



Estudo de otimização da digestão anaeróbia de lamas de ETAR

INÊS GÉSSICA ZANGUILO

novembro de 2022

Mestrado em Engenharia Química

A horizontal banner image showing a close-up of water splashing, with a rainbow visible in the background. The text is overlaid on this image.

**Estudo de otimização da digestão anaeróbia de
lamas de ETAR**

Inês Géssica Zanguilo 1161379

**Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do
grau de *Mestre em Engenharia Química***

Ramo de Energia e Biorrefinaria

Departamento de Engenharia Química

Orientadores no ISEP: Eng^a Sónia Figueiredo | Eng.^a Nídia Sá Caetano

Orientadores na SIMDOURO: Eng^a Raquel Teixeira da Silva | Dr. Ricardo Couto

Outubro de 2022

Agradecimentos

Durante o meu percurso académico dediquei-me ao máximo para melhorar e aprofundar os conhecimentos numa área de formação pela qual me apaixonei – Engenharia Química. Poder efetuar um estágio curricular é uma oportunidade de lidar e pôr em prática o aprendizado adquirido e com certeza é um privilégio.

E maior privilégio foi poder efetuar-lo na ETAR de Paço de Sousa. Decerto que serei para sempre grata por me terem aberto as portas e pelo caloroso acolhimento. Pelos ensinamentos que me foram passados, pelo alento e paciência em guiar-me durante este percurso.

Agradeço à engenheira Raquel por me ter acompanhado e tutorado de ânimo leve e perseverança. Agradeço a toda equipa da ETAR pelo carinho e por me terem tomado e acolhido como parte da família. Agradeço ainda ao Dr. Miguel Ramos da empresa Freetilizer o pré-tratamento enzimático das amostras de lamas.

Não podendo deixar de mencionar e agradecer às minhas orientadoras Engenheira Sónia Figueiredo e Nídia Caetano por me terem acolhido em sua tutela. Fui guiada e tutorada por excelentes engenheiras, ótimas docentes e acima de tudo excelentes pessoas.

Agradeço à minha família por estar sempre comigo e por serem um enorme apoio. Ao meu pai, pela educação que me transmitiu e por me ter feito quem eu sou. Por ter dado tudo por mim e pelos meus irmãos e certamente que sem ele eu não chegaria até aqui. Agradeço em especial ao meu irmão, meu Príncipe, que tem sido um verdadeiro irmão mais velho a tempo integral, por apostar em mim e acreditar em mim, a minha princesa Dulce, o único ser que serviu para nascer como minha irmã, minha parceira. Ao meu irmãozinho Eliseu, meu transmissor de energia positiva.

Agradeço aos meus amigos e companheiros de batalha que têm trilhado comigo este caminho ao longo destes anos.

E acima de tudo, agradeço a Deus pelo amor que me tem dado e pela proteção. E sem Ele, nada do que fiz teria sido feito.

Resumo

O estágio curricular desenvolvido como requisito parcial para a obtenção de grau de mestre foi realizado na SIMDOURO – Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de Paço de Sousa. O tema desenvolvido foi o estudo da otimização da digestão anaeróbia na referida ETAR. Os ensaios tiveram como objetivo estudar a influência de diversos fatores na produção de biogás: diferentes pré-tratamentos enzimáticos (simples e combinados) e térmicos nas lamas mistas; temperatura do processo; codigestão de lamas mistas com microalgas e com efluente rico em óleos e gorduras provenientes de uma indústria de produção de biodiesel. Foram realizados testes em sistema fechado para avaliação do potencial de produção de metano, BMP (*biochemical methane potential*) com uma duração aproximada de 14 dias.

O pré-tratamento enzimático com apenas uma enzima causou uma redução na produção de biogás, sugerindo uma possível inibição do processo de digestão anaeróbia. A produção de biogás na amostra pré-tratada enzimática e termicamente foi maior do que na amostra submetida apenas ao pré-tratamento enzimático. Quanto ao grupo de ensaios com enzimas combinadas, o uso simultâneo de 3 grupos de enzimas (proteases, lipases e celulases) deu origem a maior produção de biogás, correspondente a 0,128 Nml/mg sólidos voláteis iniciais (SVi). O uso de enzimas celulolíticas originou menor produção específica, sendo esta de 0,121 Nml/mg SVi. Verificou-se que a codigestão de lamas mistas com até 4,5 % de microalga *Chlorella vulgaris* não teve efeito inibidor. Para as temperaturas testadas (43 e 48 °C), a maior produção de biogás deu-se a 43 °C. A codigestão com 0,94% v/v de um efluente rico em óleos e gorduras resultou na produção de um volume adicional de biogás de 18,4%.

O estudo desenvolvido levou ainda a perceber que 24% do biogás produzido pela ETAR é desperdiçado devido à baixa potência elétrica do cogenerador (170 kW). Verificou-se que o uso de um cogenerador com uma maior potência (226 kW) eliminaria essas perdas, produzindo energia elétrica equivalente a 1 976 764 kWh anual e gerando assim uma receita bruta correspondente a 151% das vendas atuais, que após a liquidação da fatura de energia injetada na rede resultaria num saldo extra de +28 325 € anuais.

Palavras-chave: codigestão, efluente rico em óleos e gorduras, microalgas, pré-tratamento enzimático, pré-tratamento térmico, temperatura, biogás, lamas.

Abstract

The internship developed as a partial requirement for obtaining a master's degree was carried out at SIMDOURO – Wastewater Treatment Plant (WWTP) in Paço de Sousa. The theme developed was the study of the optimization of anaerobic digestion in the above mentioned WWTP. The tests aimed to study the influence of several factors on biogas production: different enzymatic (single and combined) and thermal pre-treatments of mixed sludge; process temperature; the co-digestion of mixed sludge with microalgae and with effluent rich in oils and fats from a biodiesel production industry. Tests were carried out in a closed system to evaluate the biochemical methane potential (BMP), with an approximate duration of 14 days.

Enzymatic pre-treatment with only one enzyme caused a reduction in biogas production, suggesting a possible inhibition of the anaerobic digestion process. The production of biogas in the enzymatically and thermally pre-treated sample was higher than in a sample submitted only to enzymatic pre-treatment. As for the combined enzyme assay group, the simultaneous use of the 3 enzyme groups (proteases, lipases and cellulases) resulted in a higher biogas production, corresponding to 0.128 Nml/mg initial volatile solids (SVi). The use of 8 cellulolytic enzymes resulted in lower specific production, which was 0.121 Nml/mg SVi. It was found that 4.5% of microalgae *Chlorella vulgaris* has no inhibitory effect when co-digested with mixed sludge. For the temperatures tested (43 and 48 °C), the highest production of biogas occurred at 43 °C. The co-digestion with effluent rich in oils and fats (0.94% v/v) resulted in the production of an additional volume of biogas of 18%.

The study developed also confirmed that 24% of the biogas produced by the WWTP is wasted due to the low electrical power of the co-generator (170 kW). The use of a co-generator with a higher power (226 kW) would eliminate these losses, producing annually electricity equivalent to 1,976,764 kWh and generating a gross revenue corresponding to 151% of current sales, which after the billing of energy injected in the grid would result in an extra balance of €28,325 per year.

