



## **Co-digestão como solução para a valorização energética de resíduos de fruta e legumes**

**Telmo Ricardo Duarte Dias**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia do Ambiente**

Orientador: Doutora Rita do Amaral Fragoso, Professora Auxiliar Convidada no Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Coorientador: Professora Doutora Elizabeth C. N. F. d'Almeida Duarte, Professora Catedrática no Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

### **Júri:**

Presidente: Doutora Maria Odete Pereira Torres, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Vogais:

Doutor Henrique Manuel Filipe Ribeiro, Professor Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Doutora Rita do Amaral Fragoso, Professora Auxiliar Convidada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

## **Agradecimentos**

Às Professoras Doutoradas Rita Fragoso e Elizabeth Duarte pela ajuda, amizade, simpatia, apoio, incentivo, orientação científica, pelos conhecimentos transmitidos e pela disponibilidade com que sempre me receberam. Muito obrigado.

Agradeço ao Eng.º Domingos Figueiredo, Dona Lurdes Moreira, Ana Rita, Artur Saraiva, Raquel Costa e Liliana Rodrigues pela amizade e ajuda para a concretização deste trabalho.

Aos meus pais e irmã pelos ensinamentos, sacrifícios, amor e ajuda que me deram constantemente.

Aos meus amigos que me apoiaram muito numa fase muito complicada que passei, pela força que me deram para nunca desistir deste meu trabalho e seguir em frente para nunca desistir.

Aos meus colegas Maria Patrício, João Cardoso, Milene Pereira, Alexandre Roxo, António Reis e Luís Pena obrigado pela amizade, apoio e companhia que sempre me concederam.

## Resumo

A gestão de resíduos urbanos biodegradáveis, em particular resíduos de frutas e legumes, deve passar pela adoção de soluções alternativas à deposição em aterro.

O objetivo deste trabalho foi a avaliação do potencial da co-digestão de chorume de vaca e resíduos de pera (armazenados durante 180 dias).

Ao longo de 126 dias monitorizou-se o desempenho de um reator de mistura completa (CSTR) com base na produção específica de metano (SMP) e na taxa de produção de biogás (GPR), variando-se o tipo e proporção dos substratos de alimentação. A proporção de licor de pera (1:4, v/v) variou durante as quatro fases de ensaio: 0, 25, 75 e 100%, sendo a carga orgânica de alimentação constante ( $1,1 \pm 0,4 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) e a temperatura ( $37 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Os resultados obtidos indicam o aumento da SMP relativamente ao obtido para a fase de digestão apenas com chorume de vaca. Assim, demonstrou-se que a adição do co-substrato conduziu à otimização do processo, contribuindo para uma gestão sustentável de dois fluxos de resíduos gerados na mesma região. Por outro lado, o armazenamento do puré de pera não levou a alterações das suas características que comprometessem o seu uso como co-substrato.

**Palavras-chave:** Gestão de resíduos, resíduos de fruta e legumes, resíduos de pera rocha, chorume de vacas leiteiras, co-digestão anaeróbia.

## **Abstract**

There is a need for new strategies for biodegradable municipal waste management, particularly fruit and vegetable wastes, which reduce the accumulation of waste in landfill.

Co-digestion of pre-treated dairy cattle slurry (LS) with pear waste after a long storage period (180 days) was investigated. Pear waste liquid fraction (PLF) was tested in co-digestion with LS at four inclusion levels: 0, 25, 75 and 100%, keeping the organic loading rate around  $1.1 \pm 0.4 \text{ g SV L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ .

The effect of substrate type and inclusion level on gas production rate (GPR) and specific methane production (SMP) was evaluated in a completely mixed stirring tank reactor (CSTR), performed at  $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$  for 126 days. Results showed that progressive increase of PLF percentage as co-substrate improves SMP in comparison to single substrate.

On another hand, results showed that storing pear waste for long periods does not compromise AD performance. This is important as pear production is seasonal and storage will simplify the management of this co-substrate. Overall, it can be said that co-digestion of slurry and pear waste seems an interesting approach as a farm scale energy production and waste treatment solution at a regional level.

**Keywords:** Waste management, fruit and vegetable wastes, Rocha pear waste, dairy cattle slurry, anaerobic co-digestion.

## Extended Abstract

World pear production in 2011 was about 24 million tons, accordingly to the Statistical Database of the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAOSTAT). China is the first producer with 67% (16 million tons) of world production. In Portugal, pera rocha variety represents 97% of the total production, with a production of about 190000 tons per year (ANP, 2013).

As quality standards are becoming very stringent the amount of non-marketable pears is increasing and, unless there are alternative uses, it leads to fruit waste accumulation. Fruit waste (FW) is very rich in organic matter and has a tendency to undergo fermentation, what can jeopardise its management. The most common treatment for FW is composting but several authors have studied the feasibility of using FW as a substrate for anaerobic digestion (Scano *et al.*, 2014; Arhoun *et al.*, 2013; Garcia-Peña *et al.*, 2011; Shen *et al.*, 2013.).

Nevertheless, the high biodegradability of FW leads to the production of volatile fatty acids resulting in a rapid decrease in pH that inhibits the methanogenic activity (Jiang *et al.*, 2012; Ward *et al.*, 2008). Anaerobic co-digestion technology provides simultaneous digestion of different solid and liquid wastes, and can be an interesting strategy to avoid system acidification. The technology allows achieving more appropriate carbon to nutrient ratio (C/N/P) by co-digesting nutrient-rich and highly chemical oxygen demand (COD) concentrated wastes what contributes to pH regulation and to avoid possible ammonia inhibition problems. Several studies were developed showing greater biogas production rate and yield along with higher process stability using cow and pig slurry through anaerobic co-digestion with steam exploded Salix (Estevez *et al.*, 2012) and grass silage (Xie *et al.*, 2011).

Clear economic advantages may be obtained from the management of seasonal fruit wastes by co-digestion at existing facilities, which are working throughout the year with other residues. An example of substrates with high buffering capacity (alkalinity) is livestock slurry. Despite the fact that the common practice for slurry management is landspreading, normally there is a surplus, which can be used, in anaerobic digestion. This way, the decentralized co-digestion of slurry and FW seems as an interesting approach as a farm scale energy production and as waste treatment solution.

Several studies have reported the advantages of anaerobic co-digestion of slurry and food waste, showing that experimental methane yields obtained for the mixtures

resulted in higher values than those obtained from the single substrates (Giuliano *et al.*, 2013; Molinuevo-Salces *et al.*, 2013).

On another hand, it is known that solubilisation of particulate COD can be a critical aspect in AD, as the microbial consortia require organic matter in soluble form. Several treatments have been applied to food waste (e.g. thermal, enzymatic, mechanical, etc.) with the aim of maximizing COD solubilisation (Graunke and Wilkie, 2014).

The purpose of the present work was to study the use of FW (non-marketable pear waste after storage in a close container at room temperature- PLF) for co-digestion with liquid fraction of screened dairy cattle slurry (LS). PW substrate was tested in co-digestion with LS at four inclusion levels: 0, 25, 75 and 100%. Inclusion levels consisted in the replacement of the volatile solids (VS) from LS with the VS from PLF. The effect of substrate type and inclusion level on production (GPR) and specific methane production (SMP) was evaluated in completely mixed stirring tank reactor (CSTR), performed at  $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$  for 126 days.

Results showed that addition of PLF as co-substrate enhanced the digestion process, increasing GPR and SMP. On another hand, results showed that storing pear waste for long periods did not compromise AD performance. This fact is important as pear production is seasonal and because it will simplify the management of this co-substrate. Overall, it can be said that the co-digestion of slurry and pear waste seems an interesting approach for energy production and as a waste treatment solution at a regional level.

## Índice

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. OBJETIVOS.....	1
1.2. ENQUADRAMENTO E OPORTUNIDADE DO TEMA .....	1
1.3. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....	2
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1. A PROBLEMÁTICA DA GESTÃO DE RESÍDUOS URBANOS BIODEGRADÁVEIS.....	3
2.1.1. <i>Caso dos resíduos de frutas e legumes</i> .....	6
2.2. CARACTERÍSTICAS DA PERA ROCHA E SUA PRODUÇÃO .....	6
2.2.1 <i>Principais causas de resíduos de pera rocha</i> .....	11
2.3. TECNOLOGIA DE DIGESTÃO ANAERÓBIA .....	11
2.3.1. <i>Nota Histórica</i> .....	11
2.3.2. <i>O processo de digestão anaeróbia</i> .....	12
2.3.3 <i>Co-digestão</i> .....	18
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>21</b>
3.1. MATERIAL .....	21
3.1.1. <i>Peras não comercializáveis</i> .....	21
3.1.2. <i>Chorume de vaca leiteira</i> .....	22
3.2. METODOLOGIA .....	22
3.2.1. <i>Caracterização analítica realizada nos ensaios experimentais</i> .....	23
3.2.2. <i>Ensaio experimentais</i> .....	23
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>
4.1. ENSAIOS DE ARMAZENAMENTO .....	30
4.1.1. <i>Ensaio a curto prazo</i> .....	30
4.1.2. <i>Ensaio a médio prazo</i> .....	31
4.1.3. <i>Ensaio a longo prazo</i> .....	33
4.2. ENSAIO DE CO-DIGESTÃO .....	34
<b>5. CONCLUSÕES E PERSPETIVA DE TRABALHO FUTURO</b> .....	<b>45</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>46</b>

## Lista de Abreviaturas

AGV- Ácidos Gordos Voláteis  
AGVCL - Ácidos Gordos Voláteis de Cadeia Longa  
ANR – Autoridade Nacional de Resíduos  
APA - Agência Portuguesa do Ambiente  
C/N – razão carbono azoto  
CBO – Carência Bioquímica de Oxigénio  
CBO<sub>21</sub> – Carência Bioquímica de Oxigénio para 21 dias  
CBO<sub>5</sub> – Carência Bioquímica de Oxigénio para 5 dias  
CE - Condutividade Elétrica  
CQO - Carência Química de Oxigénio  
CSTR - Reator de mistura completa  
C<sub>T</sub> - Carbono Total  
DA - Digestão Anaeróbia  
E<sub>H</sub> – Potencial Redox  
FAO - *Food and Agriculture Organization*  
GAR - Guia de Acompanhamento de Resíduos  
GPP - Gabinete de Planeamento e Políticas do Ministério da Agricultura e do Mar  
GPR – Gas Production Rate  
INE - Instituto Nacional de Estatística  
LS – Liquid Slurry  
N<sub>K</sub> - Azoto Kjeldahl  
N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Azoto Amoniacal  
N-Org – Azoto Orgânico  
OLR - organic loading rate  
PERSU II - Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos II  
PLF - Pear Liquid Fraction  
PMDFCI – Plano Municipal de Defesa da Floresta contra Incêndios  
P<sub>T</sub> - Fósforo Total  
RU – Resíduos Urbanos  
RUB – Resíduo Urbano Biodegradável  
SDT - Sólidos Dissolvidos Totais  
SELR - Specific energy loading rate  
SIRAPA - Sistema Integrado de Registo da Agência Portuguesa do Ambiente  
SIRER - Sistema Integrado de Registo Eletrónico de Resíduos  
SMP – Specific methane production

ST - Sólidos Totais

SVT - Sólidos Voláteis Totais

TRH - Tempo de retenção hidráulico

## Índice de Tabelas

TABELA 2. 1. - RESULTADOS DOS INDICADORES REFERENTES A GESTÃO DE RUB E RESPECTIVAS METAS PREVISTAS NO PERSU II (PORTUGAL CONTINENTAL E REGIÕES AUTÓNOMAS; 2011) (APA, 2011) .....	3
TABELA 2. 2 - CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS DE ACORDO COM O DESTINO DADO AOS RU ( APA, 2011).....	5
TABELA 3. 1. CARATERIZAÇÃO DO PURÉ DE PERA COM 0 DIAS DE ARMAZENAMENTO .....	24
TABELA 3. 2 – CALENDARIZAÇÃO DAS MEDIÇÕES A CURTO PRAZO.....	25
TABELA 3. 3 – CALENDARIZAÇÃO DAS MEDIÇÕES A MÉDIO PRAZO .....	26
TABELA 3. 4 – RESUMO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO ENSAIO DE CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	29
TABELA 4. 1 – RESULTADOS DOS PARÂMETROS MONITORIZADOS NO ENSAIO A CURTO PRAZO DURANTE 7 DIAS .....	30
TABELA 4. 2 - RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA DA CARACTERIZAÇÃO DO PURÉ DE PERA A MÉDIO PRAZO (60 DIAS) .....	31
TABELA 4. 3 – RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO LICOR DE PERA OBTIDO DO PURÉ ARMAZENADO DURANTE 60 DIAS .....	32
TABELA 4. 4 - CARACTERIZAÇÃO DO LICOR DE PERA OBTIDO DO PURÉ ARMAZENADO DURANTE 120 DIAS .....	32
TABELA 4. 5 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO PURÉ DE PERA .....	33

## Índice de Figuras

FIGURA 2. 1. - GESTÃO DOS RUB FACE À PRODUÇÃO TOTAL DE RU NO PERÍODO DE 2010 E 2011 (DADOS REFERENTES A PORTUGAL CONTINENTAL E REGIÕES AUTÓNOMAS) (APA, 2011) .....	4
FIGURA 2. 2 - ÁREA, PRODUÇÃO E PRODUÇÃO CERTIFICADA EM PORTUGAL NOS ANOS DE 2000 A 2011 .....	7
FIGURA 2. 3 - DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DA PRODUÇÃO DE PERA ROCHA (ANP, 2013). .....	8
FIGURA 2. 4. - QUANTIDADE DE PERAS COMERCIALIZADAS PARA UNIÃO EUROPEIA E OUTROS PAÍSES. (GPP, 2013). .....	9
FIGURA 2. 5 - ESQUEMA DAS APLICAÇÕES DA DIGESTÃO ANAERÓBIA E USOS DO BIOGÁS PRODUZIDO. (ADAPTADO DE (MAGHANAKI <i>ET AL.</i> , 2013)). .....	13
FIGURA 2. 6. - CARATERIZAÇÃO DAS FASES DE DIGESTÃO ANAERÓBIA E COMPOSTOS ENVOLVIDOS (ADAPTADO DE MAGHANAKI <i>ET AL.</i> , 2013). .....	15
FIGURA 3. 1 - LOCALIZAÇÃO DO POMAR E CÂMARA FRIGORÍFICA. ....	21
FIGURA 3. 2 – PERA NÃO – COMERCÍVEL. ....	23
FIGURA 3. 3 - PURÉ DE PERA.....	24
FIGURA 3. 4. - WTW MULT 343 D E REFRAÓMETRO ATAGO DE BOLSO .....	25
FIGURA 3. 5 – ESQUEMA DA UNIDADE PILOTO .....	28

## **1. Introdução**

### **1.1. Objetivos**

Os critérios de qualidade para as frutas e legumes têm vindo a tornar-se cada vez mais exigentes, conduzindo à produção de elevadas quantidades de resíduos cujo destino final é, na maioria dos casos, o aterro sanitário. No âmbito desta dissertação pretende-se dar um contributo para uma gestão descentralizada destes resíduos, recorrendo à co-digestão anaeróbia com resíduos pecuários produzidos na mesma região, como uma solução que além de ser eficiente sob o ponto de vista ambiental, poderá ter rentabilidade económica.

