em gorduras e sendo os sistemas de digestão anaeróbia afectados quando se encontram lípidos presentes em concentrações elevadas (Cirne *et al.*, 2007), a sua utilização em solitário pode vir a não ser tão interessante como se prevê.

Uma solução que provavelmente seria interessante era a da co-digestão, visto que a lama da ESIP é composta na sua maioria por resíduos animais, possuindo proteínas na sua composição e que a tremocilha é um resíduo vegetal, maioritariamente constituído por hidratos de carbono, a vantagem conferida pela co-digestão está relacionada com o equilíbrio da razão C:N, indispensável ao bom funcionamento dos digestores (Ward *et al.*, 2008).

5 CONCLUSÕES

As alterações climáticas e a independência energética têm sido os grandes motores de toda uma mudança no panorama internacional em relação às fontes energéticas. Mesmo que o preço do barril de petróleo desça para valores que torne os combustíveis fósseis muito mais apetecíveis, existem metas a cumprir em termos de emissões de GEE, daí que a aposta siga forte nas fontes energéticas sem emissões de carbono ou com emissões nulas.

Num futuro que se quer verde há que tomar consciência que não será um tipo específico de energia renovável que irá “libertar” o planeta da monopolização dos combustíveis fósseis. Por isso é que é interessante que se continue a desenvolver todo o tipo de formas de obtenção de energia renovável, para que o leque seja cada vez maior permitindo que existam soluções para todos os gostos e feitios.

A digestão anaeróbia demonstrou ser uma forma eficiente de produção de um combustível gasoso renovável, tornando-se noutra opção válida dentro do leque das energias alternativas. A produção de biogás reduz a necessidade de importação de combustíveis fósseis e os gases libertados na sua combustão não vão contribuir para o aumento da concentração de GEE na atmosfera.

Quando esse biogás é produzido num sistema agrícola, a partir de substratos agrícolas e chorumes pecuários, é considerado como uma fonte de obtenção de energia que permite reduzir custos e na melhor das hipóteses obter lucros a partir da venda do excedentário. A redução de custos é possível utilizando o biogás para produzir energia eléctrica e/ou calor e também através da sua utilização como combustível nos veículos automóveis. Por outro lado a valorização agrícola do efluente oriundo do digester (digerido) permite reduzir a aplicação de adubos e fertilizantes, reduzindo os custos associados ao estabelecimento de culturas. Por outro lado também pode ser uma forma de obtenção de lucros, através da venda do biogás excedentário à rede de distribuição de gás natural (GALP) ou da energia gerada pela sua combustão à rede de energia eléctrica (EDP).

Esta situação vem animar o já desgastado sector agrícola dos países desenvolvidos, devido sobretudo à quebra acentuada nos subsídios que durante muitos anos alimentaram todo este sector e também devido à entrada em cena de países que antigamente pouca influência exerciam nos mercados dos produtos agrícolas. No caso de se começarem a estabelecer centrais de biogás integradas nos sistemas agrícolas, situados maioritariamente

em zonas rurais, vai haver forçosamente um aumento da procura de mão-de-obra, impulsionando os níveis de empregabilidade nessas regiões, seriamente afectadas pelo crescente êxodo rural ocorrido nos últimos anos.

Por outro lado também existem benefícios ambientais decorrentes da produção e utilização de biogás em sistemas agrícolas. A redução da utilização de adubos e fertilizantes químicos, derivada da valorização agrícola do digerido ou da implementação de culturas com plantas leguminosas por exemplo, permite reduzir as emissões de GEE resultantes do processamento desses produtos e também vai diminuir a carga poluente gerada pela aplicação destes, seja nos cursos de água superficiais ou nos aquíferos subterrâneos, afectando a fauna e flora deles dependentes.

A realização de culturas nos ciclos de Outono/Inverno, em terrenos que não são cultivados entre os ciclos de Verão, promove a redução do risco de erosão provocado pelas chuvas e pelo vento, devido à protecção que a presença de um coberto vegetal oferece, sustentando também a biodiversidade existente nesses locais. Nestes terrenos cultivados, em situações de cheia vai haver uma melhor absorção de água, reduzindo os efeitos que a acumulação desta provoca, tais como a libertação de CH₄ devido ao ambiente anaeróbio criado no solo submerso.