Keywords: codigestion, effluent rich in oils and fats, enzymatic pretreatment, heat pretreatment, microalgae, temperature, biogas, sludge

Índice

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | Introdução | 1 |
| 1.1. | Enquadramento | 2 |
| 1.2. | Objetivos do trabalho | 4 |
| 1.3. | Organização do relatório | 5 |
| 2. | Conceitos teóricos sobre digestão anaeróbia | 7 |
| 2.1. | Etapas da digestão anaeróbia | 8 |
| 2.1.1. | Hidrólise | 9 |
| 2.1.2. | Acidogénese ou fermentação | 10 |
| 2.1.3. | Acetogénese | 11 |
| 2.1.4. | Metanogénese | 12 |
| 2.2. | Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia face à aeróbia | 13 |
| 2.3. | Fatores que influenciam a digestão anaeróbia | 14 |
| 2.3.1. | Temperatura | 14 |
| 2.3.2. | pH | 16 |
| 2.3.3. | Razão C/N | 17 |
| 2.3.4. | Tempo de retenção | 18 |
| 2.3.5. | Toxicidade | 19 |
| 2.4. | Pré-tratamento térmico e enzimático | 20 |
| 2.5. | Conceitos gerais sobre a codigestão | 21 |
| 2.5.1. | Vantagens e desvantagens de certos co-substratos | 22 |
| 2.5.2. | Utilização de algas no tratamento terciário e codigestão de lamas de ETAR | 23 |
| 3. | ETAR de Paço de Sousa | 25 |
| 3.1. | Composição da água residual doméstica e objetivo do tratamento | 25 |
| 3.2. | Linha líquida | 28 |
| 3.2.1. | Tratamento preliminar | 28 |
| 3.2.2. | Tratamento primário – Decantação primária | 28 |
| 3.2.3. | Tratamento biológico e decantação secundária | 29 |
| 3.2.4. | Tratamento terciário – Desinfeção por UV | 31 |
| 3.3. | Linha sólida | 32 |
| 3.3.1. | Espessamento gravítico das lamas primárias | 32 |
| 3.3.2. | Espessamento mecânico das lamas biológicas | 32 |
| 3.3.3. | Receção no tanque de lamas mistas | 33 |

| | | |
|--------|--|----|
| 3.3.4. | Digestor anaeróbio | 33 |
| 3.3.5. | Desidratação das lamas | 34 |
| 3.3.6. | Caudais nas etapas de tratamento da linha sólida | 35 |
| 3.4. | Linha gasosa do biogás | 35 |
| 3.5. | Ventilação e Desodorização do ar..... | 37 |
| 3.6. | Instrumentação e controlo..... | 38 |
| 3.7. | Energia e consumo..... | 41 |
| 3.7.1. | Auditoria e valorização energética..... | 41 |
| 3.7.2. | Indicadores de avaliação de investimentos | 42 |
| 4. | Descrição experimental..... | 45 |
| 4.1. | Teste BMP | 45 |
| 4.2. | Descrição experimental da codigestão com tratamentos enzimáticos | 46 |
| 4.3. | Descrição experimental da codigestão com microalgas..... | 47 |
| 4.4. | Descrição experimental para a avaliação da codigestão com óleos e gorduras | 48 |
| 5. | Resultados e discussão..... | 49 |
| 5.1. | Estudo da influência de um pré-tratamento enzimático e térmico na produção do biogás | 49 |
| 5.1.1. | Efeito da massa de sólidos voláteis, do pré-tratamento enzimático e da combinação do pré-tratamento enzimático e térmico | 52 |
| 5.1.2. | Velocidade na fase exponencial e previsões teóricas..... | 53 |
| 5.2. | Influência das combinações de enzimas na produção do biogás | 55 |
| 5.2.1. | Efeito da massa de sólidos voláteis, das diferentes enzimas e do acerto de pH..... | 57 |
| 5.2.2. | Velocidade na fase exponencial e previsões teóricas..... | 59 |
| 5.3. | Estudo da influência da temperatura na produção do biogás | 60 |
| 5.4. | Estudo da codigestão anaeróbia de microalgas | 63 |
| 5.4.1. | Efeito da massa de sólidos voláteis..... | 66 |
| 5.4.2. | Velocidade e previsões teóricas da produção de biogás | 66 |
| 5.5. | Estudo do potencial de produção de biometano na monodigestão de microalgas | 67 |
| 5.5.1. | Efeito da massa de sólidos voláteis..... | 69 |
| 5.5.2. | Velocidade e previsões teóricas da produção de biogás | 70 |
| 5.6. | Relação entre os diferentes grupos de ensaio..... | 71 |
| 5.6.1. | Volume de biogás produzido em função de AGV | 71 |
| 5.6.2. | Volume de biogás produzido em função da razão AGV/ALC..... | 72 |
| 5.6.3. | Volume de biogás produzido em função do produto (AGV/ALC) * CQOs | 73 |
| 5.6.4. | Comparação entre a escala laboratorial e industrial..... | 74 |

| | |
|--|-----|
| 5.7. Codigestão das lamas da ETAR com óleos e gorduras..... | 75 |
| 5.8. Implementação de estratégia de melhoria..... | 79 |
| 5.8.1. Substituição do cogrador..... | 80 |
| 5.8.2. Construção de um segundo biodigestor e substituição do cogrador..... | 82 |
| 6. Conclusões..... | 85 |
| Referências Bibliográficas..... | 87 |
| Anexos..... | 91 |
| Anexo A - Procedimento experimental..... | 91 |
| Anexo B – Fórmulas e dados usados para a análise económica dos projetos..... | 95 |
| Anexo C – Volumes de biogás registados ao longo do tempo..... | 99 |
| Anexo D - Determinação do volume de biogás teórico..... | 103 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 Produção de acetato a partir de álcoois e ácidos gordos voláteis [5] | 12 |
| Tabela 2.2 Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios em relação aos processos aeróbios [5, 13] | 14 |
| Tabela 2.3 Valores de concentrações de sais que causam estimulação e inibição..... | 20 |
| Tabela 2.4 Resumo de estudos de codigestão de lamas de ETAR com diversos substratos (Carga orgânica 1,0-2,5 g SV L ⁻¹ d ⁻¹ e tempo de retenção entre 15 – 30 dias) [21]. | 22 |
| Tabela 3. 1 Características das águas residuais domésticas. [9] | 26 |
| Tabela 3.2 Valores limite emissão para a descarga da água residual tratada..... | 26 |
| Tabela 3.3 Caudais de saída das diferentes etapas de processamento da linha sólida | 35 |
| Tabela 3.4 Principais impurezas presentes no biogás e as suas respetivas técnicas de remoção | 36 |
| Tabela 3.5 Dados relativos ao funcionamento do digester anaeróbio e os consumos de biogás na ETAR no ano 2021..... | 37 |
| Tabela 3.6 Informações acerca dos equipamentos e principais correntes do diagrama P&I da linha gasosa | 39 |
| Tabela 5. 1 Composição das misturas aplicadas para o teste BMP de lamas submetidas a pré-tratamento enzimático e tratamento térmico seguido de enzimático, a 43°C durante 21 dias | 49 |
| Tabela 5. 2 Resultados analíticos obtidos para vários parâmetros antes e depois do ensaio BMP do estudo de pré-tratamento enzimático e térmico..... | 51 |
| Tabela 5. 3 Volume de biogás obtido a fim de 21 dias, respetivo volume específico, produção diária na fase exponencial e taxa global de produção para amostras submetidas a pré-tratamento enzimático, combinação de tratamento térmico e enzimático. | 54 |
| Tabela 5. 4 Tomas do substratos e amostras efetuadas no estudo da influência das combinações de enzimas no substrato (duração 14 dias, temperatura 43 °C). | 55 |
| Tabela 5. 5 Resultados analíticos obtidos para vários parâmetros antes e depois do ensaio BMP do estudo de pré-tratamento com diferentes combinações de enzimas | 56 |
| Tabela 5. 6 Volume de biogás obtido a fim de 14 dias, respetivo volume específico, produção diária na fase exponencial e taxa global de produção para amostras submetidas a diferentes tratamentos enzimáticos | 57 |
| Tabela 5. 7 Resultados analíticos das amostras E0 e E4 para ensaios realizados a diferentes temperaturas | 61 |
| Tabela 5. 8 Volumes de biogás obtidos a partir de diferentes temperaturas. O tempo de retenção foi 14 dias para ambos ensaios | 61 |
| Tabela 5. 9 Composição das lamas e microalgas usados no reator BMP na codigestão das mesmas | 64 |