Devido ao facto de a pera rocha ser um fruto de origem portuguesa e sazonal, foi escolhida como co-substrato para a realização dos ensaios laboratoriais.

Os dois objetivos específicos definidos foram: (i) avaliar o efeito do armazenamento sobre as características do resíduo de pera; (ii) estudar o potencial da co-digestão do resíduo de pera e de chorume de vaca para a produção de energia.

### **1.2. Enquadramento e oportunidade do tema**

Em Portugal e no mundo inteiro deparamo-nos com um enorme problema de gestão de resíduos orgânicos havendo ainda uma enorme percentagem que é depositada em aterro sanitário. No caso específico das frutas e legumes há uma elevada quantidade de resíduos gerados ao longo da cadeia de valor, que se gerados ainda na propriedade agrícola podem ser encaminhados para compostagem ou alimentação animal.

Para a resolução da problemática de gestão deste tipo de resíduos, a digestão anaeróbia com recurso à co-digestão com substratos de outros setores como a pecuária, poderá ser uma solução alternativa à deposição em aterro, levando a criar uma ligação de empresas produtoras de resíduos frutícolas e hortícolas com empresas pecuárias da mesma zona, criando benefícios em termos energéticos pela produção de biogás e em termos agronómicos pela produção de um digerido com características adequadas para a fertilização do solo.

No procedimento experimental desta dissertação a fração líquida do resíduo de pera foi usada na co-digestão mas a parte sólida poderia ser usada para compostagem.

### 1.3. Organização da dissertação

Esta dissertação está organizada em 6 capítulos:

- Capítulo 1 – Introdução: refere-se ao enquadramento do tema, bem como aos objetivos propostos;
- Capítulo 2 – Estado de arte: exposição do tema com base em publicações efetuadas até à data, de modo a fundamentar o conteúdo deste trabalho;
- Capítulo 3 – Material e métodos: descrição dos materiais utilizados, métodos de caracterização físico-química adotados e delineamento experimental dos ensaios;
- Capítulo 4 – Resultados e discussão: neste capítulo apresentam-se os resultados dos ensaios exploratórios de armazenamento do puré de pera (4.1) e o artigo científico elaborado com base nos resultados dos ensaios de co-digestão anaeróbia desenvolvidos (4.2) submetido a uma revista internacional da especialidade;
- Capítulo 5 – Conclusões: apresentação das conclusões globais desta dissertação;
- Capítulo 6 – Referências bibliográficas.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. A problemática da gestão de resíduos urbanos biodegradáveis

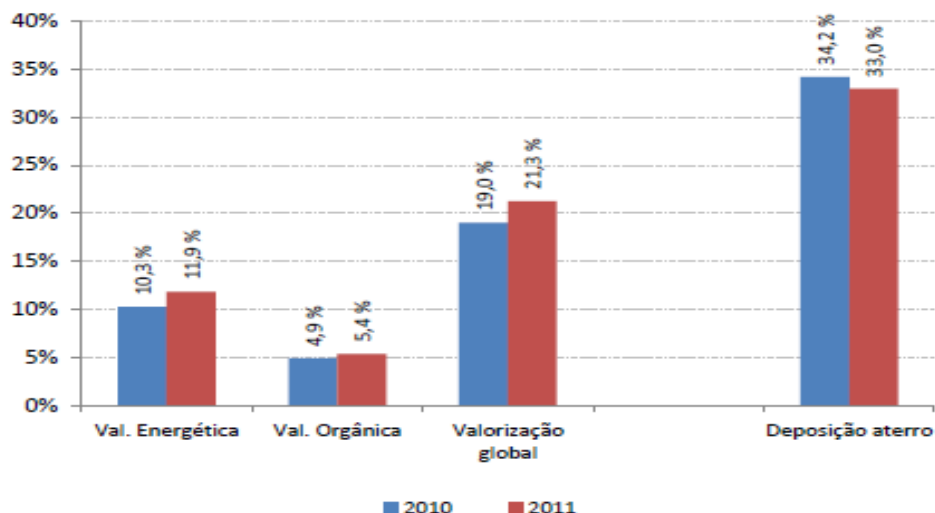
Os resíduos de natureza orgânica podem ser encarados como resíduos problemáticos ou como recursos valorizáveis, os quais com uma gestão adequada podem dar resposta às preocupações ambientais e económicas de cada região, atendendo às suas especificidades.

De acordo com o relatório anual realizado pela Agência Portuguesa do Ambiente, os indicadores referentes à gestão de Resíduos Urbanos Biodegradáveis (RUB), apresentados na Tabela 2.1, encontram-se aquém da meta estabelecida no Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos II (PERSU II), verificando-se, relativamente aos anos anteriores, um maior desvio face aos objetivos, situação que se deve ao fato do PERSU II prever metas progressivamente mais ambiciosas ao longo do seu período de vigência. O resultado destes indicadores, em particular o P13, com um desvio negativo de 67% face à meta, demonstra a necessidade de uma forte aposta em medidas e ações que minimizem a deposição de RUB em aterro.

**Tabela 2. 1. - Resultados dos indicadores referentes a gestão de RUB e respetivas metas previstas no PERSU II (Portugal Continental e Regiões Autónomas; 2011) (APA, 2011)**

Código	Designação	Real (10 <sup>3</sup> t)	Meta (10 <sup>3</sup> t)	ID (%)
P10	RUB valorizados energeticamente	612	1.037	59
P11	Resíduos compostados e/ou digeridos anaerobiamente	280	880	32
P12	RUB valorizados	1.098	2.281	48
P13	RUB depositados em aterro	1.700	566	33

Pela análise da Figura 2.1, apesar de haver comparação de só dois anos, é possível verificar que, quando se comparam os valores absolutos e relativos (face à produção total de RU) de RUB valorizados e enviados para aterro, em 2011 houve uma ligeira melhoria face a 2010.



**Figura 2. 1. - Gestão dos RUB face à produção total de RU no período de 2010 e 2011 (dados referentes a Portugal Continental e Regiões Autónomas) (APA, 2011)**

No entanto, o envio de resíduos orgânicos para aterro continua a ser um enorme problema, que poderá ser explicado por atrasos na construção e início de funcionamento pleno das novas unidades/linhas de valorização orgânica prevista para 2009 (como observado na Tabela 2.2 a maioria dos sistemas de tratamento tem uma % de desvio de RUB inferior a 35%).

A deposição da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) em aterros, exige uma área de solo elevada e gera impactes negativos na qualidade do ambiente, uma vez que é responsável pela formação de gases com efeito de estufa e pela criação de lixiviados potenciadores de poluição das águas subterrâneas (Crowe *et al.*, 2002).

No meio rural, e no caso de explorações agrícolas os resíduos orgânicos, mais especificamente resíduos frutícolas, são deixados no local de apanha, reencaminhados para alimentação animal ou encaminhados para tratamento por compostagem. No meio urbano os resíduos orgânicos são colocados no contentor próprio e encaminhados para entidades que procedem ao tratamento e valorização de resíduos ou, caso tal não seja possível, colocados em aterro sanitário.

No caso de explorações agrícolas ou pecuárias estarem interessadas na instalação de unidades de biogás, encontram-se sujeitos a inscrição no Sistema Integrado de Registo Eletrónico de Resíduos (SIRER) cujo acesso é efetuado através do Sistema Integrado de Registo da Agência Portuguesa do Ambiente (SIRAPA) cumprindo as normas técnicas impostas pelo Decreto-Lei n.º 73/2011.

O transporte de resíduos está sujeito a registo eletrónico a efetuar pelos produtores, detentores, transportadores e destinatários dos resíduos, através de uma Guia de Acompanhamento de Resíduos (GAR) disponível no sítio da ANR na Internet.

**Tabela 2. 2 - Classificação dos Sistemas de tratamento de acordo com o destino dado aos RU (APA, 2011)**

Sistema	Produção RU (t)	Produção RUB (t)	Desvio de RUB aterro (t)	Desvio de RUB aterro (%)	Classificação (1)
VALORMINHO	36.369	20.367	798	3,9	*
RESULIMA	133.144	74.561	6.828	9,2	*
BRAVAL	106.498	59.639	5.051	8,5	*
RESINORTE	366.235	205.092	33.869	16,5	*
Lipor	503.148	281.763	289.499	100,0	***
Ambisousa	131.619	73.707	2.975	4,0	*
SULDOURO	198.032	110.898	11.625	10,5	*
Resíduos do Nordeste	61.005	34.163	1.262	3,7	*
VALORLIS	123.579	69.204	8.778	12,7	*
ERSUC	411.579	230.484	11.458	5,0	*
Planalto Beirão	129.788	72.681	2.879	4,0	*
RESIESTRELA	76.642	42.920	9.781	22,8	*
VALORSUL	829.948	464.771	378.846	81,5	***
Ecolezíria	64.005	35.843	731	2,0	*
Resitejo	93.786	52.520	1.048	2,0	*
Tratolixo	455.153	254.886	152.600	59,9	***
AMARSUL	445.514	249.488	22.176	8,9	*
VALNOR	123.498	69.159	33.537	48,5	**
GESAMB	84.897	47.542	2.963	6,2	*
AMBILITAL	70.367	39.406	1.875	4,8	*
AMCAL	14.579	8.164	489	6,0	*
RESIALENTEJO	51.293	28.724	2.900	10,1	*
ALGAR	377.808	211.572	40.955	19,4	*

(1) Critério de classificação - % de desvio de RUB de aterro: \*\*\* > 50%; \*\* 35-50%; \* >35%.

### 2.1.1. Caso dos resíduos de frutas e legumes

Ao longo de toda a cadeia de valor de produção de alimentos geram-se elevadas quantidades de resíduos. De acordo com a *Food and Agricultural Organization* (FAO), a percentagem de resíduos de fruta e legumes estimados no Sul e sudoeste da Ásia são 15% na produção agrícola, 9% no manuseamento e armazenamento, 25% no processamento e embalagem, 10% na distribuição e 7% no consumidor final (Gustavsson *et al.*, 2013).

Segundo a FAO em 2009 produziram-se 746 milhões de toneladas de fruta no mundo (Wikandari *et al.*, 2013). No entanto, durante a cadeia de produção ocorrem diversos problemas, como o aparecimento de pragas, doenças e abrolhamento tardio, resultando na produção de uma elevada quantidade de resíduos na origem. Na cadeia de pós-colheita, a partir da exploração agrícola até aos mercados, cooperativas, armazéns de revenda, frutarias, supermercados, restaurantes e até ao consumidor final ocorrem perdas tanto na quantidade como na qualidade dos frutos e legumes devido a um possível transporte inadequado, instalações de refrigeração em más condições, e manuseamento descuidados nas calibrações, resultando frutos e legumes feridos que não cumprem os critérios de qualidade.

### 2.2. Características da pera rocha e sua produção

A pera rocha foi escolhida para este estudo devido a ser uma fruta sazonal, ser de origem portuguesa, ter maior abundância na zona do oeste e estar em grande expansão de vendas para o estrangeiro.

A nível taxonómico, a pereira 'Rocha' pertence ao reino *Plantae*, filo *Magnoliophyta*, classe *Magnoliopsida*, ordem *Rosales*, família *Rosaceae*, género *Pyrus* e variedade 'Rocha' (Naturdata, 2011).

A pera rocha do oeste é um produto com Denominação de Origem Protegida (DOP), reunindo uma área geográfica cuja produção apresenta características exclusivas de qualidade (ANP, 2013).

Há cerca de 170 anos (1836), foi identificada no concelho de Sintra, na propriedade do Senhor Pedro António Rocha, uma pereira diferente, com frutos de qualidade invulgar, cuja denominação de origem é atualmente a "pera rocha do oeste", variedade Portuguesa concentrada na região oeste, na orla marítima desde Sintra até Leiria (ANP, 2013). A pera rocha é uma variedade com enorme resistência ao

manuseamento e ao transporte, conseguindo conservar-se em câmaras frigoríficas de atmosfera normal, entre 4-5 meses, ou por mais tempo em câmaras frigoríficas de atmosfera controlada. Outro aspeto é a longevidade do produto até ao consumo, depois de embaladas e colocadas à temperatura ambiente estão boas para consumo durante 5 a 8 dias, por vezes durante mais tempo (OMAIAA, 2013).

Em Portugal, a área de cultura é de cerca de 13000 hectares e a produção anual ronda as 190000 toneladas (Figura 2.2).

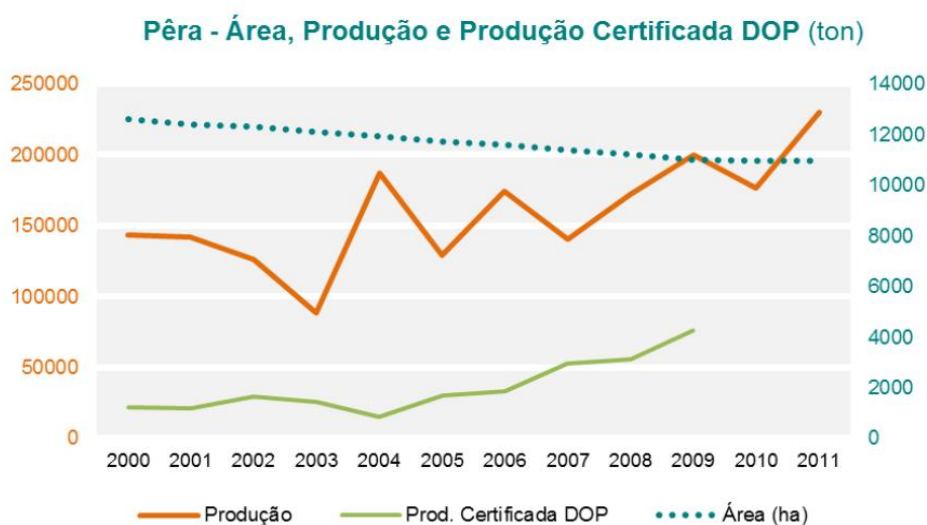


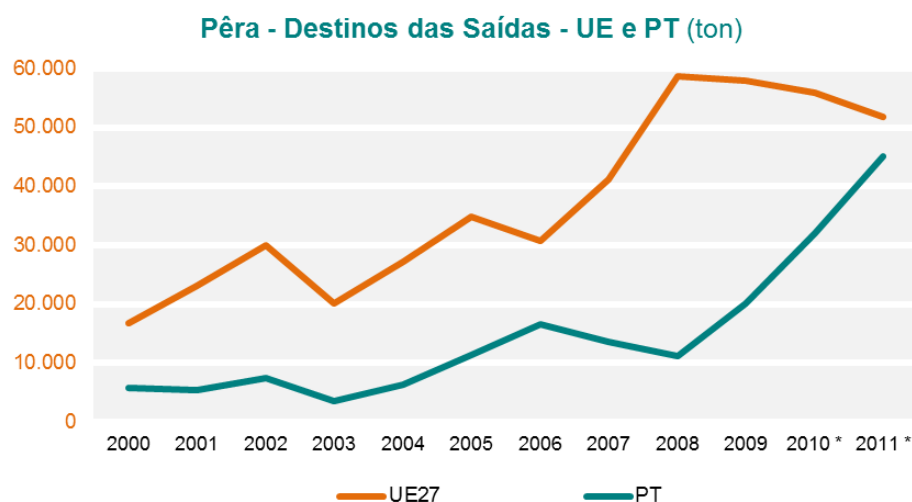
Figura 2. 2 - Área, Produção e Produção certificada em Portugal nos anos de 2000 a 2011

(GPP, 2013)

A região do Ribatejo e Oeste é, por excelência, enorme produtora de pera, com uma representatividade de 86% e 87%, respetivamente na área e na produção total do Continente, sendo o resto da produção distribuída pela região de Leiria e, de um modo mais disperso, Pinhel, Covilhã e Fundão (OMAIAA, 2013) (Figura 2.3).



doenças, abrolhamento tardio e condições climáticas nos picos baixos, resultando numa relevante perda na produção com gerando uma quantidade significativa de resíduos. Ainda pela análise da Figura 2.4 verifica-se que a comercialização da pera rocha nos países fora de EU está em crescimento.