Nas centrais instaladas em sistemas agro-pecuários, para além de se utilizarem os resíduos vegetais e animais, ultimamente também se têm produzido culturas com o único intuito de produção de biomassa para utilização na digestão anaeróbia e consequente produção de biogás. Se essas culturas forem realizadas fora dos ciclos produtivos das culturas de géneros alimentícios ou em terrenos marginais, terrenos considerados não aráveis, então não há razão para falar em competição com a produção de géneros alimentares, e consequente aumento dos preços destes. De qualquer maneira este parece ser o único problema que a produção de biogás pode levantar, porque de resto só confere vantagens.

No caso do estudo efectuado chegou-se à conclusão que tanto a aveia como a tremocilha são substratos bastante viáveis para utilização em digestores anaeróbios e que a lama da ESIP é uma boa opção para utilizar como co-substrato no processo digestivo. Com os resultados obtidos é possível fazer um dimensionamento de uma possível central a construir, alimentada pela biomassa gerada numa área de terreno determinada durante o

Outono/Inverno e devidamente ensilada para que o digestor possa ser alimentado durante todo o ano. As lamas utilizadas em co-digestão vêm aumentar não só a rentabilidade do processo como ainda vão contribuir para a redução dos custos do mesmo, visto que a empresa que as produz não só paga o transporte como também paga por cada tonelada entregue.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados à pegletta são também importantes para que numa situação em que seja necessário recorrer a outras fontes de biomassa vegetal para alimentar o digestor, já se tem uma ideia da quantidade e qualidade do biogás obtido no processo digestivo a partir desse substrato.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nos ensaios de biodegradação em termos de produção de biogás foram bastante interessantes, com os valores obtidos com a aveia a superarem aqueles existentes na literatura e tanto a pegletta como a tremocilha a serem descritos e testados pela primeira vez num ensaio de biodegradação, visto que nenhuma referência a estes se encontrava descrita na literatura da especialidade.

Se houvesse tempo (e dinheiro!) para continuar o trabalho era interessante repetir os ensaios de biodegradação dos substratos agrícolas com um novo inóculo, sendo a melhor opção na minha opinião a utilização de chorume de uma vacaria, visto que se trata de um efluente em que as comunidades bacterianas existentes provêm do sistema digestivo de animais ruminantes, habituados a degradar material lenhocelulósico. Esta opção poderia dar origem a melhores resultados, decorrentes de uma melhor digestão dos substratos.

Outro factor a testar seria a co-digestão das lamas com os substratos agrícolas, para se ter uma ideia das melhores proporções a utilizar no processo digestivo e para provar que realmente a co-digestão trás ganhos significativos em termos de produção de biogás.

Um último factor de interesse de estudo seria a realização de um pré-tratamento térmico, como forma de melhorar a hidrólise dos substratos agrícolas. Este tipo de pré-tratamento é interessante porque ao contrário dos outros descritos neste trabalho, não vem acrescentar custos avultados ao processo, visto que o calor gerado em co-geração muitas vezes não tem mercado, principalmente em países como o nosso, daí que a sua utilização possa ser feita não só na manutenção da temperatura digestor como também no tratamento inicial dos substratos utilizados.

Por último, para que a produção de biogás integrada em sistemas agrícolas possa no futuro vir a ter o mesmo êxito em Portugal como já teve e continua a ter noutros países europeus, era também interessante “experimentar” um aumento nas tarifas de compra da energia produzida a partir desta fonte, visto que a actual não torna de forma alguma o processo rentável... Não se pode esquecer que a produção de biogás nestes sistemas acarreta muitas vantagens para além da produção de uma fonte de energia renovável.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGELIDAKI, I.; Ellegaard, L. & Ahring, B.K., (1999) A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas, *Biotechnology and Bioengineering*, **63**: 363–372
- BOUALLAGUI, H.; Lahdheb H.; Ben Romdan, E.; Rachdi, B. & Hamdi, M. (2009) Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition, *Journal of Environmental Management*, **90**: 1844–1849
- BRAUN, R.; Weiland, P. & Wellinger, A. (2009) Biogas from Energy Crop Digestion, *IEA Bioenergy*, Task 37
- CALLAGHAN, F. J.; Wase, D. A. J; Thayanithy, K. & Forster, C. F. (1999) Co-digestion of waste organic solids: batch studies, *Bioresource Technology*, **67**: 117 - 122
- CANTRELL, K.B.; Ducey, T.; Ro, K.S. & Hunt, P.G. (2008) Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities, *Bioresource Technology*, **99**: 7941–7953
- CHEN, Y.; Cheng, J.J. & Creamer, K.S. (2008) Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresource Technology*, **99**: 4044–4064
- CIRNE, D.G.; Paloumet, X.; Björnsson, L.; Alves, M. M. & Mattiasson, B. (2007) Anaerobic digestion of lipid-rich waste — Effects of lipid concentration, *Renewable Energy*, **32**: 965–975
- COATES, J.D.; Coughlan, M.F. & Colleran, E. (1996) Simple method for the measurement of the hydrogenotrophic methanogenic activity of anaerobic sludges, *J. of Microbiological Methods*, **26**: 237-246
- DI BERARDINO, S. (2001) Tratamento do esgoto doméstico utilizando filtros anaeróbios híbridos, Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Sanitária
- DIRECTIVA 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009
- EurObserv'ER (2009) The State of Renewable Energies in Europe