| | |
|--|----|
| Tabela 5. 10 Resultados analíticos obtidos para vários parâmetros antes e depois do ensaio BMP da análise da codigestão das lamas com microalgas..... | 64 |
| Tabela 5. 11 Volume de biogás obtido a fim de 14 dias, respetivo volume específico, produção diária na fase exponencial e taxa global de produção para o ensaio da codigestão das lamas com microalgas. | 65 |
| Tabela 5. 12 Dados experimentais aplicados para o estudo da monodigestão das microalgas..... | 68 |
| Tabela 5. 13 Resultados analíticos obtidos para vários parâmetros antes e depois do ensaio BMP da análise da monodigestão das lamas com microalgas. | 68 |
| Tabela 5. 14 Volume de biogás obtido a fim de 14 dias, respetivo volume específico, produção diária na fase exponencial e taxa global de produção para o ensaio da monodigestão das lamas com microalgas... | 70 |
| Tabela 5. 15 Composição das lamas e efluentes da produção de biodiesel usados no reator BMP na codigestão | 76 |
| Tabela 5. 16 Resultados analíticos da codigestão de lamas com óleos e gorduras obtidos antes e depois do ensaio BMP a uma temperatura de 44 °C e um tempo de retenção de 4 dias | 76 |
| Tabela 5. 17 Resultados dos ensaios da codigestão das lamas com óleos e gorduras obtidos a fim de 4 dias. (Temperatura do processo igual a 44 °C) | 78 |
| Tabela 5. 18 Quadro laboral da produção e consumos da ETAR num intervalo de um ano | 80 |
| Tabela 5. 19 Resultados previsionais de um projeto de substituição do cogrador. | 81 |
| Tabela 5. 20 Indicadores da avaliação económico-financeiros do projeto de substituição do cogrador... | 82 |
| Tabela 5. 21 Resultados da produção, vendas de eletricidade e investimento do projeto de construção de um segundo gerador e substituição do gerador | 83 |
| Tabela 5. 22 Indicadores económico-financeiros do projeto de construção de um biodigestor adicional e substituição do cogrador | 83 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. 1 Consumo de energia primária a) em diferentes países b) de acordo com o tipo de combustíveis (em %), a nível mundial, ao longo dos anos | 3 |
| Figura 2. 1 Produção de biogás por unidade de volume ao longo do tempo | 7 |
| Figura 2. 2 Esquema reacional da digestão anaeróbia de um material polimérico [5]..... | 8 |
| Figura 2.3 Produção do biogás ao longo do tempo para diversos valores de temperatura [14]..... | 15 |
| Figura 2.4 Intervalos de pH aos quais os diferentes microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia estão ativos [21]. | 17 |
| Figura 2.5 Gráfico da relação entre a temperatura de operação e o tempo de retenção [5]. | 18 |
| Figura 3.1. Fluxograma de processo da ETAR de Paço de Sousa. | 27 |
| Figura 3. 2 Digestor anaeróbio de um estágio [13]..... | 33 |
| Figura 3. 3 Diagrama P&I da linha gasosa da ETAR de Paço de Sousa | 40 |
| Figura 3.4 Consumo energético da ETAR de Paço de Sousa | 41 |
| Figura 4.1 Montagem do sistema de produção de biogás em escala laboratorial (teste BMP)..... | 46 |
| Figura 5.1 Volume do biogás obtido a partir de diferentes amostras, submetidas em pré-tratamento enzimático e combinação de tratamento térmico e enzimático..... | 50 |
| Figura 5. 2 Produção do biogás por massa de sólidos voláteis inicial obtido a partir de diferentes amostras, submetidas a pré-tratamento enzimático, combinação de tratamento térmico e enzimático | 52 |
| Figura 5. 3 Comparação entre valores obtidos experimentalmente e valores teóricos para o grupo Enzima 1. | 54 |
| Figura 5. 4 Volume do biogás obtido a partir de diferentes amostras, submetidas a diferentes tratamentos enzimáticos | 57 |
| Figura 5. 5 Produção do biogás por massa de sólidos voláteis inicial obtido a partir de diferentes amostras, submetidas a diferentes tratamentos enzimáticos | 58 |
| Figura 5. 6 Comparação entre valores obtidos experimentalmente e valores teóricos para o grupo Enzima 2 | 60 |
| Figura 5. 7 Produção de biogás a diferentes temperaturas..... | 62 |
| Figura 5. 8 Volume específico de biogás a diferentes temperaturas..... | 63 |

| | |
|---|----|
| Figura 5. 9 Volume de biogás produzido a partir de diferentes amostras para o estudo da codigestão das lamas com microalgas..... | 65 |
| Figura 5. 10 Produção do biogás por massa de sólidos voláteis inicial obtido a partir de diferentes amostras para o estudo da codigestão das lamas com microalgas | 66 |
| Figura 5. 11 Comparação entre valores obtidos experimentalmente e valores teóricos para o grupo Alga 1 | 67 |
| Figura 5. 12 Volume de biogás produzido a partir de diferentes amostras para o estudo da monodigestão das microalgas..... | 69 |
| Figura 5. 13 Produção do biogás por massa de sólidos voláteis inicial obtido a partir de diferentes amostras para o estudo da monodigestão das lamas | 70 |
| Figura 5. 14 Comparação entre valores obtidos experimentalmente e valores teóricos para o grupo Alga 2 | 71 |
| Figura 5. 15 Gráfico representativo da produção específica de biogás em função dos AGV para as diferentes experiências, realizadas a 43°C. | 72 |
| Figura 5. 16 Gráfico representativo da produção específica de biogás em função da razão AGV/ALC para diferentes experiências, realizadas a 43°C. mg/L..... | 73 |
| Figura 5. 17 Gráfico representativo da produção total de biogás em função do produto (AGV/ALC) * CQOs para diferentes experiências, realizadas em épocas diferentes, a 43°C. mg/L | 74 |
| Figura 5. 18 Volume de biogás obtido no ensaio BMP em paralelo com a produção obtida pelo biodigestor instalado na ETAR..... | 75 |
| Figura 5. 19 Comportamento gráfico da produção de biogás obtida ao longo do tempo a partir da codigestão das lamas com óleos e gorduras..... | 77 |
| Figura 5. 20 Volume de biogás por unidade de massa de sólidos voláteis em função do tempo obtido na codigestão com Ebiod..... | 78 |

Símbolos e abreviaturas

a – Taxa de atualização

AGCL – Ácido gordo de cadeia longa

AGV - Ácidos gordos voláteis

ALC – Alcalinidade

BMP – Potencial de produção de biometano (*Biochemical methane potential*)

CBO – Carência bioquímica de oxigênio

CQO – Carência química de oxigênio

CG – Glicerol bruto (*Crude Glycerol*)

CoDA – Codigestão Anaeróbia

CoDA_FOG – amostra de lama contendo óleo e gordura

CQOs – Carência Química do oxigênio relativamente a matéria solubilizada

DA – Digestão anaeróbia

Ebiod – Efluente proveniente da produção de biodiesel

ETAR – Estação de Tratamento de Água Residual

FOG – Óleos e gorduras (*fat oil and grease*)

FW – Resíduos alimentares (*Food Waste*)

It – Investimento total

Ka – Constante de atualização

LBP – Lama biológica e lama primária (lama mista simulada)

LD – Lama digerida

LM - Lama mista

OFMSW – Resíduos orgânicos municipais (*Organic Fraction of Municipal Solid Waste*)

P&I – diagrama de tubagens e instrumentação (*Piping and Instrumentation diagram*)

RSU – Resíduos sólidos urbanos

SBR – Reator sequencial por partidas (*Sequential Batch Reator*)

SS – Lama da ETAR (*sewage sludge*)

SV – Sólidos voláteis

TE – Tratamento enzimático

TET Tratamento enzimático e térmico

TIR – Taxa interna de rentabilidade

VLE – Valor limite de emissão

UFC – Unidade formadora de colónias

1. Introdução

O conceito científico de energia está associado às atividades comuns como queimar combustíveis, carregar baterias ou rodar máquinas. Estes e outros processos envolvem diversas formas de energia, como energia térmica (calor), energia química (em combustíveis ou baterias), energia cinética (em corpos em movimento), energia elétrica, energia potencial e várias outras.

Bioenergia é o nome genérico para designar a energia proveniente da biomassa, incluindo os biocombustíveis que são utilizados nas áreas da produção de eletricidade, do aquecimento, do arrefecimento e no setor dos transportes.

A definição de biomassa usada na Europa (Diretiva 2001/77 CE) indica que esta *consiste na fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo matéria vegetal e animal), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos.*

Os biocombustíveis gasosos (biogás) têm origem nos efluentes agropecuários, da agroindústria e urbanos (lamas das estações de tratamento dos efluentes domésticos) e ainda nos aterros de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). A degradação biológica anaeróbia da matéria orgânica contida nos resíduos produz biogás, cujo principal constituinte é o metano (CH₄) [1].

Usar o biogás para gerar energia também impede que o metano proveniente da decomposição natural da matéria orgânica seja libertado para a atmosfera. O CH₄, que outrora seria lançado para ambiente, é convertido em CO₂, cerca de 21 vezes menos poluente. Dessa forma, é reduzido o impacto socioambiental que poderia ser causado por resíduos domésticos.