**Figura 2. 4. - Quantidade de peras comercializadas para União Europeia e outros países. (GPP, 2013).**

A produção de pera rocha ocupa um lugar de topo entre as restantes variedades de pera cultivadas no nosso país. Atualmente pode falar-se da superioridade da cultivar rocha que representa 97% da área de pereira em Portugal. Esta área plantada tem a capacidade de produzir cerca de 120 a 180 mil toneladas de pera rocha por ano (ANP, 2013). De referir ainda que cerca de 93% do volume de produção dos frutos é coberto pela “Pera Rocha do Oeste” DOP (INE, 2013). É de salientar que perto de 99% da pera rocha mundial é produzida em Portugal (ANP, 2013).

É nos concelhos do Oeste que se concentra a produção de pera rocha destacando-se o Cadaval com uma área de cultivo de 2.073 hectares e um expressivo crescimento na última década, tendo ultrapassado o concelho do Bombarral cuja área plantada é de 1.934 hectares. Embora em menores quantidades, produz-se pera rocha no Alentejo (Ferreira do Alentejo e Elvas), Ribatejo (Ferreira do Zêzere), Beira Interior (Manteigas, Covilhã e Fundão) e Trás-os-Montes (Carraceda de Ancião) (ANP, 2013).

O Mercado Nacional consome cerca de 70% da produção de pera rocha, o que corresponde a cerca 15 kg/habitante/ano. Caracteriza-se por ser um mercado cada vez mais instruído sobre as características do produto e as formas de produção.

Portugal é assim o maior mercado de destino da pera rocha. É necessário incrementar ações de promoção e marketing junto dos consumidores e retalhistas/grossistas nacionais, por forma a valorizar o produto e a conseguir um estimulante posicionamento no preço e na qualidade (ANP, 2013).

A título de curiosidade apresentam-se de seguida os critérios de qualidade para a Categoria Suprema (peras de qualidade superior de categoria Extra ou I):

- Forma, desenvolvimento e coloração – típicas da variedade;
- Pedúnculo – intato;
- Defeitos – são admitidos defeitos de epiderme causados por roçamento ou por acidentes mecânicos, por condições climáticas desfavoráveis ou por tratamentos fitossanitários, sem prejudicar o aspeto geral e a conservação, dentro dos seguintes limites:
  - Defeitos de forma alongada: 2 cm de comprimento máximo;
  - Defeitos na superfície: 1 cm<sup>2</sup> no máximo;
  - Pedrado: ¼ cm<sup>2</sup> da superfície no máximo;
- A tolerância admitida na Categoria Suprema é de 5% em número ou peso, de peras que não correspondam às características da categoria, mas que estejam em conformidade com as da categoria II;
- A polpa deve estar isenta de qualquer deterioração, não deve apresentar concreções;
- O calibre mínimo admitido é de 55 mm, as diferenças de calibres na mesma embalagem não pode ser superior a 5 mm;
- Cada embalagem de peras tem que ter frutas com pigmentação homogénea (pigmentação nula/pouca/média) e o mesmo estado de maturação com uma tolerância de 5% das frutas fora da norma;
- A carepa, a sua concentração varia conforme as condições climáticas do ano;
- A percentagem máxima de carepa admitida é determinada no início da campanha de comercialização pela Direção do Agrupamento de Produtores.

### 2.2.1 Principais causas de resíduos de pera rocha

As principais causas da produção de resíduos de pera rocha estão relacionadas com as pragas e doenças que atacam esta cultura. Nos últimos anos, devido às alterações climáticas, tem-se verificado um aumento da ocorrência destes ataques, no entanto, as práticas culturais e a melhor utilização dos meios de proteção têm vindo a permitir minimizar este problema.

As pragas mais importantes da cultura da pera rocha são a psila (*Cacopsylla pyri*, L.), o bichado (*Cydia pomonella* L.), a filoxera (*Aphanostigma pyri* Chol.), a cochonilha de S. José (*Quadraspidiotus perniciosus* St) e a mosca da fruta (*Ceratitis capitata* Wied.) (ANP, 2013).

As doenças mais frequentes são: o pedrado (*Venturia pyrina* Aderhold), a estenfiliose (*Stemphylium vesicarium* (Wallr.) E. Simmons) e a roselinia (*Rosellinia necatrix* Prill). A maioria dos pomares de pereira, em Portugal, está em Produção Integrada (ANP, 2013).

A psila é há alguns anos uma praga marcante, devido aos enormes estragos causados pela melada excretada que é posteriormente atacada pela fumagina, reduzindo os frutos e diminuindo a atividade fotossintética das folhas. A psila hiberna na forma adulta sob a casca das árvores (ANP, 2013).

## 2.3. Tecnologia de digestão anaeróbia

### 2.3.1. Nota Histórica

Nos caracteres chineses antigos a palavra “estrupe” foi descrita como “fertilizante” espalhado em campos (séc. XVI a XI a.C.) (He, 2010). No séc. XIII Marco Paolo afirmou que na China se usavam tanques de esgotos cobertos há 2000-3000 anos atrás. Alegadamente o biogás foi usado pela primeira vez para aquecimento de água para banhos, na Assíria (no atual Iraque) durante o séc. X a.C. e na Pérsia no séc. XI. No séc. XVI, Jan Baptista van Helmont (um médico, químico e fisiologista Flamengo) descobriu que a matéria orgânica em decomposição produzia um gás inflamável. Em 1776, o Conde Alessandro Volta (inventor da pilha elétrica) descobriu que a quantidade de gás produzida era proporcional à quantidade de matéria orgânica usada (He, 2010).

Em 1808, Sir Humphrey Davy (um químico e inventor inglês) concluiu que o metano fazia parte dos gases produzidos pelo estrupe bovino em decomposição. Em 1859, uma colónia de leprosos em Mumbai, na Índia, construiu o primeiro digestor anaeróbio e, posteriormente, em 1895, o biogás recolhido de um sistema de tratamento de

esgotos, foi usado na iluminação de algumas ruas de Exeter, em Inglaterra. “Lighting with garbage, beneficial use of waste”, Guori Luo (1931) possivelmente foi a primeira campanha de publicidade ambiental (He, 2010).

Desde a 1ª grande crise energética, na segunda metade do século XX, com o aumento do preço dos combustíveis fósseis e com o aumento das preocupações ambientais, a União Europeia tem vindo a estimular a aposta na utilização de combustíveis renováveis de baixo custo, estando entre eles o biogás.

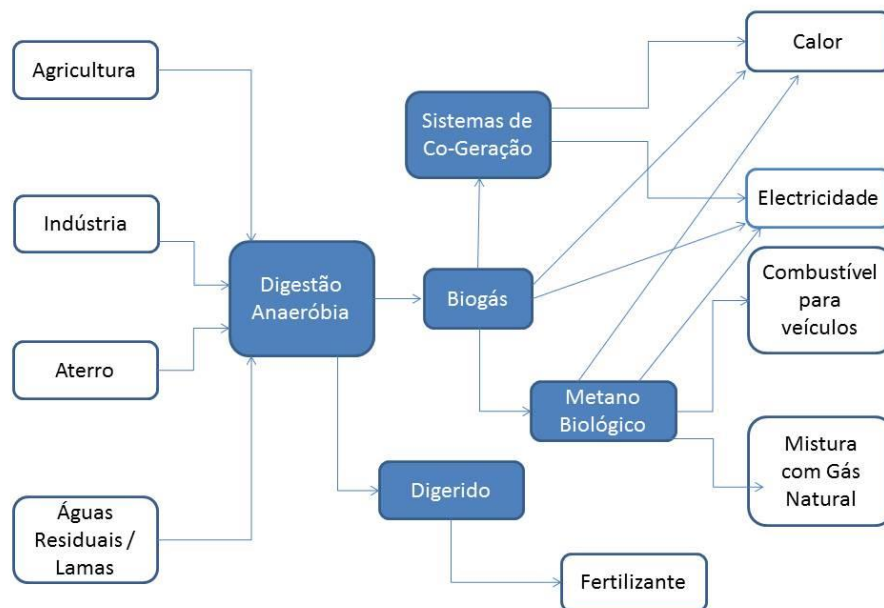
### 2.3.2. O processo de digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia (DA) é um processo bacteriano que ocorre na ausência de oxigénio e pode ocorrer naturalmente ao nível dos sedimentos dos rios, lagos, albufeiras ou estuários, e ainda por exemplo no sistema gastrointestinal de animais ruminantes.

A digestão anaeróbia é uma oxidação biológica da matéria orgânica, implicando uma remoção de eletrões de um composto orgânico reduzido para outro composto oxidado (aceitador de eletrões). O aceitador de eletrões pode ser  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NH}_4^+$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{S}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $\text{CH}_4$ ),  $\text{Fe}^{3+}$ , ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ou  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$  ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ ), onde as espécies entre parêntesis são as respetivas formas reduzidas decorrentes da oxidação da matéria orgânica. Em contrapartida, no caso do aceitador final de eletrões ser o  $\text{O}_2$ , o processo designa-se por aeróbio.

A DA converte biomassa vegetal, resíduos de culturas, estrumes e outros resíduos orgânicos em biogás rico em metano, que é amplamente utilizado como uma fonte de energia renovável. Como resultado do aquecimento global e dos custos associados à eliminação/deposição de resíduos, custos energéticos e a necessidade de uma gestão ambientalmente sustentável, esta tecnologia tem tido um papel relevante contribuindo para o desenvolvimento de zonas rurais.

Outras vantagens são o baixo consumo de nutrientes, a formação de uma reduzida quantidade de lamas (devido ao metabolismo lento dos microrganismos anaeróbios), a redução dos gases com efeito de estufa e a produção de um digerido que poderá se usado como fertilizante (figura 2.5).



**Figura 2. 5 - Esquema das aplicações da digestão anaeróbia e usos do biogás produzido. (Adaptado de (Maghanaki *et al.*, 2013)).**

O biogás pode ser aplicado em sistemas de co-geração ou transformado em metano biológico. Os sistemas de co-geração podem ser aplicados na formação de calor ou produção de eletricidade. O metano biológico pode ser aplicado em calor, eletricidade, combustível para veículos e ainda para mistura de gás natural. Nas empresas frutícolas e hortícolas, o biogás poderia ser utilizado para produzir eletricidade para os sistemas de refrigeração, conduzindo a uma poupança na fatura da eletricidade, nos empilhadores, no transporte, nos equipamentos de calibração, etc.

### 2.3.2.1 Fases do processo de digestão anaeróbia

O processo de DA envolve uma série de etapas sucessivas que ocorrem devido à ação de um consórcio de microrganismos. O processo pode ser dividido em quatro fases: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metagénese, que podem ser sumariamente descritas como:

**Hidrólise:** envolve a quebra de macromoléculas, tais como glúcidos, prótidos e lípidos em monómeros (açúcares simples, ácidos gordos e aminoácidos), pela ação de exoenzimas libertadas por microrganismos hidrolíticos.

**Acidogénese:** também designada como fermentação, é levada a cabo por microrganismos acidogénicos, que transformam os produtos da hidrólise convertendo-os essencialmente em ácidos gordos voláteis. Os microrganismos acidogénicos são relativamente tolerantes a alterações de pH, temperatura e têm um tempo de duplicação na ordem das horas.

**Acetogénese:** envolve a atividade das bactérias acetogénicas. Neste processo intervêm dois tipos de bactérias:

- Bactérias acetogénicas produtoras obrigatórias de hidrogénio- convertem os ácidos de cadeia mais longa que o ácido acético, formados durante a acidogénese, a acetato, dióxido de carbono e hidrogénio;
- Bactérias acetogénicas utilizadoras de hidrogénio – produzem acetato (e também propionato e butirato) a partir do dióxido de carbono e hidrogénio, contribuindo para a manutenção de uma baixa pressão parcial de hidrogénio no sistema.

**Metanogénese:** consiste no passo determinante do processo e é realizada por arqueobactérias metanogénicas, estas têm tempo de duplicação na ordem dos dias, são muito sensíveis a pequenas variações de pH e temperatura e são estritamente anaeróbias. Podem ser classificadas de acordo com o substrato que utilizam. Se converterem o acetato a metano, designam-se por metanogénicas acetoclásticas. Se a produção de metano for a partir de hidrogénio e dióxido de carbono, designam-se por hidrogenofílicas. O biogás produzido é uma mistura de metano (CH<sub>4</sub>, 50-75%), dióxido de carbono, azoto, sulfureto de hidrogénio e outros componentes. O produto secundário desta tecnologia é designado por digerido, e pode ser usado diretamente como correção do solo (Teglia *et al.*, 2011; Yazdani *et al.*, 2012) ou para preparação de composto de alta qualidade (Tambone *et al.*, 2010; Abubaker *et al.*, 2012).

Na digestão anaeróbia de resíduos frutícolas e hortícolas na primeira fase, a matéria orgânica dos resíduos, como a celulose, hemicelulose, pectina, lenhina são submetidas a solubilização por enzimas extracelulares antes de serem transformadas pelas bactérias acidogénicas (Koster *et al.* 1984). A velocidade da hidrólise é uma função de fatores, tais como: o pH, temperatura, composição e tamanho das partículas das concentrações dos substratos e dos produtos intermédios (Hans *et al.*, 1994; Veeken *et al.*, 2000). No passo seguinte, os compostos orgânicos solúveis, incluindo os produtos de hidrólise são convertidos em ácidos orgânicos, álcoois e dióxido de carbono pelas bactérias acidogénicas. Os produtos da acidogénese são convertidos em ácido acético, hidrogénio e dióxido de carbono. Finalmente, o metano é produzido pelas bactérias metanogénicas a partir do ácido acético, hidrogénio e dióxido de

carbono, bem como diretamente de outros substratos dos quais o ácido fórmico e metanol são os mais importantes (Veeken *et al.*, 2000).

O esquema da Figura 2.6 resume as fases da DA acima expostas e os compostos envolvidos.



**Figura 2. 6. - Caraterização das fases de digestão anaeróbia e compostos envolvidos (Adaptado de Maghanaki *et al.*, 2013).**

### 2.3.2.2 Parâmetros operacionais da Digestão Anaeróbia

Durante a operação de reatores anaeróbios existem alguns parâmetros que influenciam notoriamente o desempenho global do processo. Estes são a temperatura, o pH, o tempo de retenção hidráulico, a carga orgânica de alimentação, a razão carbono/azoto, azoto amoniacal, ácidos gordos de cadeia curta e de cadeia longa.

#### Temperatura

A digestão anaeróbia pode desenvolver-se numa vasta gama de temperaturas (5°C-60°C), no entanto existem três zonas de temperaturas mais favoráveis à ocorrência do processo (Angelidaki *et al.*, 1999). O funcionamento a temperaturas psicrófilas (entre os 5°C e os 25°C) ocorre à temperatura ambiente, permitindo uma necessidade energética reduzida; no entanto a velocidade de degradação da matéria orgânica é baixa.