- FAO (1984) Fertilizer and Plant Nutrition Guide, ISBN 92-5-102160-0
- FARIA, P.L. & Sousa, R.B. (1982) Potencialidades da tremocilha (*Lupinus luteus* L.) como planta forrageira na zona do pliocénico, *Pastagens e Forragens*, **3**: 203-217
- FIELD, J.; Alvarez, R. S. & Lettinga, G. (1988), Ensayos Anaerobios, *Actas 4º Seminário de Depuración Anaerobia de Aguas Residuales*, Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Valladolid, 52-81.
- GARDNER, J. & Caswell-Chen, E.P. (1994) *Raphanus sativus*, *Sinapsis alba*, and *Fagopyrum esculentum* as Hosts to *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, and *Plasmodiophora brassicae*, *Supplement to Journal of Nematology*, **26**: 756-760
- GERHARDT, M.; Pelenc, V. & Bäuml, M. (2007) Application of hydrolytic enzymes in the agricultural biogas production: Results from practical applications in Germany, *Biotechnology Journal*, **2**: 1481–1484
- GRAHAM, H. & Aman, P. (1987) Whole-crop peas. II. Digestion of early- and late-harvested crops in the gastrointestinal tract of pigs, *Animal Feed Science and Technology*, **17**: 33 - 43
- GUWY, A.J. (2004) Equipment used for testing anaerobic biodegradability and activity, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **3**: 131–139
- HENDRIKS, A.T.W.M. & Zeeman, G. (2009) Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, **100**: 10–18
- HOLM-NIELSEN, J.B.; Al Seadi, T. & Oleskowicz-Popiel, P. (2009) The future of anaerobic digestion and biogas utilization, *Bioresource Technology*, **100**: 5478–5484
- IEA Statistics (2009) CO2 Emissions From Fuel Combustion, Highlights
- KAPARAJU, P.; Luostarinen, S.; Kalmari, E.; Kalmari, J. & Rintala, J. (2002) Co-digestion of energy crops and industrial confectionery by-products with cow manure: batch-scale and farm-scale evaluation, *Water Science and Technology*, **45**: 275–280
- KLIMIUK, E.; Pokój, T.; Budzynski, W. & Dubis, B. (2010) Theoretical and observed biogas production from plant biomass of different fiber contents, *Bioresource Technology*, doi:10.1016/j.biortech.2010.06.130