1.1. Enquadramento

As fontes de energia renováveis possuem a extraordinária particularidade de serem, simultaneamente, as fontes energéticas mais antigas e mais modernas usadas pela humanidade [1]. Com a evolução da humanidade, foram surgindo tecnologias para aproveitar a energia do sol, da biomassa, da água e do vento, em benefício do bem-estar social. A revolução industrial, que se iniciou na Inglaterra em meados do século 18 e se expandiu pelo mundo durante o século 19 marcou o ponto de viragem. Neste contexto de desenvolvimento e grandes alterações nos processos industriais, as vantagens do carvão, o primeiro e mais poderoso combustível fóssil, tornaram-se uma mais-valia para o processo da revolução industrial. Ao carvão juntou-se o petróleo e, depois, o gás natural. Estas fontes de energia altamente concentradas, abundantes e baratas foram usadas para satisfazer os consumos energéticos crescentes, ao nível das necessidades de calor, de energia elétrica e de combustíveis para o setor dos transportes [1].

O intervalo de 1970-80 correspondeu ao auge das crises petrolíferas que tiveram como consequência um extraordinário aumento dos preços, a situação começou a mudar. A energia de origem fóssil deixou de ser barata, aumentaram as preocupações acerca dos efeitos ambientais nocivos da combustão e, face ao elevado ritmo de extração, passou a haver mais consciência da natureza finita dos combustíveis fósseis. Um dos combustíveis alternativos desenvolvidos foi o biogás.

No século XIX, Louis Pasteur fez uma demonstração da geração de biogás através de uma mistura de estrume e água. Desde então, o biogás passou a ser considerado uma fonte de energia. No final do século XIX, o biogás passou a ser recolhido em estações de tratamento de efluentes na Inglaterra. Já na década de 1940, começou a ser aproveitado a partir de excrementos de animais em plantas de geração de energia na Índia. Desde então, o processo de digestão anaeróbia tem evoluído e se expandido para o tratamento de resíduos agrícolas e industriais [2].

Os receios acerca da sustentabilidade dos combustíveis fósseis e da energia nuclear foram catalisadores do renovado interesse pelas fontes renováveis de energia, nas últimas décadas. Idealmente, uma fonte de energia sustentável é aquela que não é substancialmente comprometida

pelo seu uso continuado, não emite gases poluentes em quantidades significativas, não dá lugar a outros problemas ambientais e não envolve a perpetuação de problemas graves de saúde. No entanto, apesar de reduzirem significativamente os danos causados pelos combustíveis fósseis as fontes renováveis de energia apresentam limitações.

Atualmente cerca de 70% da energia consumida no mundo é providenciada pelo trio de combustíveis fósseis – carvão, petróleo e gás natural [3].

A partir da Figura 1.1 observa-se que houve uma descida do consumo do petróleo ao longo dos anos apesar de ainda representar uma importante fração do consumo energético do mundo (31,2%). O carvão é o segundo maior combustível, correspondendo a 27,2% do total de energia primária consumida. As parcelas gás natural e energias renováveis subiram para os recordes de 24,7% e 5,7% em 2020 respetivamente. As energias renováveis ultrapassaram a nuclear, que constitui apenas 4,3% da matriz de consumo energético. Verificou-se que o consumo de hidroenergia aumentou 0,4%, sendo o seu primeiro aumento desde o ano 2014 [3].

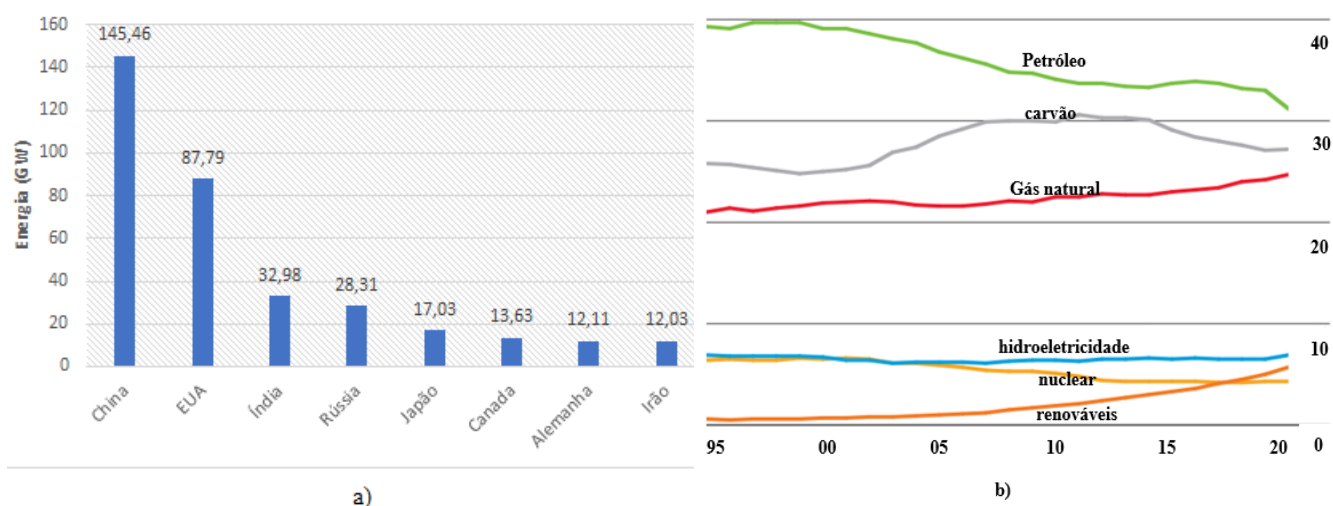


Figura 1. 1 Consumo de energia primária a) em diferentes países b) de acordo com o tipo de combustíveis (em %), a nível mundial, ao longo dos anos

Quanto aos maiores consumidores do mundo, a República Popular da China lidera substancialmente o ranking, consumindo $145,46 \cdot 10^{18}$ J no ano de 2020. Os Estados Unidos da América ocuparam o segundo lugar com $87,79 \cdot 10^{18}$ J de um total de $557,10 \cdot 10^{18}$ J de energia

registados mundialmente. Neste mesmo ano, a União Europeia consumiu $55,7410^{18}\text{J}$, dos quais $0,93 \cdot 10^{18}\text{J}$ correspondem a Portugal [3].

Com o crescimento das energias de fontes renováveis, acentua-se também um crescimento da geração de energia por biogás. A capacidade instalada das centrais de energias renováveis no ano de 2020 a nível mundial corresponde a $2\,802\,004\text{ MW}$, dos quais $20\,108\text{ MW}$ são provenientes do biogás, um aumento de 75,9% em 10 anos. Os países líderes neste setor são a Alemanha, EUA e Reino Unido representando 7459, 2291, 1858 MW respetivamente [4], enquanto Portugal registou apenas 72 MW de potência instalada em todo o país.

1.2. Objetivos do trabalho

O trabalho que deu origem a este relatório foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular de Dissertação/Estágio, sendo este um requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

O objetivo principal do estudo foi a otimização da produção de biogás obtido através da codigestão (digestão simultânea) anaeróbia das lamas da estação de tratamento de águas residuais (ETAR) de Paço de Sousa.

A digestão anaeróbia foi implementada na ETAR como um processo de valorização das lamas formadas na etapa da decantação primária das águas residuais, juntamente com o excesso de lamas ativadas obtidas no tratamento aeróbio. O biogás obtido neste processo é usado para a geração de eletricidade que posteriormente é injetada na rede elétrica da REN. Logo, são necessários estudos para a potencialização da produção de biogás de modo a aumentar a autossuficiência energética da ETAR

O estudo focou-se na avaliação dos fatores que influenciam a produção de biogás. Dos parâmetros físicos, bioquímicos, e termodinâmicos que influenciam a digestão anaeróbia das lamas, foram considerados os efeitos do pH do meio, da temperatura, do tipo de substrato, do tempo de residência, e também os efeitos de um pré-tratamento enzimático e térmico das lamas da ETAR, adicionando uma ou várias combinações de enzimas. Foi também estudada a codigestão

das lamas da ETAR com efluente rico em gorduras e também com microalgas cultivadas, e avaliado o respetivo potencial energético.