O funcionamento a temperaturas termófilas (entre os 49°C e os 60°C) é o que permite velocidades de degradação mais rápidas e uma maior remoção de agentes patogénicos, no entanto este regime de funcionamento não é muito usado uma vez que que o gasto de energia térmica no processo, normalmente, não se justifica em termos económicos. Outras desvantagens são a elevada sensibilidade a elementos

tóxicos, a dificuldade em controlar a temperatura e a elevada quantidade de vapor de água no biogás obtido. O regime termófilo pode ser usado em estações de tratamento de efluentes industriais em unidades fabris com um elevado escoamento de energia térmica.

O funcionamento a temperaturas mesófilas (entre 32°C e os 37°C) é o mais usado. Este concilia uma velocidade de reação com o gasto energético, inerente à manutenção da temperatura de digestão, e a estabilidade processual de eleição.

### **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 se o valor baixar dos 6,6 pode levar à destruição da população metanogénica. O pH ótimo da metanogénese anda perto da neutralidade, mas a fase de hidrólise e acidogénese têm valores ótimos entre 5,5 e 6,5, razão pela qual muitas centrais de biogás realizam a digestão em duas fases, 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 2000 mgL<sup>-1</sup> (Yadvika *et al.*, 2004).

### **Taxa de Carga orgânica**

A carga orgânica é determinada como sendo a quantidade de sólidos voláteis totais (SVT) ou carência química de oxigénio (CQO) que entra por dia e por unidade de volume do digestor. A utilização de taxas elevadas 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 fator é determinado como o tempo que em média o líquido é mantido no processo de digestão, sendo calculado como a razão entre o volume do digestor e o caudal volumétrico do efluente. Se não

for selecionado o valor adequado TRH a matéria orgânica pode não ser totalmente degradada, no caso do tempo em que esta se encontra no digestor não ser o suficiente para que os microrganismos se multipliquem e a possam digerir completamente (Cantrell *et al.*, 2008). O tipo de substrato é um fator bastante importante a ter em conta no cálculo de um TRH ideal, visto que a biodegradabilidade deste vai ser determinante.

### **Razão C/N**

Outro fator que tem influência na digestão anaeróbia e que necessita de ser controlado para que os digestores funcionem corretamente é a razão entre a quantidade de carbono e azoto presentes no meio. Durante o processo de digestão anaeróbia os microrganismos utilizam o carbono entre 25 a 30 vezes mais rápido do que o azoto, daí que seja necessário manter uma razão C/N na ordem dos 30/1. Quando os substratos não possuem valores perto dos aconselhados, a co-digestão com outros substratos é uma boa estratégia (Yadvika *et al.*, 2004; Ward *et al.*, 2008). A razão C/N ótima para o processo de digestão anaeróbia situa-se entre 25 e 35 (Sitorus *et al.*, 2013).

### **Azoto amoniacal**

A concentração de azoto amoniacal é definida pela quantidade de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) e ião amónio ( $\text{NH}_4^+$ ) presentes no meio. Estas duas substâncias são responsáveis pela inibição do processo de DA e resultam da degradação biológica da fração do substrato que possui azoto na sua constituição, sendo as proteínas e a ureia os contribuintes mais representativos. 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). A degradação da glicose resultante da fase hidrolítica é afetada à medida que a concentração de ião amónio aumenta no meio, devido à inibição que este provoca na glicólise (Mata-Alvarez *et al.*, 2000). É através da glicólise, mecanismo intracelular responsável pela degradação da glucose obtendo-se energia sob a forma de ATP e ácido pirúvico, que as bactérias vão buscar energia para realizarem o seu metabolismo e por isso a inibição deste processo provoca uma diminuição na produção de biogás.

De todos os microrganismos anaeróbios que participam na DA, os mais afetados pela presença do ião amónio são os metanogénicos. No entanto, como estes microrganismos necessitam de azoto para se desenvolver, só começa ocorrer inibição a partir de concentrações de cerca de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , até lá serve como fonte de azoto.

### **Ácidos gordos de cadeia curta (voláteis)**

Na fase fermentativa do processo de DA são produzidos ácidos gordos voláteis (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 elevadas tornam-se inibidores da metanogénese, devido sobretudo às alterações que provocam no pH do meio. Entre os AGV produzidos durante o processo de digestão, apesar do ácido acético ser o que normalmente se encontra em maiores concentrações, a inibição da metanogénese é mais afetada pelos ácidos propiónico e pelo butírico. A inibição da fermentação da glucose ocorre quando a acumulação de AGV dá origem a concentrações superiores a  $4 \text{ g L}^{-1}$ . A acumulação de AGV ocorre quando a comunidade metanogénica ainda não se encontra devidamente desenvolvida e a taxa de 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**

Os sistemas de DA que utilizam substratos com teores elevados de gorduras são difíceis de operar devido à inibição provocada pelos ácidos gordos de cadeia longa (AGCL). A inibição provocada por estes ácidos afeta 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 protetora 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).

### **2.3.3 Co-digestão**

Co-digestão define-se como o tratamento anaeróbio de uma mistura de, pelo menos, dois substratos diferentes, com o objetivo de melhorar a eficiência do processo de digestão anaeróbia (Alvarez *et al.*, 2010). Assim, no processo de co-digestão encontra-se um equilíbrio entre a razão C/N na mistura dos substratos, assim como dos macro e micronutrientes, pH, inibidores/compostos tóxicos e de matéria seca (Hartmann e Ahring 2003). Assim, há um desempenho mais estável, a produção de um digerido de boa qualidade e um aumento do rendimento e da qualidade do biogás, reduzindo as emissões de gases de efeito de estufa.

Claras vantagens económicas, agronómicas e ambientais podem ser obtidas a partir da gestão de resíduos de frutos ou legumes sazonais, como co-substratos na co-digestão com outros resíduos de explorações pecuárias. Esta gestão permite aproveitar a complementaridade das características dos substratos, uma vez que os resíduos de frutas e legumes têm pH ácido e elevada razão C/N, enquanto o chorume tem pH básico e reduzida razão C/N, otimizando a produção de biogás (Kim *et al.*, 2011; Riaño *et al.*, 2011).

Uma agricultura altamente produtiva pode ser encontrada em várias regiões do País como é o caso da zona oeste, onde a estratégia para uma boa gestão de resíduos poderá passar pela associação entre as atividades agrícola e pecuária, com o objetivo de obter uma maior eficiência energética, agronómica e ambiental.

A co-digestão de resíduos agrícolas e culturas energéticas, em particular, é uma das alternativas principais neste sector, de acordo com o Programa de Desenvolvimento das Nações Unidas (PNUD), que considera esta tecnologia como uma das mais úteis fontes de abastecimento de energia. Além disso, a conversão da matéria orgânica de resíduos biodegradáveis em energia origina uma baixa emissão de CO<sub>2</sub> (Cavinato *et al.*, 2010).

A maioria dos resíduos de fruta e legumes são valorizados agronomicamente em compostagem ou reencaminhados para aterro sanitário. No entanto, devido ao elevado teor em matéria orgânica e água, ocorrem fenómenos de fermentação que conduzem à libertação de odores desagradáveis e são vetores de atração de insetos e roedores (Lin *et al.*, 2011).

Uma vez que estes resíduos têm uma elevada razão C/N (Molinuevo-Salces *et al.*, 2013) e cerca de cerca de 75% (m:m) da matéria orgânica é facilmente biodegradável, o seu tratamento por via biológica é adequado. Entre este tipo de tratamentos tem-se verificado uma tendência crescente para o uso da DA (Bouallagui *et al.*, 2005, 2009; Namsree *et al.*, 2012.). A principal vantagem deste processo, tal como já referido, é a produção de biogás, o qual pode ser utilizado para a produção de energia renovável. Além disso, o digerido pode ser aplicado como um aditivo orgânico (Gomez-Lahoz *et al.*, 2007. Bouallagui *et al.* (2005) confirmou o potencial da DA para a produção de energia a partir de resíduos de frutas contendo 8-18% de sólidos totais (ST) e 86-92% de sólidos voláteis totais (SVT).

No entanto, dado o elevado teor de matéria orgânica biodegradável dos resíduos de fruta, uma das principais limitações da aplicação da DA é a produção rápida de ácidos gordos voláteis (AGV), o que provoca uma diminuição dos valores de pH e inibe a atividade de bactérias metanogénicas (Mata-Alvarez *et al.*, 1992; Bouallagui *et al.*, 2005; Martín *et al.*, 2010). A fim de evitar a inibição pelos baixos valores de pH

resultantes da produção de AGV alguns autores utilizaram co-substratos com elevada concentração de azoto (Garcia-Peña *et al.*, 2011) ou então adicionaram uma base (Verrier *et al.*, 1987; Gomez-Lahoz *et al.*, 2007).

Há ainda a referir a possibilidade de utilizar pré-tratamentos que promovam a solubilização da matéria orgânica (Tanaka *et al.*, 1997) o que é particularmente útil no caso da biomassa, uma vez que esta tem um elevado teor em celulose ou lignina. O pré-tratamento pode quebrar estes polímeros recalcitrantes por processos físicos, térmicos, ou químicos.

Por outro lado, caso não se aplicasse co-digestão a este tipo de resíduos, cuja produção é frequentemente sazonal, teríamos que projetar digestores anaeróbios para tratar grandes quantidades durante um período de tempo reduzido, o que implicava uma desvantagem económica (Llaneza *et al.*, 2009).

O trabalho realizado pretende contribuir para estabelecer sinergias entre os produtores de resíduos frutícolas e hortícolas e de vacarias, suiniculturas, aviários com vista à gestão conjunta dos resíduos gerados, ao nível regional, valorizando o potencial energético/agronómico. Neste sentido, desenvolveu-se um estudo de co-digestão anaeróbia de um resíduo de pera (peras não comercializáveis armazenadas durante um período de 180 dias) com a fração líquida de chorume de uma bovinicultura de produção leiteira. Avaliou-se o efeito do tipo de substrato e o respetivo nível de inclusão na mistura de alimentação, em termos de matéria orgânica, bem como as melhores condições operacionais. Seguiu-se a produção de biogás e a produção específica de metano numa unidade piloto de DA ao longo das quatro fases de ensaio, com duração total de 126 dias.

No sentido de otimizar as condições operacionais para a co-digestão (maximizando a solubilização do substrato de fruta) realizaram-se ensaios prévios em que se avaliou o efeito do armazenamento nas características da polpa de pera, estudando-se diferentes períodos de tempo, em condições estanques e à temperatura ambiente.

### 3. Material e Métodos

#### 3.1. Material

No presente subcapítulo indica-se quais os substratos utilizados nos ensaios experimentais, bem como a sua proveniência e características particulares.

##### 3.1.1. Peras não comercializáveis

As peras não comercializáveis foram fornecidas pela empresa Frutasobreiro, Lda., localizada na quinta dos Ajudantes no distrito de Lisboa, concelho de Mafra, freguesia de Mafra, localidade do Sobreiro, com as seguintes coordenadas geográficas latitude-38°57'20.10"N e longitude 9°21'3.49"W (Figura 3.1).



**Figura 3. 1 - Localização do pomar e câmara frigorífica.**

O clima do local tem como características principais a temperatura média anual que ronda os 15°C, o efeito amenizador do Atlântico faz-se sentir na média das temperaturas máximas, que atinge o seu máximo no mês de agosto com apenas 26°C. Os meses de junho, julho e setembro tem valores muito próximos.

A humidade relativa pode ser considerada elevada, o valor médio anual é de aproximadamente 80% de manhã e 75% às 18h.

Os valores médios anuais de precipitação acentua-se nos 700 mm (entre os 75 a 100 dias de chuva por ano), a velocidade do vento caracterizado por moderado, com uma média de 12,1 Km/h (PMDFCI, 2010).

A colheita das peras foi efetuada de 20 a 31 de Agosto de 2013 e estas foram colocadas numa câmara frigorífica a 0,2°C, situada a 200 metros do local da apanha. Estiveram armazenadas durante 42 dias, tendo ao fim desse tempo sido colocadas à temperatura ambiente durante 15 dias. Já no laboratório do ISA procedeu-se à trituração da pera com auxílio de um triturador (Bertranal 250W).

### **3.1.2. Chorume de vaca leiteira**

O chorume de vaca usado nos ensaios de co-digestão foi recolhido na exploração de vacas leiteiras Rodrigues SAG Lda., situada em Arranhó, concelho de Arruda dos Vinhos.

A exploração ocupa 1,5 ha, mas o total de terras pertencentes à exploração perfaz 40 ha.

O concelho de Arruda dos Vinhos situa-se no distrito de Lisboa confinado a Sul com o Município de Loures, a Norte com o de Alenquer, a Poente com os de Sobral de Monte Agraço e Mafra, e a Nascente com o de Vila Franca de Xira. Este concelho distancia-se apenas 36 km da cidade de Lisboa e integra a Comunidade Intermunicipal do Oeste e a Região de Turismo do Oeste.

O concelho tem uma área total de 77,7 km<sup>2</sup>, e é constituído por quatro freguesias, uma delas é Arranhó que tem uma área de 21,23 km<sup>2</sup>.

Para a recolha das amostras fez-se uma prévia homogeneização no local de armazenamento (nitreira) de forma a ter amostras compostas representativas da realidade. A recolha foi feita para recipientes de plásticos posteriormente armazenados no frio (4°C) até à sua posterior preparação e caracterização analítica.

As características físico químicas das amostras impossibilitavam a sua utilização sem qualquer tipo de pré-tratamento, tendo sido necessário proceder a uma diluição com água seguido de uma crivagem com malha de 5 mm.

## **3.2. Metodologia**

Neste trabalho foram realizados três ensaios exploratórios para avaliar o efeito do tempo de armazenamento nas características do puré de pera. Posteriormente, separou-se a fração líquida do puré e esta fração foi utilizada como co-substrato nos ensaios de co-digestão anaeróbia.

O ensaio de digestão anaeróbia foi dividido em quatro fases, duas com apenas um substrato e duas de co-digestão.

### 3.2.1. Caracterização analítica realizada nos ensaios experimentais

Os fluxos utilizados como substratos na digestão anaeróbia e respectivos efluentes digeridos foram caracterizados pela determinação dos seguintes parâmetros: Carência Química de Oxigênio (CQO), bruto e solúvel, Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis Totais (SVT) e Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), Azoto Amoniacal ( $N-NH_4^+$ ), Azoto Kjeldahl ( $N_K$ ), Fósforo Total ( $P_T$ ), pH e Condutividade Elétrica (CE), de acordo com APHA (1998).

### 3.2.2. Ensaio experimentais

#### 3.2.2.1. Ensaio de armazenamento do puré de pera

Uma vez que a pera tem uma produção sazonal, o uso dos resíduos de pera (pera não comercializável) como substrato para a digestão anaeróbia implica o seu armazenamento. Assim, no sentido de avaliar a influência do armazenamento nas características do puré e potenciais implicações na gestão deste recurso, realizaram-se três ensaios laboratoriais.

#### Ensaio Exploratórios

Este ensaio teve como objetivo avaliar o efeito do armazenamento nas características do puré de pera, durante um reduzido espaço de tempo (6 dias).

Para este efeito, procedeu-se à trituração de 6Kg de pera com auxílio de um triturador (Bertranal 250W), durante cerca de 5 minutos.