- KUSCH, S.; Oechsner, H. & Jungbluth, T. (2008) Biogas production with horse dung in solid-phase digestion systems, *Bioresource Technology*, **99**: 1280–1292
- LANÇA, A.C. (1993) A tremocilha (*Lupinus luteus* L.) na silvopastorícia do sul, *Colectânea SPOC – Comunicações*, **4**: 111-119
- LASTELLA, G.; Testa, C.; Cornacchia, G.; Notornicola, M.; Voltasio, F. & Sharma, V.K. (2002) Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification, *Energy Conversion and Management*, **43**: 63–75
- LEHTOMÄKI, A. (2006) Biogas Production from Energy Crops and Crop Residues, University of Jyväskylä, ISBN 951-39-2559-5
- LIU, S. (2010) Woody biomass: Niche position as a source of sustainable renewable chemicals and energy and kinetics of hot-water extraction/hydrolysis, *Biotechnology Advances*, **28**: 563–582
- LOPES, V.; Nogueira, A. & Fernandes, A. (2006) Cultura de Azevém Anual, *Ficha Técnica 53*, DRAEDM
- MASSÉ, D.I. & Masse, L. (2001) The effect of temperature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors, *Bioresource Technology*, **76**: 91–98
- MATA-ALVAREZ, J.; Macé, S. & Llabrés, P. (2000) Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives, *Bioresource Technology*, **74**: 3–16
- NEVES, L. (2009) Anaerobic Co-Digestion Of Organic Wastes, Tese de Doutoramento apresentada na Universidade do Minho
- NGOUAJIO, M. & Mutch, D.R. (2004) Oilseed Radish: A New Cover Crop for Michigan, *Extension Bulletin E 2970*, Michigan State University
- PAKARINEN, O.; Lehtoma, A.; Rissanen, S. & Rintala, J. (2008) Storing energy crops for methane production: Effects of solids content and biological additive, *Bioresource Technology*, **99**: 7074–7082

- PARAWIRA, W.; Murto, M.; Read, J.S. & Mattiasson, M. (2007) A study of two-stage anaerobic digestion of solid potato waste using reactors under mesophilic and thermophilic conditions, *Environmental Technology*, **28**: 1205–1216
- PETERSSON, A. & Wellinger, A. (2009) Biogas upgrading technologies: developments and innovations, *IEA Bioenergy – Task 37 - Energy from biogas and landfill gas*
- PERSSON, M.; Jönsson, O. & Wellinger, A (2007) Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection, *IEA Bioenergy – Task 37 - Energy from biogas and landfill gas*
- PRESCOTT, L.M.; Harley, J.P. & Klein, D.A. (2002) Microbiology, Fifth Edition, *McGraw-Hill Companies*
- PROCHNOW, A.; Heiermann, M.; Plöchl, M.; Linke, B.; Idler, C.; Amon, T. & Hobbs, P.J. (2009) Bioenergy from permanent grassland – A review: 1. Biogas, *Bioresource Technology*, **100**: 4931–4944
- RASI, S.; Veijanen A. & Rintala J. (2007) Trace compounds of biogas from different biogas production plants, *Energy*, **32**: 1375–1380
- RAVEN, P. & Johnson, G. (2001) Biology, Sixth Edition, *McGraw-Hill Companies*
- ROUPHAEL, Y. & Colla, G. (2005) Growth, yield, fruit quality and nutrient uptake of hydroponically cultivated zucchini squash as affected by irrigation systems and growing seasons, *Scientia Horticulturae*, **105**: 177–195
- SCHWEIGKOFER, M. & Niessner, R. (2001) Removal of siloxanes in biogases, *Journal of Hazardous Materials*, **83**: 183–196
- SOTO, M.; Mendez, R. & Lema, J. M. (1993) Methanogenic and Non-methanogenic Activity Testes. Theoretical Basic and Experimental Set Up, *Water Resources*, **27**: 1361-1376
- SUTTIE, J.M. & Reynolds, S.G. (2004) FODDER OATS: a world overview, *Plant Production And Protection Series No.33*, ISBN 92-5-105243-3
- TAIZ, L. & Zeiger, E. (2004) Plant Physiology, 3rd edition, *Sinauer Associates*

- WARD, A.I.; Hobbs, P.I.; Holliman, P.I. & Iones, D.L. (2008) Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources, *Bioresource Technology*, **99**: 7928–7940
- WEILAND, P. (2010) Biogas production: current state and perspectives, *Applied Microbiological Biotechnology*, **85**: 849–860
- WELLINGER, A. & Lindberg, A. (2000) Biogas upgrading and utilization, *IEA Bioenergy – Task 24: Energy from biological conversion of organic waste*
- YADVIKA; Santosh; Sreekrishnan T.R.; Kohli, S. & Rana, V. (2004) Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques—a review, *Bioresource Technology* **95**: 1–10
- ZDUNCZYK, Z.; Godycka, I. & Amarowicz, R. (1997) Chemical composition and content of antinutritional factors in Polish cultivars of peas, *Plant Foods for Human Nutrition*, **50**: 37 - 45
- ZHONG, R. & Ye, Z.H. (2007) Regulation of cell wall biosynthesis. *Current Opinion in Plant Biology*, **10**: 564–572