A metodologia experimental baseou-se na realização de testes de potencial de produção de biometano (*Biochemical methane potential, BMP*) complementados com avaliação dos parâmetros pH, alcalinidade (ALC), ácidos gordos voláteis (AGV), carência química de oxigénio (CQO) e sólidos voláteis (SV), no início e fim dos ensaios. Para cada ensaio individual foi também estimado o volume teórico de biogás tendo em conta os sólidos voláteis eliminados, e comparado com o volume de biogás obtido experimentalmente.

1.3. Organização do relatório

De modo a fornecer informação de uma forma clara e explícita, este relatório está subdividido em capítulos de acordo com os respetivos subtemas.

O primeiro capítulo aborda de forma introdutória a energia e fontes de energia, importância e enquadramento do biogás numa era caracterizada por diversificação energética. Estão ainda apresentados os objetivos gerais e específicos que serão tratados no decorrer do estudo.

Posteriormente, no segundo capítulo são apresentados conceitos teóricos sobre a digestão anaeróbia tais como a velocidade de crescimento microbiano, o tempo de duplicação, etapas da digestão anaeróbia e fatores que influenciam a degradação da matéria..

No terceiro capítulo descreve-se a ETAR de Paço de Sousa, a sua localização, caudal de efluente à entrada, etapas de tratamento das águas residuais, parâmetros de controlo (microbiológicos e químicos) dentro e à saída dos reatores biológicos, bem como as etapas implementadas para a valorização das lamas. Incluem-se ainda esquemas do processo da ETAR e diagramas de tubagem e instrumentação (P&I) da linha gasosa. Apresentam-se ainda conceitos gerais sobre tratamento de águas residuais, assim como a sua composição química e microbiológica.

A descrição experimental constitui o corpo do capítulo 4, onde se apresentam os procedimentos usados para a obtenção dos resultados, bem como as proporções das lamas em cada experiência e as condições de operação.

O capítulo 5 expõe os resultados obtidos referentes ao estudo da influência individual de diferentes fatores no processo de digestão anaeróbia e apresenta ainda soluções e estratégias para redução dos desperdícios de biogás.

Finalmente, apresentam-se as conclusões relativas à produção do biogás para as diferentes condições e parâmetros físicos estudados.

2. Conceitos teóricos sobre digestão anaeróbia

Os organismos microbianos necessitam de energia para a sua reprodução e obtêm-na através da energia química contida nas ligações dos compostos orgânicos — como os carboidratos, lípidos e proteínas. O processo envolve transferência de elétrons que são libertados e posteriormente precisarão de aceptadores, e denomina-se respiração celular.

A reprodução das bactérias é feita por fissão binária, isto é, cada célula-mãe dá origem a duas células. O crescimento microbiano é definido como o aumento do número de células ou da massa microbiana. O crescimento microbiano pode dar-se em sistema fechado (*batch*) ou aberto (em contínuo).

A produção de produtos metabólicos em sistema fechado segue uma tendência logarítmica, como indicado na Figura 2.1. No instante inicial, a conversão em metano (fase de metanogénese) dá-se a partir da matéria orgânica já dissolvida (CQOs), no entanto, ao longo do tempo, o substrato esgota-se, levando a uma estabilidade na produção. .

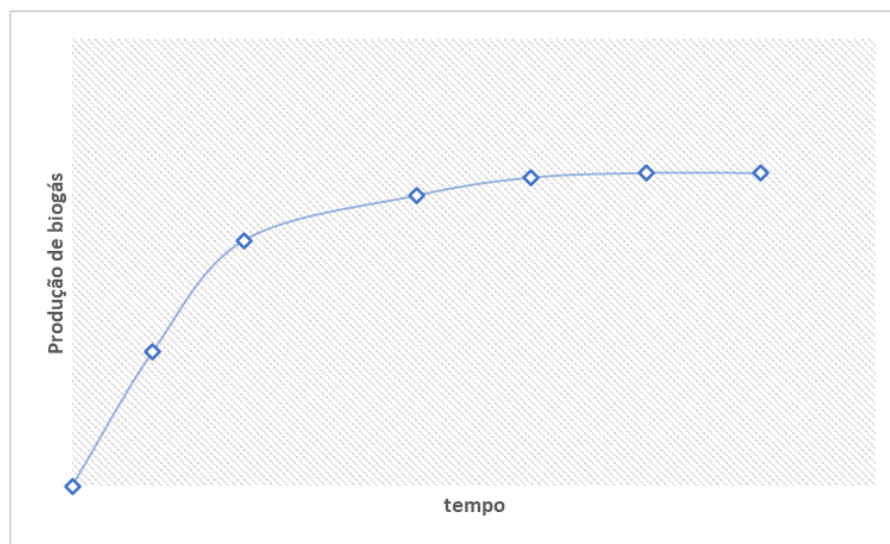
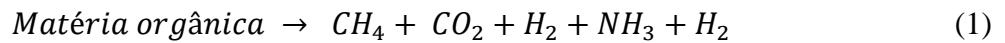


Figura 2. 1 Produção de biogás por unidade de volume ao longo do tempo

2.1. Etapas da digestão anaeróbia

Vários microrganismos estão envolvidos na decomposição de compostos moleculares de estrutura complexa para obtenção do metano. Existem interações sinérgicas entre vários grupos de bactérias existentes na respiração anaeróbia. A equação química global da degradação da matéria pode ser descrita pela equação (1):



O processo de obtenção do biogás está associado a 4 etapas sequenciais, hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, segundo o esquema da Figura 2.2.

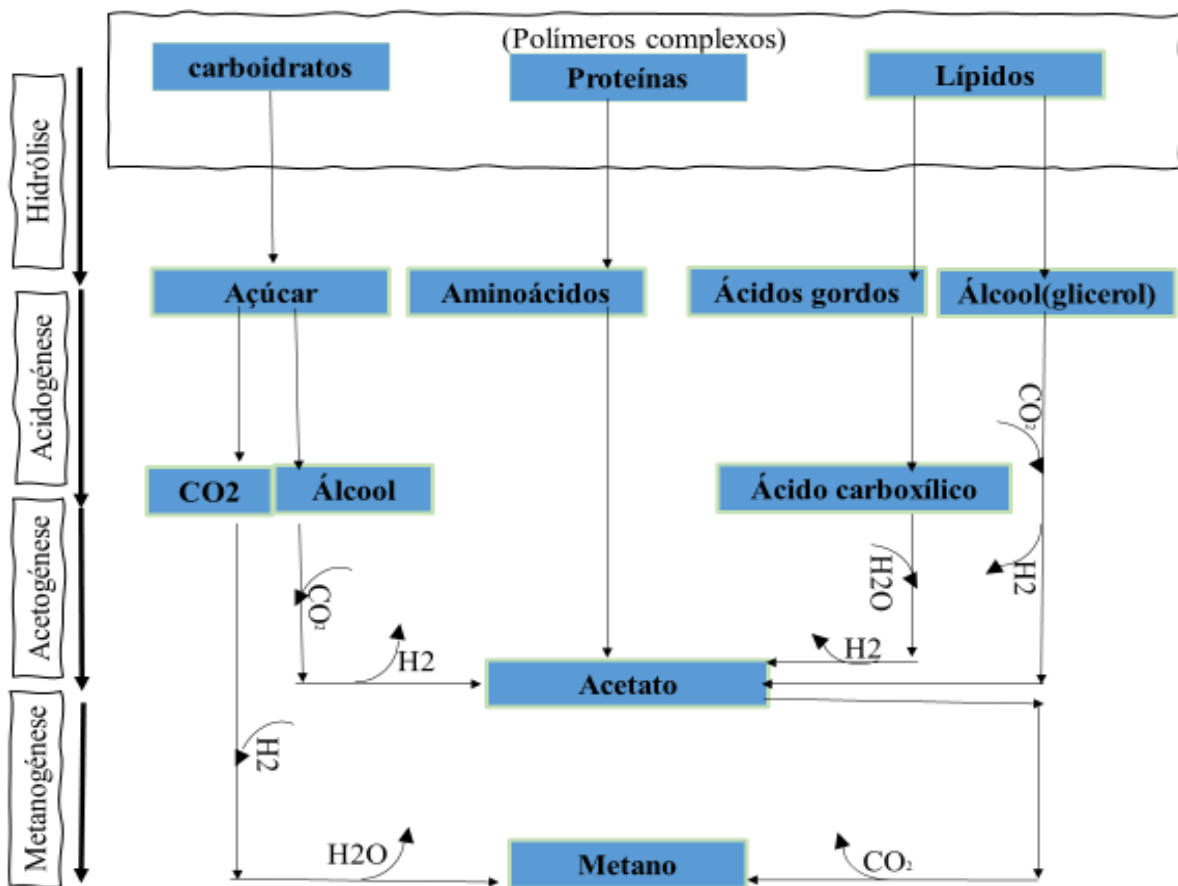


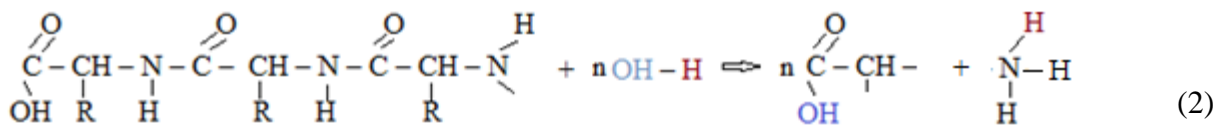
Figura 2. 2 Esquema reacional da digestão anaeróbia de um material polimérico [5].