Figura 3. 2 – Pera não – comerciável.



**Figura 3. 3 - Puré de Pera**

O puré obtido da trituração da pera foi posteriormente analisado, para se proceder à caracterização do cenário de referência.

**Tabela 3. 1. Caracterização do puré de pera com 0 dias de armazenamento**

Parâmetro	Puré de Pera (0 dias de armazenamento)
pH	4,4 ± 0,1
CE (mS cm <sup>-1</sup> )	1,4 ± 0,94
ST (g kg <sup>-1</sup> )	193,6 ± 21,2
SVT (g kg <sup>-1</sup> )	190,1 ± 21,3
Índice de refração (%)	17,2 ± 1,1
CQO (g kg <sup>-1</sup> )	203,4 ± 25,3
CQO <sub>solúvel</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	79,0 ± 8,7
N <sub>K</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	393,4 ± 25,0
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	33,3 ± 5,6
N-org (mg kg <sup>-1</sup> )	360,1 ± 7,6
C/N	279,8 ± 13,7

De seguida, colocaram-se 500 g de puré de pera em nove frascos, numa série de três repetições, tendo-se realizado a medição dos parâmetros: temperatura (°C), através do equipamento Trotec modelo BT20; a CE, o  $E_H$ , e o pH usando uma sonda multi-paramétrica da marca WTM (modelo 343 D) e o teor em açúcar ou índice de refração (Brix), medido com o refratômetro de bolso da marca Atago (modelo Pal-Alpha). A Figura 3.4 apresenta ambos os equipamentos referidos.

Na Tabela 3.2., apresenta-se a calendarização das caracterizações do puré de pera ao longo do armazenamento durante 7 dias.



Figura 3. 4 – Sonda multi-paramétrica WTW MULT 343 D e Refratômetro de bolso Atago.

Tabela 3. 2 – Calendarização das Medições a curto prazo

Data de Medição	Frascos
31 de Outubro de 2012	T <sub>1</sub> A,T <sub>1</sub> B,T <sub>1</sub> C
5 de Novembro de 2012	T <sub>2</sub> A,T <sub>2</sub> B,T <sub>2</sub> C
6 de Novembro de 2012	T <sub>3</sub> A,T <sub>3</sub> B,T <sub>3</sub> C

### Ensaio médio prazo

Este ensaio teve como objetivo avaliar o efeito do armazenamento por um período de 60 dias.

No dia 20 de Novembro, foram triturados 12 kg de pera, colocando-se 0,5 kg em 16 frascos, numa série de 4 repetições, com 15 dias de intervalo. Os parâmetros monitorizados foram os já descritos em 3.2.2.1.

Na Tabela 3.3., apresenta-se a calendarização das caracterizações do puré de pera ao longo do armazenamento durante 60 dias.

**Tabela 3. 3 – Calendarização das Medições a médio prazo**

Data de Medição	Frascos
<b>4 de Dezembro de 2012</b>	T <sub>1</sub> A,T <sub>1</sub> B,T <sub>1</sub> C, T <sub>1</sub> D
<b>18 de Dezembro de 2012</b>	T <sub>2</sub> A,T <sub>2</sub> B,T <sub>2</sub> C, T <sub>2</sub> D
<b>4 de Janeiro de 2013</b>	T <sub>3</sub> A,T <sub>3</sub> B,T <sub>3</sub> C, T <sub>3</sub> D
<b>21 de Janeiro de 2013</b>	T <sub>3</sub> A,T <sub>3</sub> B,T <sub>3</sub> C, T <sub>3</sub> D

No dia 21 de Janeiro procedeu-se à abertura de 2 frascos de amostra de cada série, aleatoriamente, para a realização de uma filtração em vácuo com papel de filtro MN 640W, com diâmetro de 150 mm. O objetivo consistia na separação da parte sólida da parte líquida, para assim se puderem realizar as análises do pH, CE, CQO, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N<sub>K</sub>, P<sub>T</sub>.

Na última etapa do estudo foi analisado o conteúdo dos restantes 8 frascos com 120 dias, procedendo-se a uma filtração a vácuo de forma a ser possível a determinação dos seguintes parâmetros no licor: SVT, ST, CE, pH, E<sub>H</sub>, CQO, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N<sub>K</sub>, P<sub>T</sub>, C/N, Índice de refração, C<sub>T</sub>, CBO<sub>5</sub> e CBO<sub>21</sub>.

### Ensaio longo prazo

Este ensaio teve como objetivo avaliar o efeito do armazenamento por um período de 180 dias nas características do puré de pera.

A trituração realizada para o ensaio descrito em 3.2.2 originou resíduos de amostra, permitindo reutilizá-los num novo ensaio para testar o efeito da temperatura no armazenamento das amostras. Assim sendo, as amostras foram colocadas em quatro frascos para posterior comparação, em que dois foram mantidos à temperatura ambiente e os outros dois foram conservados a -18<sup>o</sup>C, numa arca frigorífica.

### 3.2.2.2. Ensaios de co-digestão anaeróbia

Recorreu-se ao processo de co-digestão com a integração de um substrato de uma vacaria do concelho da Arruda dos vinhos, visto as características das análises do resíduo de pera rocha efetuadas anteriormente não apontarem para a viabilidade de utilização como único substrato.

A mistura chorume/águas de lavagem e licor de pera facilita o equilíbrio de vários parâmetros químicos, especialmente o pH, CQO e a razão C/N.

#### **Lay-out experimental**

O trabalho experimental foi realizado num reator de mistura completa (CSTR) sob regime mesofílico ( $37 \pm 0,5$  °C) com aquecimento através da utilização de manta térmica.

O reator trabalha sob Regime Contínuo, ou seja, é alimentado todos os dias e à medida que é alimentado, o efluente é retirado, de maneira a manter o mesmo volume útil. O volume total do reator é 6 L e o volume útil corresponde apenas a 4 L. A alimentação processa-se num tubo com ajuda da bomba que esta em agitação de modo a auxiliar a homogeneização da biomassa em suspensão no interior do digestor e a saída do efluente.

Na Figura 3.5 apresenta-se um esquema do equipamento piloto, que é constituído por reservatórios do substrato (1) e (2), reservatório da mistura (3), reator de DA (4), reservatório de recolha de digerido (5), contador de gás (6), analisador de gás (7), recipiente de biogás (8) e computador equipado com *software* que permite controlar a temperatura e a bomba de alimentação (9).

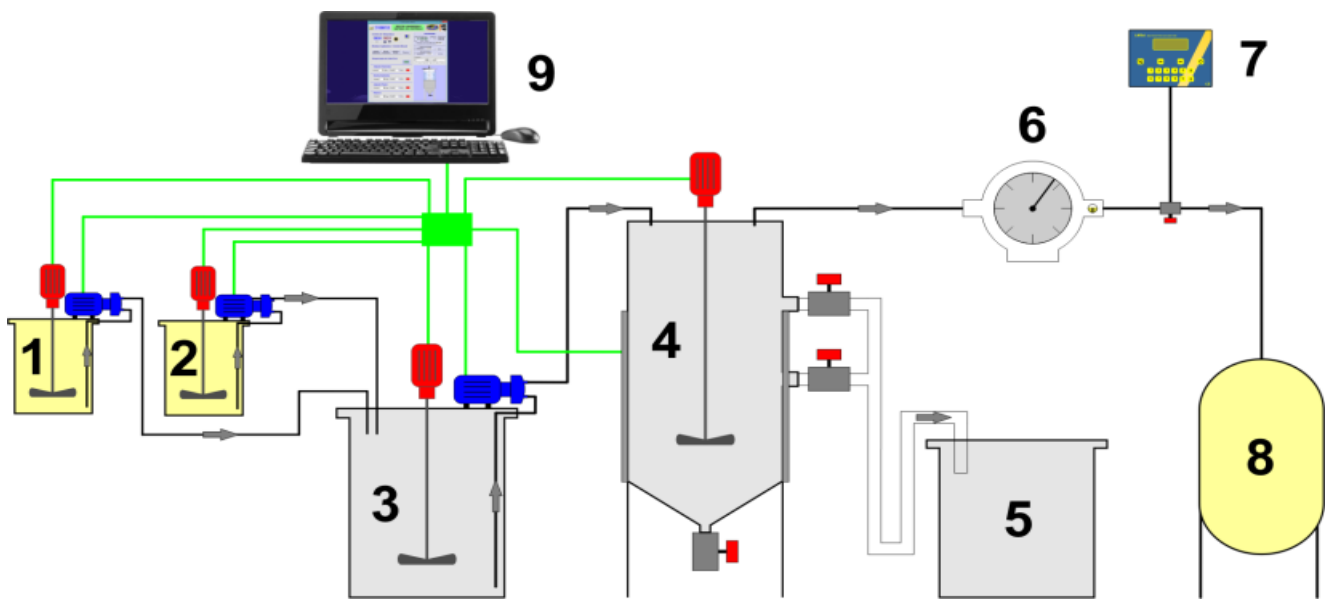


Figura 3.5 – Esquema da Unidade Piloto

#### Cronograma dos ensaios

Os ensaios de co-digestão tiveram uma duração global de 128 dias, podendo estabelecer-se 4 fases:

1. **Fase 1:** Com uma duração de 42 dias, tendo sido iniciada a 6 de agosto e concluída a 16 de Setembro. Esta fase incluiu 3 ciclos de alimentação, com tempo de retenção hidráulico (TRH) de 14 dias e volume de alimentação de 286 mL. A alimentação consistiu na utilização de chorume proveniente de uma vacaria, tendo este sido diluído (1:2, v/v). O número de cargas semanais fez um total de 5 até alcançar uma produção constante de biogás, atingindo um estado estacionário.
2. **Fase 2:** Com uma duração de 28 dias, teve início a 17 de Setembro e fim a 14 de outubro, composto por dois tempos de retenção de 14 dias com uma alimentação de 286 mL, ou seja 71,5 mL de licor de pera com uma diluição (1:4, v/v) e 214,5 mL de chorume diluído (1:2, v/v), com 5 cargas semanais;
3. **Fase 3:** teve uma duração de 30 dias com início a 15 de outubro e fim 13 de novembro constituído por dois tempos de retenção de 14 dias com uma alimentação de 286 mL, ou seja 214,5 mL de licor de pera com uma diluição (1:4, v/v) e 71,5 mL de chorume com uma diluição (1:2, v/v) com 5 cargas semanais.
4. **Fase 4:** teve uma duração de 28 dias com início a 14 de novembro e fim a 11 de dezembro, sendo constituído por dois tempos de retenção de 14 dias com uma alimentação de 286 mL de licor de pera com uma diluição (1:4, v/v) com 5 cargas semanais. Nesta fase, houve necessidade de correção de pH com NaOH a 25%.

As condições operacionais apresentam-se resumidas na Tabela 3.4

**Tabela 3. 4 – Resumo das condições operacionais do ensaio de co-digestão anaeróbia.**

Fases	Duração (dias)	Nº de Cargas semanais	Volume de Alimentação (mL)	TRH (dias)	Pera (1:4) (mL)	Chorume (1:2) (mL)
1 <sup>a</sup>	42	5	286	14	0	286
2 <sup>a</sup>	28	5	286	14	71,5	214,5
3 <sup>a</sup>	28	5	286	14	214,5	71,5
4 <sup>a</sup>	28	5	286	14	286	0

A produção de biogás foi medida diariamente sempre às 12h00 exceto ao fim de semana onde não são feitos registos, a qualidade do gás foi medida semanalmente, onde se quantificaram o CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> em percentagem e H<sub>2</sub>S em ppm.

Semanalmente foram realizadas análises químicas tanto à mistura de alimentação como à saída (digerido) de acordo com APHA (1998). No entanto, para uma melhor vigilância do processo, diariamente eram monitorizados os valores de pH e CE da mistura de alimentação e do digerido.

Neste trabalho calculou-se o *Specific Energy Loading Rate* (SELR) para cada fase. Este parâmetro permite ajustar as condições operacionais do reator pois possibilita perceber se este se encontra em carência ou excesso de alimentação, de maneira a otimizar a carga de alimentação *versus* biomassa no interior do reator maximizando a eficiência da degradação dos substratos aumentando o rendimento em biogás. O SELR expressa a relação entre a energia fornecida (expressa pela carga em CQO) e a biomassa presente no reator (expressa pela massa de SVT).

A maioria dos substratos sujeitos a digestão anaeróbia é estável até valores de SELR de 0,4 g CQO/ g SVT.d, mas alguns parecem continuar o processo da digestão mesmo com valores superiores ao referido, possivelmente devido à sua solubilidade (Panter e Nilsen, 2011).

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Ensaio de armazenamento

Neste subcapítulo são demonstrados os resultados obtidos nos ensaios de aptidão para a digestão consoante o período de armazenamento do substrato (puré de pera). Os períodos de armazenamento considerados estão divididos em “curto prazo” referente ao armazenamento de 7 dias, “médio prazo” referente ao período de armazenamento de 60 dias e “longo prazo” referente ao armazenamos de 180 dias.

#### 4.1.1. Ensaio a curto prazo

No ensaio a curto prazo, com uma duração de 7 dias de armazenamento, mediante os valores apresentados na Tabela 4.1 bem como o comportamento do parâmetros na Figura 4.4., verifica-se que no  $T_2$  ocorre um máximo de pH e CE, ocorrendo simultaneamente um mínimo de  $E_H$ . Estas alterações poderão sugerir que a partir do  $T_2$  poderá ocorrer a mudança da fase de hidrólise para a fase de fermentação. No entanto, para comprovar esta teoria, será necessário proceder-se a um maior número de repetições destes ensaios, mantendo as condições de armazenamento.

**Tabela 4. 1 – Resultados dos Parâmetros monitorizados no ensaio a curto prazo durante 7 dias**

	$T_0$	$T_1$	$T_2$	$T_3$
<b>Temperatura (°C)</b>	23,6	24,17 ± 0,17	23,37 ± 1,88	23,30 ± 0,10
<b>pH</b>	4,38	4,35 ± 0,02	4,59 ± 0,25	4,41 ± 0,05
<b><math>E_H</math> (mV)</b>	264	- 407,00 ± 20,40	- 440,30 ± 8,30	- 406,34 ± 45,66
<b>CE (<math>\mu\text{s cm}^{-1}</math>)</b>	776	761 ± 536,11	1818 ± 222,74	1413,67 ± 513,13
<b>Índice de Refração (%)</b>	18	18,1 ± 0,10	17,5 ± 0,00	17,5 ± 0,00

#### 4.1.2. Ensaio a médio prazo

##### Armazenamento do puré de pera

Considerando a Tabela 4.2, os resultados indicam um decréscimo do teor de açúcar, o que pode também ser justificado pelo decréscimo do pH e do índice de refração, sugerindo assim que ocorre fermentação. Por outro lado, verifica-se uma diferença significativa entre as características da amostra referente ao Tempo 0 (puré de pera fresco) e as dos restantes tempos estudados. Contudo, o armazenamento superior a 15 dias não influencia significativamente as características do puré de pera.