2.1.1. Hidrólise

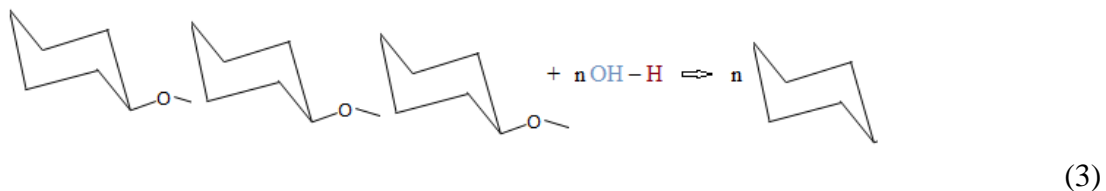
A primeira etapa do processo de degradação anaeróbia consiste na hidrólise (quebra de ligações) de moléculas orgânicas complexas como proteínas, celulose, e lípidos originando moléculas menores ou mais simples (p.e. aminoácidos, glucose, ácidos gordos, glicerol) [6]. Certas bactérias produzem enzimas hidrolíticas que são segregadas para o exterior das células, que hidrolisam as macromoléculas. Estes compostos de menor dimensão são capazes de atravessar paredes e membranas celulares na etapa a seguir [5;7]. A fase da hidrólise possibilita a solubilização de compostos insolúveis.

A hidrólise é catalisada por enzimas como a celulase, protéases lipases e amílases. De modo geral, a fase de hidrólise é a etapa limitante da digestão anaeróbia (DA), uma vez que o processo de quebra das macromoléculas sólidas é lento [8]. O acesso das enzimas às ligações das macromoléculas pode ser limitado no caso da digestão anaeróbia de resíduos lignocelulósicos, que contêm alto teor de lignina.[9]

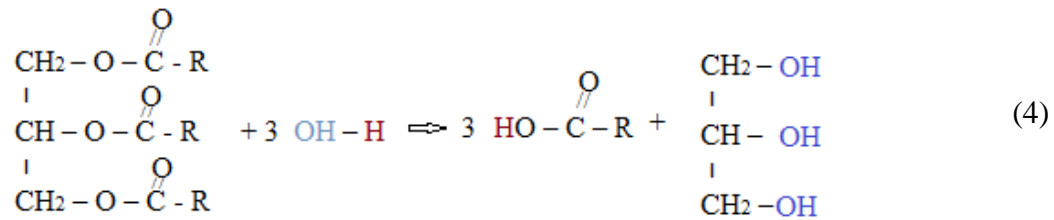
A hidrólise de uma proteína dá-se segundo a equação 2, originando aminoácidos [10].



A hidrólise dos carboidratos resulta em cadeias de açúcares [10], de acordo com a equação (3):



Os triglicerídeos (lípidos) por sua vez, decompõem-se em ácidos carboxílicos, ácidos gordos de cadeias longas (AGCL), e glicerol quando hidrolisados [10], de acordo com a equação (4):

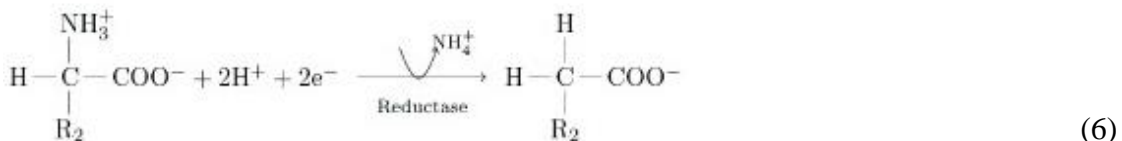
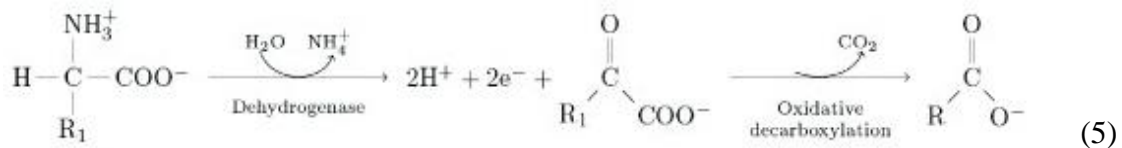


Os compostos formados na hidrólise são a seguir transformados pelo grupo de bactérias acidogénicas.

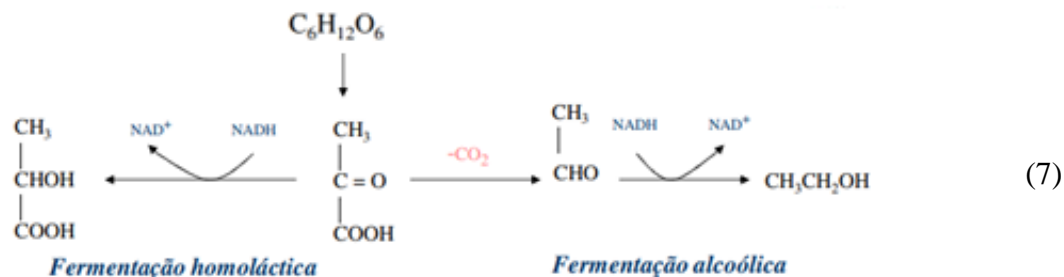
2.1.2. Acidogénese ou fermentação

Os produtos provenientes da fase da hidrólise são metabolizados no interior das bactérias fermentativas, sendo convertidos em ácidos carboxílicos de cadeias curtas (p.e. ácido propanoico, fórmico, láctico, butírico, acético) e etanol sendo estes os principais produtos da etapa caracterizada como sendo a etapa mais rápida da digestão anaeróbia [5].

A conversão acidogénica de aminoácidos geralmente segue a reação de Stickland, representada nas equações 5 e 6, na qual um aminoácido é desamoniado por oxidação produzindo ácido carboxílico e hidrogénio, em conjunto com a desamonição redutiva de outros aminoácidos, consumindo o hidrogénio produzido [5,11]. De ambas as reações, o NH_3 é libertado e posteriormente atua como um aceitador de prótons, contrariando o abaixamento excessivo do pH no reator.



A fermentação dos açúcares resulta na produção de ácido láctico, álcool e gás carbónico de acordo com a reação representada pela equação 7 [10]:



Os ácidos gordos de cadeia longa são transformados em ácidos carboxílicos de cadeias curtas.

A etapa é efetuada por diversos grupos de bactérias fermentativas, como as *Lactobacillus*, *Clostridium* e *Bacteroids*. As bactérias *Clostridium* constituem uma espécie anaeróbia que forma esporos, conferindo-lhe maior resistência em ambientes adversos, daí uma maior resistência a pH mais baixos. As *Bacteroids* encontram-se comumente presentes nos tratos intestinais, participando da degradação de açúcares e aminoácidos. A população acidogénica representa 90% das bactérias nos digestores anaeróbios, apresentando tempo de duplicação relativamente curto. Os microrganismos que excretam enzimas na etapa de hidrólise são geralmente os mesmos que efetuam a fermentação. Entre as bactérias fermentativas, encontram-se também microrganismos anaeróbios facultativos, que consomem pequenas quantidades de oxigénio que possam eventualmente entrar no sistema, protegendo assim os microrganismos anaeróbios restritos [14].

2.1.3. Acetogénese

Bactérias acetogénicas são aquelas que convertem ácidos carboxílicos (exceto o acético) e álcoois em hidrogénio, ácido acético e dióxido de carbono, que serão usados pelas bactérias metanogénicas. Esta etapa dá-se a pressões parciais de hidrogénio baixas (10^{-4} atm). Portanto, é necessário que se faça o controlo do hidrogénio no meio reacional. Caso a pressão de hidrogénio aumente até certos valores, a reação dar-se-á no sentido inverso. O hidrogénio formado pelas bactérias acetogénicas é usado pelas metanogénicas, mantendo um certo equilíbrio (a este ciclo denomina-se sintrofia) [9,12]. Bactérias pertencentes aos géneros *Syntrophobacter*, *Syntrophomonas*, *Smithella* e *Pelotomaculum* são exemplos de bactérias acetogénicas. A Tabela 2.1 apresenta as equações químicas das principais reações que ocorrem na etapa de acetogénese.

Tabela 2.1 Produção de acetato a partir de álcoois e ácidos gordos voláteis [5]

| Composto | Reação |
|--------------------|--|
| Lactato | $CH_3CHOHCOOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + HCO_3^- + 2H_2$ (8) |
| Etanol | $CH_3CH_2OH + CO_2 \rightarrow CH_3COOH + 2H_2$ (9) |
| Metanol | $4 CH_3OH + 2 CO_2 \rightarrow 3 CH_3COOH + 2H_2O$ (10) |
| Hidrogenocarbonato | $2HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_3COOH + 4H_2$ (11) |
| Propanoato | $CH_3CH_2COOH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2H_2$ (12) |
| Butanoato | $CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$ (13) |

2.1.4. Metanogénese

A metanização da matéria orgânica liberta grandes quantidades de metano por ano para a atmosfera. A degradação da matéria orgânica ocorre naturalmente em aterros sanitários ou no intestino animal. A temperatura ótima para o seu crescimento microbiano nesta etapa está compreendida entre 35 e 37 °C.

Os microrganismos metanogénicos são anaeróbios estritos e pertencem ao domínio *Arquea*. Consomem um número limitado de substratos (acetato, formato, metanol, metilaminas, H₂/CO₂) e são divididos em duas categorias:

Metanogénicos acetotróficos ou acetoclásticos, que convertem ácido acético em metano e dióxido de carbono (equação 14), são responsáveis por 70% da produção total de biogás [13]. É a etapa mais sensível a condições adversas.



O crescimento dos microrganismos metanogénicos acetotróficos é bastante lento, resultando em tempos de duplicação que podem ser de vários dias. O tempo de residência mínimo registado foi cerca de 3,3 dias para temperatura de 30 °C [13]. O lento crescimento destes microrganismos justifica o facto de os reatores anaeróbios necessitarem de um longo tempo para uma estabilização, no início de um projeto.

Dois gêneros de microrganismos utilizam acetato para produzir metano: o gênero *Methanosarcina*, apresenta uma maior taxa de crescimento, uma maior variedade de espécies, uma vez que alguns dos organismos são capazes de usar hidrogênio e metilaminas, e prevalece em concentrações de acetato acima de 10^{-3} M. *Methanosaetas* prevalecem abaixo desse nível de acetato, produzem menos biogás, necessitam de um maior tempo de retenção para o crescimento da população microbiana e são mais sensíveis ao pH [13];

Os microrganismos *Metanogénicos hidrogenotróficos*, que convertem hidrogênio e dióxido de carbono em metano de acordo com a equação (15), são responsáveis pela produção de 30% do metano. No geral, as bactérias hidrogenotróficas são pouco sensíveis à toxicidade.



As bactérias hidrogenotróficas têm uma velocidade de crescimento significativamente maior que as acetotróficas, com tempo de duplicação de 4 a 12 horas. Os gêneros mais frequentemente presentes em reatores anaeróbios são: *Methanospirillum*, *methanobacterium* e *Methanobrevibacter* [13].

2.2. Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia face à aeróbia

Os processos anaeróbios apresentam várias características favoráveis. Os processos são passíveis de serem operados sob altos tempos de retenção de sólidos e baixíssimos tempos de retenção hidráulica. São também tecnologias simples, de baixo custo, com algumas vantagens quanto à operação e manutenção, conforme apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios em relação aos processos aeróbios [5, 13]

| Vantagens | Desvantagens |
|---|---|
| Baixa produção de sólidos, cerca de 3 a 5 vezes menor do que em processos aeróbios | Microrganismos anaeróbios são suscetíveis à inibição por um grande número de compostos |
| Baixo consumo de energia, levando a um custo de operação muito baixo | O início do processo pode ser lento devido a adaptabilidade dos microrganismos |
| Baixos requisitos de área ocupada; | Alguma forma de pós-tratamento geralmente é necessária |
| Produção de metano, um combustível com alto poder calorífico | A bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda necessitam de mais estudos |
| Baixos custos de construção | Possível geração de maus odores, embora sejam controláveis. |
| Possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator, para um intervalo de tempo considerável. | Geração de efluentes com aspeto desagradável |
| Tolerância a altas cargas orgânicas | Remoção insatisfatória de nitrogénio, fósforo e organismos patogénicos |
| Aplicação em pequena e grande escala | |
| Baixo consumo de nutrientes | |

2.3. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é afetada pela temperatura, tempo de retenção, carga orgânica, tipo e concentração do substrato, temperatura, humidade, pH, razão C/N, pela presença de espécies tóxicas, competição dos microrganismos metanogénicos com as bactérias sulfato-redutoras.

2.3.1. Temperatura

A temperatura é um dos fatores que mais influencia o processo de digestão anaeróbia, ditando o tipo de bactérias anaeróbias a usar, a velocidade de crescimento das mesmas, e a

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

A temperaturas inferiores a 20 °C (gama psicrófila) ocorrem dificuldades no arranque e no funcionamento dos digestores, dada a reduzida velocidade de crescimento das bactérias. O processo de digestão na gama mesófila é mais estável e requer um menor consumo de energia, quando comparado com a termófila.

A gama termófila apresenta algumas vantagens, como uma maior velocidade de degradação dos resíduos orgânicos, menor influência da viscosidade, maior produção de biogás e destruição dos microrganismos patogénicos. No entanto, estudos feitos mostram diminuição na produção para a temperatura de 55 °C como ilustra a Figura 2.3. As desvantagens associadas ao regime termófilo relacionam-se com a elevada necessidade energética para manter os digestores a temperaturas altas, a uma menor estabilidade do processo devido à elevada taxa de decaimento e ao aumento da concentração de vapor de água e de amónia que tem efeito na toxicidade do meio.

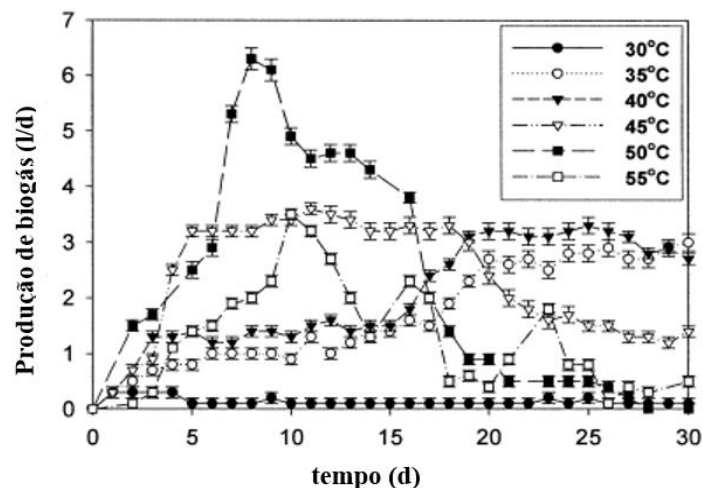


Figura 2.3 Produção do biogás ao longo do tempo para diversos valores de temperatura [14]

Em projetos de tratamento de água residual municipal, a digestão anaeróbia dá-se geralmente no intervalo de temperaturas mesofílicas, sendo a temperatura operacional de aproximadamente 35 °C [9]. No entanto, a ETAR de Paço de Sousa desenvolveu solução de modo

a operar numa gama entre a mesófila e termófila, a aproximadamente 43 °C aumentando assim a produção do biogás.

A temperatura atua sobre a velocidade da reação enzimática, tal como acontece com qualquer reação química. Maioritariamente, a velocidade de reação aumenta com o aumento de temperatura. No entanto, no caso das enzimas o efeito produzido é mais complexo devido a natureza proteica das enzimas.