**Tabela 4. 2 - Resultados obtidos através da análise estatística da caracterização do puré de pera a médio prazo (60 dias)**

Tempo / Parâmetros	0	15	30	45	60
<b>E<sub>H</sub> (mV)</b>	242,3 <sup>b</sup>	141,2 <sup>a</sup>	133,2 <sup>a</sup>	132,1 <sup>a</sup>	117,3 <sup>a</sup>
<b>CE (mS cm<sup>-1</sup>)</b>	2,1 <sup>a</sup>	2,9 <sup>b</sup>	3,0 <sup>b</sup>	3,1 <sup>b</sup>	2,9 <sup>b</sup>
<b>pH</b>	4,4 <sup>b</sup>	3,6 <sup>a</sup>	3,6 <sup>a</sup>	3,5 <sup>a</sup>	3,5 <sup>a</sup>
<b>Índice de Refração (%)</b>	16,4 <sup>c</sup>	7,5 <sup>b</sup>	7,5 <sup>b</sup>	6,7 <sup>ab</sup>	6,0 <sup>a</sup>
<b>Temperatura (°C)</b>	23,6 <sup>c</sup>	20,7 <sup>a</sup>	23,1 <sup>b</sup>	20,4 <sup>a</sup>	20,5 <sup>a</sup>

\*Os valores apresentados consistem na média aritmética das 4 repetições; os valores identificados com a mesma letra não são significativamente diferentes (LSD test, P <0,05)

Ao compararmos o ensaio a curto prazo com o ensaio a médio prazo e observando os resultados para o Tempo 0 (dia da trituração), que diferem em 15 dias, verificamos que no ensaio a médio prazo há um aumento da CE e uma diminuição do E<sub>H</sub> e do índice de refração em relação ao curto prazo, mantendo-se o pH e a temperatura constantes, podendo-se concluir que um maior estado de degradação tem maior influência na CE, E<sub>H</sub> e índice de refração.

##### Obtenção do Licor de Pera

Após o ensaio de armazenamento do puré de pera a médio prazo (60 dias), procedeu-se a uma filtração a vácuo, para que a fração líquida (licor de pera) resultante desta separação pudesse ser caracterizada (Tabela 4.3.).

Posteriormente, para avaliar de que forma o fator tempo influencia as características físico-químicas do licor de pera, procedeu-se a uma nova separação sólido/líquido, utilizando o puré armazenado durante 120 dias.

O licor obtido neste novo ensaio foi igualmente caracterizado (Tabela 4.4.), permitindo a comparação entre os dois licores.

**Tabela 4. 3 – Resultados da caracterização do licor de pera obtido do puré armazenado durante 60 dias**

Parâmetros	Valores
pH	3,56 ± 0,03
CE (mS cm <sup>-1</sup> )	3,01 ± 0,06
CQO (g O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	104,72 ± 19,14
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	14,93 ± 1,77
N <sub>K</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	114,12 ± 11,20
P <sub>T</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	65,72 ± 3,92

**Tabela 4. 4 - Caracterização do licor de pera obtido do puré armazenado durante 120 dias**

Parâmetros	Valores
ST (g L <sup>-1</sup> )	50,4
SVT (g L <sup>-1</sup> )	45,3
pH	3,4
CE (mS cm <sup>-1</sup> )	3,2
E <sub>H</sub> (mV)	255
Índice de Refração (%)	7,9
C <sub>T</sub> (g L <sup>-1</sup> )	26,3
Razão C/N	166,3
CQO Filtrado (g O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	139,2
CBO <sub>5</sub> (g L <sup>-1</sup> )	24,4
CBO <sub>21</sub> (g L <sup>-1</sup> )	37,9
CBO <sub>5</sub> (g L <sup>-1</sup> ) (pH corrigido)	36,6
CBO <sub>21</sub> (g L <sup>-1</sup> ) (pH corrigido)	89,8
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	13,4
N <sub>K</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	158,0
P <sub>T</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	67,7

Comparando os resultados obtidos nos ensaios com os dois tempos de armazenamento, o licor de pera não apresenta diferenças relevantes ao nível dos parâmetros analisados. Assim sendo, tal como concluído anteriormente na análise estatística efetuada, o armazenamento do puré de pera não compromete as características do licor obtido, podendo ser uma mais-valia do ponto de vista da gestão dos resíduos.

### 4.1.3. Ensaio a longo prazo

Neste ensaio as quatro amostras de puré de pera foram divididas em dois grupos de dois, um dos grupos foi mantido numa arca frigorífica, enquanto que o outro foi mantido à temperatura ambiente. Aquando da obtenção dos resultados analíticos, verificou-se que ambos os grupos de amostras revelaram resultados semelhantes e sem grande variação, pelo que se optou por agrupar estes resultados como a média das quatro amostras. Assim, os resultados obtidos para período de 180 dias, demonstram que o efeito do armazenamento nas características da polpa (Tabela 4.5) pode indicar a ocorrência de fermentação, isto é sugerido pelo decréscimo do pH e índice de refração, cerca de 20% e 68%, respetivamente.

**Tabela 4. 5 - Resultados da caracterização do puré de pera obtido do puré armazenado durante 180 dias**

Parâmetros	Valores
<b>pH</b>	3,5 ± 0,04
<b>CE (mS cm<sup>-1</sup>)</b>	2,9 ± 0,6
<b>ST (g kg<sup>-1</sup>)</b>	162,9 ± 1,2
<b>SVT (g kg<sup>-1</sup>)</b>	151,4 ± 1,1
<b>Índice de Refração (%)</b>	5,5 ± 0,8
<b>CQO<sub>bruto</sub> (g kg<sup>-1</sup>)</b>	190,6 ± 19,2
<b>CQO<sub>solúvel</sub>(g kg<sup>-1</sup>)</b>	179,0 ± 16,5
<b>N<sub>T</sub> (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	354,1 ± 19,3
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	229,3 ± 9,2
<b>N-N<sub>org</sub> (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	124,8 ± 6,6
<b>C/N</b>	248,1 ± 11,2

O CQO<sub>bruto</sub> revelou uma ligeira diminuição (cerca de 6%) não comprometendo a sua utilização como matéria-prima em processos de DA. Outro aspeto importante é o fato de a fração solúvel do CQO ter aumentado (2,3 vezes) após o período de armazenamento, o que tem um efeito positivo no desempenho do processo de DA na medida em que mais matéria está prontamente disponível para biodegradação. A CE teve o mesmo comportamento, aumentando cerca de 50%, o que pode ser explicado pelo processo de fermentação verificado durante o armazenamento. Estes resultados estão de acordo com os valores consultados em Ferreira *et al.*, (2009), onde foi observado que a conversão microbótica dos

hidratos de carbono solúveis disponíveis em ácidos e álcool desenvolveu um ambiente com pH baixo, adequado à preservação da matéria orgânica (apenas 5% do CQO foi perdido durante os três meses de armazenamento).

Os resultados obtidos podem ser muito úteis para a gestão da polpa na medida em que indicam que o armazenamento por longos períodos tem um efeito preventivo e melhora a solubilização da matéria orgânica, o que é benéfico para o processo de DA.

#### 4.2. Ensaio de co-digestão

Após os ensaios relativos ao efeito do tempo de armazenamento nas características do puré de pera e a influência enquanto substrato da digestão anaeróbia, foi realizado um ensaio de digestão anaeróbia. Os resultados deste ensaio, que completou quatro fases diferentes, serão apresentados sob a forma de artigo científico intitulado “*Anaerobic co-digestion of dairy slurry manure and pear waste: farm scale energy production and waste management solution*” submetido a uma revista internacional da especialidade a Bioresource Technology.

# Anaerobic co-digestion of dairy slurry manure and pear waste: farm scale energy production and waste management solution

Dias, T., Fragoso, R.\*, Duarte, E.

Departamento de Ciência e Engenharia de Biosistemas, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal

\*Corresponding author: [ritafragoso@isa.ulisboa.pt](mailto:ritafragoso@isa.ulisboa.pt), Tel.: +351 213653425

## Abstract

Anaerobic co-digestion of pre-treated dairy cattle slurry (LS) with pear waste after a storage period (PLF) was tested at four inclusion levels: 0%, 25%, 75% and 100%. Inclusion levels consisted in the replacement of the volatile solids (VS) from the LS with the VS from PLF keeping the organic loading rate around  $1.1 \pm 0.4$  g SV L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>. Progressive increase of PLF percentage improved specific methane production (SMP) in comparison to single substrate (phase I), about 1.5, 2.5 and 3 times, for phases II, III and IV, respectively. Moreover, storage of pear waste did not compromise its use in AD. This fact is important as pear production is seasonal and because it will simplify the management of this co-substrate. Overall, it can be said that the decentralized co-digestion of slurry and pear waste seems an interesting approach as a farm scale energy production and as waste treatment solution.

Keywords: Co-digestion, fruit waste, dairy slurry, methane yield, waste management.

## 1. Introduction

The large amount of waste produced along the food chain (from agriculture, to industrial processing, retail and household consumption) leads to the need to find alternative valorisation options, namely extraction of valuable compounds or as substrate for energy production. Mirabella et al. (2014) extensively review the options for the valorisation of food manufacturing waste.

Fruit waste (FW) is very rich in organic matter and has a tendency to undergo fermentation, what can jeopardise its management. The most common treatment for FW is composting but several authors have studied the feasibility of using FW as a substrate for anaerobic digestion (Arhoun et al., 2013; Bouallagui et al., 2003, 2005 and 2009; Coalla et al., 2009; Garcia-Peña et al., 2011; Hamelin et al., 2014; Scano et al., 2014; Shen et al., 2013; Sitorus et al., 2013).

Nevertheless, the high biodegradability of FW leads to the production of volatile fatty acids resulting in a rapid decrease in pH that inhibits the methanogenic activity (Jiang et al., 2012). Anaerobic co-digestion technology provides simultaneous digestion of different solid and

liquid wastes, and can be an interesting strategy to avoid system acidification. This technology allows achieving more appropriate carbon to nutrient ratio (C/N/P) by co-digesting nutrient-rich and highly chemical oxygen demand (COD) concentrated wastes what contributes to pH regulation and to avoid possible ammonia inhibition problems.

An example of substrates with high buffering capacity (alkalinity) is livestock slurry. Despite the fact that the common practice for slurry management is landspreading, normally there is a surplus, which can be used in anaerobic digestion. This way, the decentralized co-digestion of slurry and FW seems as an interesting approach as a farm scale energy production and as waste treatment solution. Clear economic advantages may be obtained from the management of seasonal fruit wastes by co-digestion at existing facilities, which are working throughout the year with other residues.

Several studies have reported the advantages of anaerobic co-digestion of slurry and food waste, showing that experimental methane yields obtained for the mixtures resulted in higher values than those obtained from single substrates (Estevez et al., 2012; Giuliano et al., 2013; Molinuevo-Salces et al., 2013). Lin et al. (2012) investigated batch anaerobic co-digestion of pulp and paper sludge and food waste at different mixture ratios. The authors reported higher methane yield and organics removal efficiency and also more buffering capacity for the co-digestion scenario to single-substrate digestion.

On another hand, it is known that solubilisation of particulate COD can be a critical aspect in AD, as the microbial consortia require organic matter in soluble form. Several treatments have been applied to food waste (e.g. thermal, enzymatic, mechanical, etc.) with the aim of maximizing COD solubilisation (Graunke and Wilkie, 2014).

World pear production in 2011 was about 24 million tons, accordingly to the Statistical Database of the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAOSTAT).

China is the first producer with 67% (16 million tons) of world production. In Portugal, pera rocha variety represents 97% of the total production circa 190000 tons (ANP, 2013).

The purpose of the present work was to study the co-digestion of a fruit waste (non-marketable pears) with dairy slurry, under mesophilic conditions in a completely mixed stirring tank reactor (CSTR). The effect of substrate type and inclusion level on specific biogas production (SGP) and specific methane production (SMP) was evaluated.

## 2. Materials and methods

### 2.1 Materials

#### Pear waste

Pears from Frutasobreiro, Lda. were harvested in August and kept refrigerated ( $0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ ) until October. Non-marketable pears, pear waste (PW), were stored and transported to the laboratory where they were pulped. As pear waste management will probably include a storage period at room temperature, the effect of storage on pulp characteristics was assessed. For that purpose 2 plastic 1L bottles were filled with 500 mL of pulp and kept closed at room temperature for 180 days. After this period key parameters were measured. The bioconverted pulps were joined and filtered through a 150 mm filter to separate the liquid and solid fractions. The pear liquid fraction (PLF), representing 60% of the total volume of pear pulp, was characterized to be used as co-substrate in the anaerobic digestion trial.

#### Dairy slurry

Slurry was obtained from a 120 dairy cattle farm unit, located in a municipality 40 km north from Lisbon, Portugal. Once a week slurry was diluted with water (1:2 ratio) and sieved to remove coarse material and afterwards be used as the main substrate (LS).

Figure 1 summarizes the procedures for substrates preparation for co-digestion trial to be performed in the AD pilot unit.

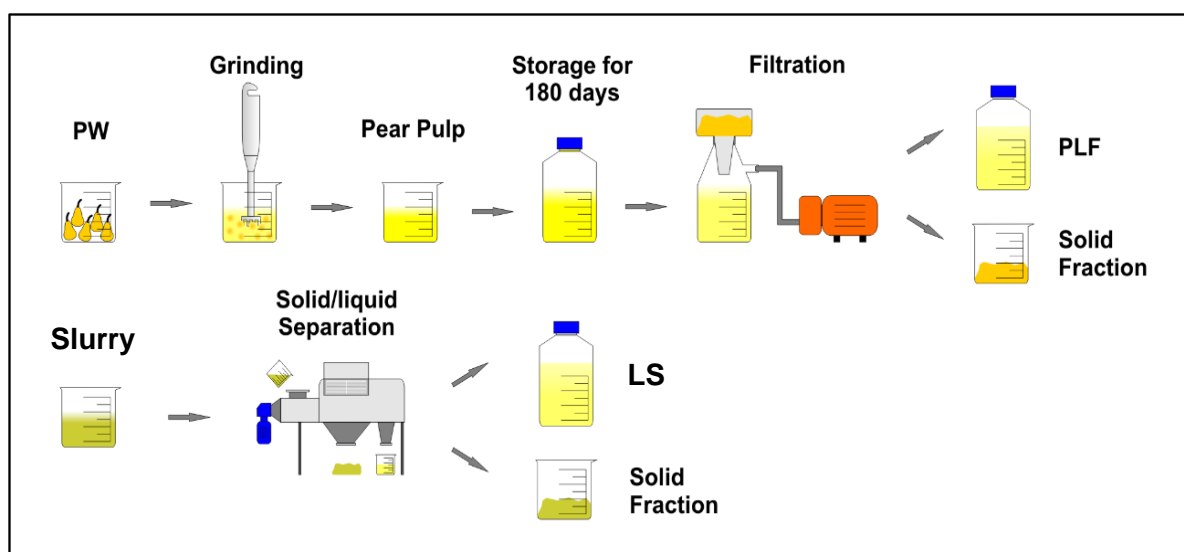


Figure 1 – Substrates preparation procedure (LS – liquid slurry, PLF – pear liquid fraction).

## 2.2 Analytical methods

The following parameters were determined according to standard methods (APHA, 1998): pH, electrical conductivity (EC), total solids (TS), volatile solids (VS), chemical oxygen demand (COD), total Kjeldhal nitrogen (TKN), organic nitrogen (Norg), ammonium nitrogen ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) and total phosphorus (TP). Refractive index (BRIX) was determined using Atago Digital Pocket refractometer. The chemical characterization of pear pulp before and after a storage period of six months is presented in Table 1. Table 2 summarizes the characteristics of pre-treated dairy slurry (LS) and pear liquid fraction (PLF).

## 3. Pilot-scale anaerobic digestion assays

### 3.1 Feedstock

PLF diluted (1:4) was mixed with LS in different percentages (v:v) according to the trial plan: phase I (0% PLF + 100%), phase II (25% PLF + 75% LS), phase III (75% PLF + 25% LS), phase IV (100% PLF + 0% LS). In phase IV, as only PLF was used which is acidic it was necessary to correct pH to a value around 7.0 with NaOH (25%).

### 3.2 Experimental set-up

Figure 2 - shows the pilot scale anaerobic digestion unit used for the experimental trial.

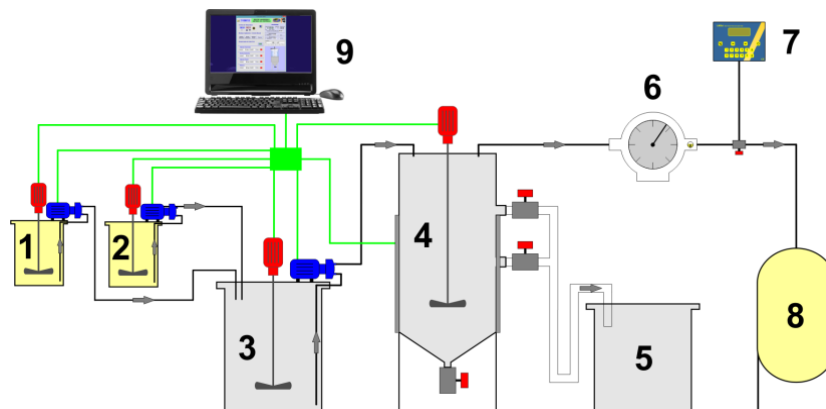


Figure 2 - Pilot-scale AD: 1 and 2 – substrate storage tanks, 3 - Feed tank with continuous mixing, 4 - AD reactor, 5- digestate collection tank, 6 - gas meter, 7 - gas analyser, 8 - gas holder, 9 - PLC control system.

The completely mixed stirring reactor has an overall volume of 6 L, it is partially insulated with a polymeric layer and equipped with a radial stirrer and an electrical heating system, which guarantees an operating temperature up to  $37 \pm 2$  °C.

The biogas collection system includes a flow meter and a gasholder. The digestate is removed from the reactor gravimetrically and conveyed to the digestate tank.

The pilot plant is controlled by a PLC system that receives signals from the different sensors and drives the main electrical and pneumatic pieces of equipment (pumps, stirrers, heaters, etc.).

### 3.3 Operating procedures and process monitoring

The monitoring period lasted 126 days and included four different phases, in which PLF was tested in co-digestion with LS at four inclusion levels: 0% (phase I), 25% (phase II), 75% (phase III) and 100% (phase IV). Inclusion levels consisted in the replacement of the volatile solids (VS) from the LS with the VS from PLF. This procedure aimed at identifying the optimum operating parameters of the AD process to achieve the efficient conversion of PLF into biogas.

The reactor was kept in mesophilic conditions ( $37 \pm 0.5$  °C) throughout the trial. Phase I lasted 42 days, the reactor was continuously operated for three consecutive hydraulic residence time (HRT) of 14 days to achieve steady state conditions. In phases II to IV the reactor was operated for two consecutive HRT to keep steady-state conditions.

The most important operating parameters, such as: pH, EC, TS, VS, COD, TKN, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> were monitored, both in feed and digestate, to control the process performance. The operational parameters organic loading rate (OLR), gas production rate (GPR), biogas quality and specific methane production (SMP) were measured during the experimental trial. GPR was measured daily using a gas meter (Contigea Schlumberger instruments) and biogas composition in methane (CH<sub>4</sub>), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) was determined once a week by portable equipment (GAS DATA Multifunction analyser). To follow the digester performance the parameter specific energy-loading rate (SELR) was calculated after each steady state cycle, according to Panter et al., 2011.

## 4. Results and discussion

### 4.1 Substrate characterization

The main characteristics of pear pulp before and after storage for 180 days are presented in Table 1.

Table 1 - Characterization of pear pulp before and after storage for 180 days.

Parameter	PW	PW180 days
<b>pH</b>	4.4 ± 0.1	3.5 ± 0.04
<b>EC (mScm<sup>-1</sup>)</b>	1.4 ± 0.94	2.9 ± 0.6
<b>TS (g kg<sup>-1</sup>)</b>	193.6 ± 21.2	162.9 ± 1.2
<b>VS (g kg<sup>-1</sup>)</b>	190.1 ± 21.3	151.4 ± 1.1
<b>Refractive Index (%)</b>	17.2 ± 1.1	5.5 ± 0.8
<b>CQO (g kg<sup>-1</sup>)</b>	203.4 ± 25.3	190.6 ± 19.2
<b>CQOsoluble (g kg<sup>-1</sup>)</b>	79.0 ± 8.7	179.0 ± 16.5
<b>TKN-N (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	393.4 ± 25.0	354.1 ± 19.3
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	33.3 ± 5.6	229.3 ± 9.2
<b>Norg-N (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	360.1 ± 7.6	124.8 ± 6.6
<b>C/N</b>	279.8 ± 13.7	248.1 ± 11.2

Regarding the effect of storage for 180 days on pulp characteristics, results point out to the occurrence of fermentation confirmed by the pH and refractive index decrement, around 20% and 68%, respectively. Total COD showed only a slight decrease (about 6%) not compromising its use as feedstock for AD process. Another important aspect is that COD soluble fraction increased (2.3 times) after the storage period, this has a positive effect on AD performance, as more material is readily available for biodegradation. EC followed the same behaviour, increasing around 50%, what can be explained by the fermentation process during storage. These results are in agreement with Ferreira et al. (2007) that observed microbial conversion of free soluble carbohydrates into acids and ethanol developing a low pH environment suitable to preserving organic material (only 5% of total COD was lost during a 3 months storage period). The results obtained can be very useful for pulp management as they indicate that storage for long periods has a preservative effect and improves organic matter solubilisation what is beneficial for AD process.

## 4.2 Feedstock characterization

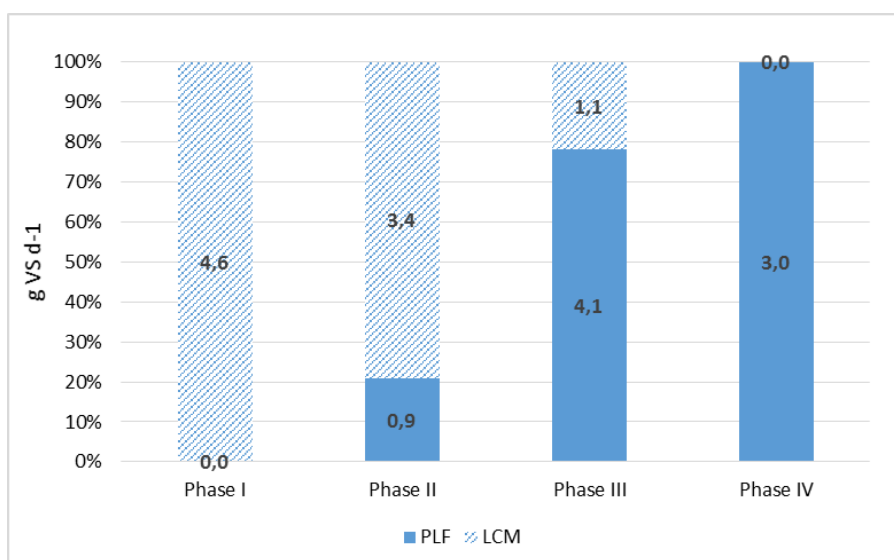
The main characteristics of the feedstock used in AD trial are listed in Table 2.

**Table 2** - Pre-treated dairy slurry (LS) and pear liquid fraction (PLF) characteristics.

Parameter	LCM (1:2)	PLF (1:4)
pH	7.0 ± 0,3	4.6 ± 1.1
EC (mS cm <sup>-1</sup> )	11.3 ± 0.5	1.8 ± 0.6
TS (g L <sup>-1</sup> )	33.7 ± 5.8	17.6 ± 8.4
VS (g L <sup>-1</sup> )	24.0 ± 4.5	16.5 ± 7.4
VS/TS (%)	71	92
COD (g L <sup>-1</sup> )	40.7 ± 4.8	35.8 ± 5.1
TKN (g L <sup>-1</sup> )	1.2 ± 0.1	0.08 ± 0.02
NH <sup>4+</sup> -N (g L <sup>-1</sup> )	0.8 ± 0.1	0.03 ± 0.02
Norg (g L <sup>-1</sup> )	0.3 ± 0.02	0.04 ± 0.01
C (g L <sup>-1</sup> )	13.9 ± 2.6	10.1 ± 4.9
C/N	12.4	103.4

Analysing the characteristics of the two substrates we can notice their complementarity contributing for the optimization of the AD process, for example the C/N ratio of PLF is about 9 times higher than the LS. Regarding LS, total COD values averaged  $40.7 \pm 4.8 \text{ g L}^{-1}$  and VS  $24.0 \pm 4.5 \text{ g L}^{-1}$ , representing 71% of TS. The average values of NH<sup>4+</sup>-N and Norg were  $0.8 \pm 0.1$  and  $0.3 \pm 0.02 \text{ g L}^{-1}$ , respectively. The PLF had a water content around 82% and an acidic pH (4.6). Total COD values were in the same range as LS, averaging  $35.8 \pm 5.1 \text{ g L}^{-1}$ , but with different availability to the co-digestion process. VS presented average values of  $16.5 \pm 8.4 \text{ g L}^{-1}$  (92% of TS). Nitrogen was present in both organic and ammonium forms,  $0.04 \pm 0.01$  and  $0.03 \pm 0.023 \text{ g L}^{-1}$ , respectively.

Figure 3 shows the variation of feedstock mixture throughout the AD trial phases, VS from PLF gradually replaces VS from LS. The feeding loading rate (g VS d<sup>-1</sup>) was 4.6 (phase I), 4.3 (phase II), 5.2 (phase III) and 3.0 (phase IV). The percentage of VS from PLF is 0, 21, 78 and 100% of the VS in feed mixture. There was a decrease in phase 4 of VS due to pH monitoring with a strong base.



**Figure 3** – Feedstock mixture ratio expressed in VS throughout the AD trial.

Table 3 summarizes the behaviour of performance parameters along the four AD phases.

**Table 3** - Behaviour of performance parameters during the four AD phases.

Parameter	Phase I	Phase II	Phase III	Phase IV
<b>OLR (g VS L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>)</b>	1.14 ± 0.3	1.09 ± 0.5	1.3 ± 0.6	0.8 ± 0.2
<b>VS fed (g d<sup>-1</sup>)</b>	4.55 ± 0.4	4.35 ± 0.3	5.2 ± 0.2	3.0 ± 0.5
<b>GPR (mL d<sup>-1</sup>)</b>	800 ± 120	1700 ± 100	3000 ± 300	2900 ± 200
<b>Biogas quality (% CH<sub>4</sub>)</b>	64.0 ± 0.2	71.3 ± 0.3	66.7 ± 0.4	65.5 ± 0.5
<b>SMP (mL g<sup>-1</sup> VS)</b>	112.5 ± 3.1	164.0 ± 1.4	390.0 ± 2.0	472.0 ± 1.3
<b>VS reduction (%)</b>	41.5	48.0	60.0	62.0
<b>SELR (d<sup>-1</sup>)</b>	0.11 ± 0.04	0.15 ± 0.02	0.20 ± 0.01	0.25 ± 0.02

As it can be seen from Table 3, the maximum GPR was achieved in phase III, where the OLR also had its maximum value. Nevertheless, the highest SMP was achieved in phase IV (472.0 ± 1.3 mL g<sup>-1</sup>VS), where OLR had the lowest value (0.8 g VS L<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>). This result may be masked by the effect of the neutralization procedure that needed to be performed in phase IV, as PLF pH decreased with time (followed by a 2% decrease in methane). The SELR values were always below the value recommended by Panter et al. (2011) (0.4 d<sup>-1</sup>) so it can be said that the capacity of the methanogenesis was never exceeded pointing out the possibility of increasing the feeding load without the risk of digester instability or failure. However, it is important to follow pH and EC profile of the digestate.

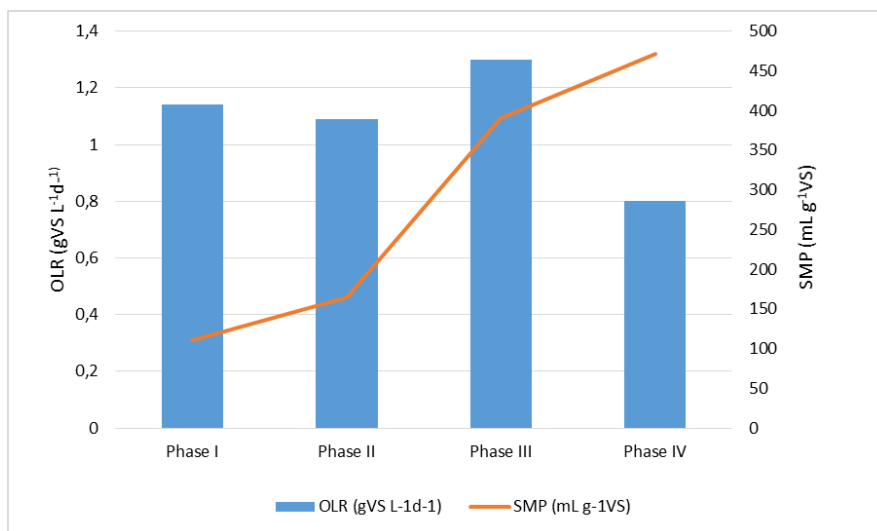
Along the trial phases pH values were in the range 6.2-7.6 and 6.9-8.5, respectively for feeding mixture and digestate, what is compatible with the AD optimal conditions.

Furthermore, the digestate pH shows that there was no acidification inside the reactor. The EC parameter ranged 2.2-8.8 and 6.0-10.6 mS cm<sup>-1</sup> for the feeding mixture and digestate, respectively.

As it can be seen in Figure 4, the progressive increase of PLF percentage as co-substrate improves SMP in comparison to single substrate (phase I), about 1.5, 2.5 and 3 times, for phases II, III and IV, respectively.

We considered phase III to be the best one because it clearly illustrated the synergetic effect of both substrates, avoiding the need of pH correction as for phase IV, due to the buffering capacity of LS.

Another interesting aspect is the effect of inverting the proportion between PLF and LS, as hapened from phase II (25% PLF + 75% LS) to III (75% PLF + 25% LS), leading to an improvement in reactor efficiency, shown by an increase of 2.4 and 1.25 times, respectively in SMP and VS removal efficiency.



**Figure 4** - Progress of OLR and SMP throughout the AD trial.

Comparing the results obtained with the reported by Scano et al. (2014) for an AD study using fruit and vegetable wastes (SMP of 0.43 N m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> VS for a OLR 2.5 to 3.0 Kg VS m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>), we can see that in phase III it was possible to achieve a SMP in the same order (0.42 N m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>) with an OLR almost 2 times lower.

## 5. Conclusions

This study demonstrated the feasibility of methane production from co-digestion of PLF with LS is feasible. Phase III (75% PLF + 25% LS), clearly illustrated the synergetic effect, avoiding the need of pH correction due to LS buffering capacity, leading to a SMP of  $390.0 \pm 2.0 \text{ mL g}^{-1} \text{ VS}$  and a VS removal of 60%.

Moreover, storage of pear waste did not compromise its use in AD, what is important as pear production is seasonal and because it will simplify its management. Overall, decentralized co-digestion of slurry and pear waste seems an interesting approach as a farm scale energy production and waste treatment solution.

## 6. References

1. APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, DC.
2. Arhoun, B., Bakkali, A., El Mail, R., Rodriguez-Maroto, J.M., Garcia-Herruzo, F., 2013. Biogas production from pear residues using sludge from a wastewater treatment plant digester. Influence of the feed delivery procedure. *Bioresour. Technol.* 127, 242–247.
3. 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. *J. Environ. Manage.* 90, 1844–1849.
4. Bouallagui, H., Touhami, Y., Ben Cheikh, R., Hamdi, M., 2005. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochemistry.* 989-995
5. Bouallagui, H., Ben Cheikh, R., Marouani L., Hamdi, M., 2003. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresource Technology.* 86, 85–89.
6. Coalla, H.L., Fernández, J.M.B., Morán, M.A.M., Bobo, M.R.L, 2009. Biogas generation apple pulp. *Bioresour. Technol.* 100, 3843-3847
7. Estevez, M.M., Linjordet, R., Morken, J., 2012. Effects of steam explosion and codigestion in the methane production from Salix by mesophilic batch assays. *Bioresource Technology.* 104, 749-756.
8. Ferreira, L., Duarte, E., Silva, C., Malfeito, M., 2007. Fruit wastes bioconversion for anaerobic co-digestion with pig manure. Process development for the recycling in decentralised farm scale plants. In: *Proceedings of the International Conference Progress in Biogas.* Stuttgart, Germany. p. 135–140.

9. Garcia-Peña, E.I., Parameswaran, P., Kang, D.W., Canul-Chan, M., Krajmalnik-Brown, R., 2011. Anaerobic digestion process from vegetable and fruit residues: process and microbial ecology. *Bioresource Technology*. 102, 9447–9455.

## 5. Conclusões e perspectiva de trabalho futuro

Este estudo demonstrou a viabilidade da produção de metano através de co-digestão de licor de pera com chorume utilizando uma unidade de DA. A fase III (75% LP + 25% Chorume) permitiu obter uma produção específica de metano elevada ( $472,0 \pm 1,3$  mL g<sup>-1</sup>SV) e a uma remoção de sólidos voláteis de 60%. Além disso, os resultados obtidos demonstraram que o armazenamento de resíduos de pera por longos períodos não comprometeu o desempenho do processo de DA. Tal facto é importante pois a produção de pera é sazonal e a gestão deste co-substrato será simplificada. Em resumo, pode-se dizer que a co-digestão de chorume e resíduos de pera parece ser uma abordagem interessante quer como forma de produção descentralizada de energia, ao nível de uma exploração agrícola, quer como uma solução de tratamento de resíduos a nível regional, contribuindo assim para a valorização energética e agronómica, através da redução da deposição em aterro resultando em enormes benefícios ambientais.

Com a realização deste trabalho pretendeu-se dar a conhecer o processo de DA aplicado ao caso específico dos resíduos agrícolas (frutícolas e hortícolas) e pecuários (chorume) podendo assim incentivar as sinergias entre produtores agrícolas, e da pecuária e afins, no sentido de motivar uma gestão deste tipo de resíduos à escala regional, promovendo a valorização energética dos mesmos. Através desta abordagem e com a ajuda estatal a nível local e nacional (PRODER), poder-se-iam gerar inúmeros benefícios, desde logo os ambientais pois dar-se-ia aos resíduos um destino que não o aterro, eliminando desde logo a contaminação de solos. Os benefícios energéticos também são de realçar pois com a valorização energética obtida no processo de co-digestão a quantidade de metano produzido iria levar a uma poupança económica quer para os produtores, quer para o país na medida em que as empresas envolvidas tornar-se-iam energeticamente independentes.

## 6. Referências Bibliográficas

Abubaker, J., Risberg, K., Pell M. (2012). Biogas residues as fertilizers – effects on wheat growth and soil microbial activities. *Applied Energy* **99**:126–34.

Agência Portuguesa do Ambiente (APA). (2011). Relatório Anual de Resíduos Urbanos. Disponível em: [http://www.apambiente.pt/\\_cms/view/page\\_doc.php?id=864](http://www.apambiente.pt/_cms/view/page_doc.php?id=864). Acesso em: Outubro de 2013.

Álvarez, J.A., Otero, L., Lema, J.M. (2010). A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. *Bioresource Technology* **101**: 1153–1158.

Angeidakil, I., Ellegaard, L., Ahring, B.K. (1999). A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering* **63**: 363–372.

ANP, Associação Nacional de Produtores de Pera Rocha. (2013). Pera Rocha do Oeste. Disponível em: <http://www.perarocha.pt/>. Consulta efetuada em 18 de novembro de 2013.

APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, DC.

Arhoun, B., Bakkali, A., El Mail R., Rodriguez-Maroto, J.M., Garcia-Herruzo, F. (2013). Biogas production from pear residues using sludge from a wastewater treatment plant digester. Influence of the feed delivery produce. *Bioresource Technology* **127**: 242-247.

Bouallagui, H., Ben Cheikh, R., Marouani L., Hamdi, M. (2003). Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresource Technology* **86**: 85–89.

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.

Bouallagui, H., Touhami, Y., Ben Cheikh, R., Hamdi, M. (2005). Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochemistry* **40**: 989-995.

Cantrell, K.B., Ducey, T., Ro, K.S., Hunt, P.G. (2008). Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. *Bioresource Technology* **99**: 7941–7953.

Cavinato, C., Fatone, F., Bolzonella, D., Pavan, P. (2010). Thermophilic anaerobic co-digestion of slurry manure with agro-waste sand energy crops: comparison of pilot and full scale experiences. *Bioresource Technology* **101**: 545–50.

Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* **99**: 4044–4064.

Coalla, H.L., Fernández, J.M.B., Morán, M.A.M., Bobo, M.R.L., (2009). Biogas generation apple pulp. *Bioresour. Technol.* 100, 3843-3847.

Crowe, M., Nolan, K., Collins, C., Carty, G., Donlon, B., Kristoffersen, M. ( 2002). Biodegradable municipal waste management in Europe: strategies, instruments and technology and market issues. *European Environment Agency* ©EEA, **Topic Report Nº 15/2001**, Copenhaga, Dinamarca.

Estevez, M.M., Linjordet, R., Morken, J. (2012). Effects of steam explosion and codigestion in the methane production from *Salix* by mesophilic batch assays. *Bioresource Technology* **104**: 749–756.

Ferreira, L.; Duarte, E.; Silva, C.; Malfeito-Ferreira, M. (2009). Anaerobic Co Digestion of Fruit Wastes with Pig Slurry – the advantage of a Pre – Bioconversion Step in the Process. / *Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais Tratamento de Dejetos de Animais*: 526-531, Florianópolis, Brasil.

Gabinete de Planeamento e Políticas do Ministério da Agricultura e do Mar (GPP). (2013). A pera rocha: Relatório do Gabinete de Planeamento e Políticas. Disponível em: <http://www.gpp.pt/GlobalAgriMar/informacao/Docs/Produtos/Fichas/2012S2PeraFI.pdf>. Acesso em: Outubro de 2013.

Garcia-Peña, E.I., Parameswaran, P., Kang, D.W., Canul-Chan, M., Krajmalnik-Brown, R. (2011). Anaerobic digestion process from vegetable and fruit residues: process and microbial ecology. *Bioresource Technology* **102**: 9447–9455.

Giuliano, A., Bolzonella, D., Pavan, P., Cavinato, C., Gecchi, F. (2013). Co-digestion of livestock effluents, energy crops and agro-waste. Feeding and process optimization in mesophilic and thermophilic conditions. *Bioresource Technology* **128**: 612-618.

Gomez, X.M., Cuetos, J., Cara, J., Moran, A., Garcia, A.I. (2006). Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes: conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate. *Renewable Energy* **31**: 2017–2024.

Gomez-Lahoz, C., Fernandez-Gimenez, B., Garcia-Herruzo, F., Rodriguez-Maroto, J.M., Vereda-Alonso, C. (2007). Biomethanization of mixtures of fruits and vegetables solid wastes and sludge from a municipal wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **42**: 481–487.

Graunke, R.E., Wilkie, A. C. (2014). Examining the mechanisms of short-term solubilization of ground food waste for high-rate anaerobic digestion. *International Biodeterioration & Biodegradation* **86**: 327–333.

Gustavsson, J., Cederberg, C., Sonesson, U., Emanuelsson, A. (2013). The methodology of the FAO study: Global Food Losses and Food Waste - Extent, Causes and Prevention. *The Swedish Institute for Food and Biotechnology (SIK), Report N° 857*.

Hamelin, L., Naroznova, I., Wenzel, H., 2014. Environmental consequences of different carbon alternatives for increased manure-based biogas. *Applied Energy*. **114**: 774–782.

Hans, K., Cosima, S., (1994) Three-phase anaerobic digestion of organic wastes. *Water Science and Technology* **30**: 367–74.

Hartmann, H., Ahring, B., (2005). Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure. *Water manure*. 1543–1552.

He, P. J. (2010). Anaerobic digestion: An intriguing long history in China. *Waste Management* **30**: 549–550.

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

Kim, H.W., Nam, J., Shin, H. (2011). A comparison study on the high rate co-digestion of sewage sludge and food waste using a temperature-phased anaerobic sequencing batch reactor system. *Bioresource Technology* **102**: 7272–7279.

- Koster, I. W. (1984). Liquefaction and acidogenesis of tomatoes in an anaerobic two-phase solid-waste treatment system. *Agricultural Wastes* **11**: 241– 52.
- Lin, J. (2011). Effects of mixture ratio on anaerobic co-digestion with fruit and vegetable waste and food waste of China. *Journal of Environmental Sciences* **23 (8)**: 1403–1408.
- Lin, Y., Wang, D., Liang, J., Li, G. (2012). Mesophilic anaerobic co-digestion of pulp and paper sludge and food waste for methane production in a fed-batch basis. *Environmental Technology* **33**: 2627–2633.
- Llaneza, C. H., Blanco, F. J. M., Morís, M. A., López Bobo, M. R. (2009). Biogas generation apple pulp. *Bioresource Technology* **100 (17)**: 3843–3847.
- Maghanaki, M. M., Ghobadian, B., Najafi, G., JanzadehGalogah, R. (2013). Potential of biogas production in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **28**: 702–714.
- Martín, M.A., Siles, J.A., Chica, A.F., Martín, A., (2010). Biomethanization of orange peel waste. *Bioresource Technology* **101**: 8993 – 8999.
- Mata-Alvarez, J., Cecchi, F., Llabrés, P., Pavan, P. (1992). Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic wastes: plant design and feasibility study. *Bioresource Technology* **42**: 33–42.
- 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.
- Mirabella, N., Castellani, V., Sala, S., 2014. Current options for the valorization of food manufacturing waste: a Review. *Journal of Cleaner Production*. **65**, 28-41
- Molinuevo-Salces, B., Gómez, X., Morán, A., Garcia-González, M. (2013). Anaerobic co-digestion of livestock and vegetable processing wastes: Fibre degradation and digestate stability. *Waste Management* **33**: 1332–1338.
- Mumme, J., Linke, B., Tölle, R. (2010). Novel upflow anaerobic solid-state (UASS) reactor. *Bioresource Technology* **101**: 592–599.

Namsree, P., Suvajittanont, W., Puttanlek, C., Uttapap, D., Rungsardthong, V., (2007). Anaerobic digestion of pineapple pulp and peel in a plug-flow reactor. *Journal of Environmental Management* **110**: 40–47.

Naturdata – Biodiversidade online. (2011). *Pyrus-communis*. Disponível em: <<http://naturdata.com/Pyrus-communis-3544.htm>> Acesso em: 18 de novembro de 2013.

OMAIAA, Observatório dos Mercados Agrícolas e das Importações Agro-Alimentares,( 2013). Disponível em: <<http://www.observatorioagricola.pt/>>. Acesso em: 25 de novembro de 2013.

Panter, K., Nilsen P.J. (2011). Old dog performs new tricks – an update on Chertsey- The role of enhanced steam explosion in a thermal hydrolysis plant. *16<sup>th</sup> European Biosolids and Organic Resources Conference*.

Park, C., Lee, C., Kim, S., Chen, Y., Chase, H. (2005). Upgrading of anaerobic digestion by incorporation of two different hydrolyses processes. *Bioscience and Bioengineering*, **100 (2)**: 164-167.

PMDFCI, Plano Municipal de Defesa da Floresta contra Incêndios, (2010). Disponível em: <[http://www.cm-mafra.pt/files/Proteccao\\_Civil/planomunicipaldefesall.pdf](http://www.cm-mafra.pt/files/Proteccao_Civil/planomunicipaldefesall.pdf)>. Acesso em 15 de dezembro de 2013.

Riaño, B., Molinuevo, B., García-González, M.C. (2011). Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater. *Bioresource Technology* **102**: 4131–4136.

Scano, E. A., Asquer C., Pistis, A., Ortu L., Demontis, V., Cocco D. (2014). Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. *Energy Conversion and Management* **77**: 22-30.

Shen, F., Yuan H., Pang Y., Chen S., Zhu B., Zou D., Liu Y., Ma J., Yu L.c, Xiujin Li. (2013) Performances of anaerobic co-digestion of fruit & vegetable waste (FVW) and food waste (FW): Single-phase vs. two-phase. *Bioresource Technology* **144**: 80–85.

Sitorus B., Sukander, T., Panjaitan S. (2013). Biogas recovery from anaerobic digestion process of mixed fruit -vegetable wastes. *Energy Procedia* **32**: 76 – 182.

- Tambone, F., Scaglia B., D'Imporzano, G., Schievano, A., Orzi, V., Salati, S. (2010) Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. *Chemosphere* **81**: 577–83.
- Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamivama, K., Lolita, N., Bildan, S. (1997) Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Science and Technology* **35**: 209–215.
- Teglia, C, Tremier A, Martel J-L., (2011). Characterization of solid digestates: Part 2, Assessment of the quality and suitability for composting of six digested products. *Waste Biomass Valorization* **2(2)**:113–26.
- Veeken, A., Kalyuzhnyi, S., Scharff, H., Hamelers, B., (2000a) Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste. *Journal of Environmental Engineering* **126**: 1076–81.
- Veeken, A., NieropK., Wilde,V., Hamelers,B. (2000b). Characterisation of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste. *Bioresource Technology* **72**: 33–41.
- 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.
- Wikandari, R., Gudipudi, S., Pandiyan I., Millati R., Taherzadeh M. (2013). Inhibitory effects of fruit flavors on methane production during anaerobic digestion. *Bioresource Technology* **145**: 188-92.
- Xie, S., Lawlor, P.G., Frost, J.P., Hu, Z., Zhan, X. (2011). Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage. *Bioresource Technology* **102**: 5728–5733.
- Yadvika, S., 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.
- Yazdani, R., Barlaz, M. A., Augenstein, D., Kayhanian, M., Tchobanoglous, G. (2012). Performance evaluation of an anaerobic/aerobic landfill-based digester using yard waste for energy and compost production. *Waste Management* **32**: 912–9.