Um aumento em 10 °C aumenta a atividade enzimática de 50 a 100% e um aumento de 1 ou 2 °C pode conduzir a um aumento de 10% da atividade enzimática [15]. No entanto, o aumento de temperatura acima de um determinado valor (temperatura de desnaturação) afeta consideravelmente a estrutura terciária da grande maioria das enzimas, bem como a estabilidade do complexo enzima-substrato [16, 17]. A velocidade de reação atinge um máximo a uma dada temperatura, mas para valores superiores a ela há uma rápida perda da atividade enzimática resultante da desnaturação da proteína. Este pico é chamado de temperatura ótima ($T_{\text{ót}}^{\text{im}}$), e varia de enzima para enzima. Comumente, a $T_{\text{ót}}^{\text{im}}$ está situada entre 37 e 40 °C, apesar de algumas enzimas, as chamadas termoestáveis, apresentarem alta resistência térmica, e $T_{\text{ót}}^{\text{im}}$ mais elevada [15, 18].

2.3.2. pH

O pH é um parâmetro que influencia a atividade bacteriana dos diversos grupos de microrganismos. Cada grupo apresenta uma gama ótima de pH para o seu desenvolvimento no meio. Em geral, as bactérias metanogénicas atuam em pH no intervalo de 6,7 a 7,4. O processo de metanização pode ser inibido caso o pH baixe para 6. Desvios destes valores são geralmente consequência do excesso de produção e acumulação de ácidos [19].

As bactérias acidogénicas ou fermentativas produzem ácidos orgânicos que tendem a diminuir o pH do meio (sob condições normais, estes ácidos são tamponados pelo bicarbonato, um subproduto da metanização e pelo amoníaco formado [9]). Estas bactérias apresentam uma maior tolerância a valores baixos de pH, podendo a acidogénese continuar ativa em situações de inibição da metanogénese. Os valores ótimos de pH para a população acidogénica situam-se entre 5,5 e 6,0. A razão ácidos gordos voláteis/alcalinidade das lamas no digester não deverá ser maior que 0,2 mg $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{mg CaCO}_3$ [20].

Um método para restaurar o equilíbrio do pH é aumentar a alcalinidade do meio adicionando compostos como CaO, NaOH ou NaHCO₃ [9]. O digestor de Paço de Sousa apresenta uma estabilidade de pH, pelo que não se procede ao ajuste de pH.

Em termos gerais, o pH deverá estar situado entre 6,8 – 7,8, intervalo que incorpora todas as gamas de pH de acordo com tolerância da diversidade dos microrganismos envolvidos, como mostra a Figura 2.4.

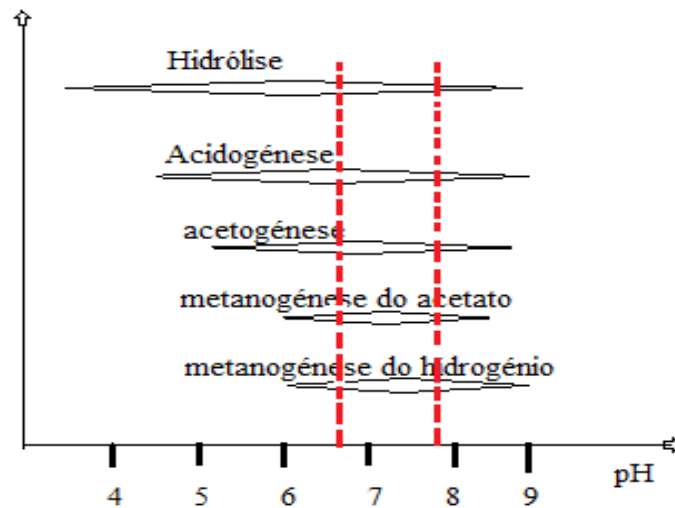


Figura 2.4 Intervalos de pH aos quais os diferentes microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia estão ativos [21].

2.3.3. Razão C/N

Um dos fatores que influencia a DA é a relação entre o carbono e o azoto presente no substrato. As concentrações de carbono e nitrogénio são determinantes para a produção do biogás, ou seja, para o crescimento microbiano. Sabe-se que as ligações C-C nos carboidratos são as fontes de energia para o metabolismo celular e que o nitrogénio é usado na construção da estrutura celular e na síntese proteica. No total, o processo consome 20 a 30 vezes mais carbono do que o nitrogénio sendo esta a proporção ideal a ser mantida no meio reacional [22]. Alterações desta razão podem resultar na acumulação de produtos intermediários no biodigestor, como nitratos e ácidos gordos voláteis, que poderão funcionar como inibidores, diminuindo a atividade metanogénica [23].

2.3.4. Tempo de retenção

As características mais importantes no tratamento biológico são o tempo de retenção e a concentração dos microrganismos presentes no meio [13].

Tempo de retenção é o tempo médio que um dado volume de amostra permanece no biodigestor. O tempo de retenção depende das características das lamas e das condições do meio, e deverá ser suficientemente elevado para que o metabolismo se dê. O tempo de retenção pode ser estimado a partir da razão entre o volume do digestor e o caudal alimentado. A escolha do tempo de retenção a usar depende da produção do biogás desejada. Portanto, o tempo de retenção poderá ser reduzido, ao aumentar a temperatura do processo de modo a manter a produção desejada. O gráfico da Figura 2.5 representa uma relação entre o tempo de retenção e a temperatura do processo.

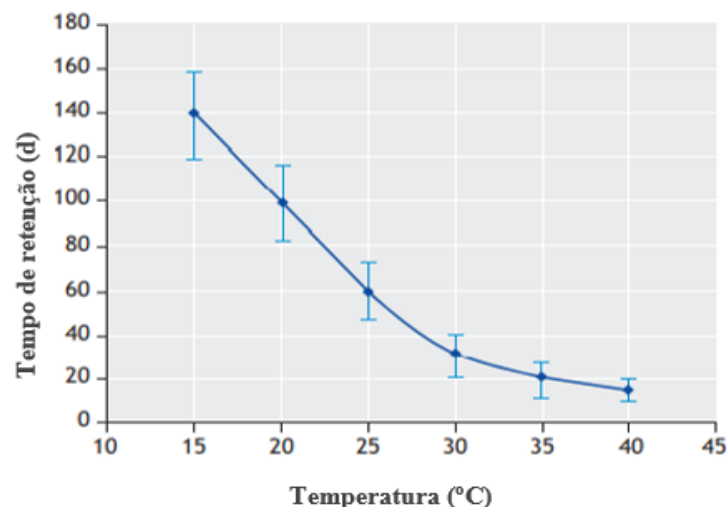


Figura 2.5 Gráfico da relação entre a temperatura de operação e o tempo de retenção [5].

Os microrganismos que possuem baixa taxa de crescimento, necessitam de um longo tempo de retenção e conseqüentemente reatores de grandes dimensões. Caso haja contacto suficiente entre a biomassa microbiana e os compostos orgânicos, poderá ser aplicada ao sistema uma elevada carga orgânica.

A escolha do tempo de retenção deve contemplar aspetos como: para prevenção da perda das bactérias por “washout” deverá ter um mínimo de 10 dias; para redução dos microrganismos

patogénicos, são necessários no mínimo de 15 dias, e dependendo do grau de estabilização requerido são necessários no mínimo 15 a 20 dias. [23].

2.3.5. Toxicidade

A toxicidade ou inibição ocorre quando certas substâncias presentes no meio ou formadas durante o processo de digestão afetam negativamente o processo metabólico podendo causar morte celular das bactérias, o que se traduz numa redução da produção do metano, em relação a um controlo que não contenha substância toxica. A toxicidade pode ser metabólica, que geralmente é completamente reversível. Após a remoção do tóxico o processo volta a decorrer como inicialmente. Alguns exemplos deste tipo de tóxicos são sais de amónio, ácidos gordos de cadeias longas (AGCL), ácidos gordos voláteis. Caso a toxicidade seja fisiológica, – a qual afeta componentes celulares – após a remoção do tóxico, o processo inicia-se com uma velocidade inferior, como é o caso do fenol. A toxicidade pode ainda ser *bactericida*, que causa morte celular. O crescimento de alguns sobreviventes pode reativar o processo ao fim de um longo período. Nesta lista, enquadram-se o clorofórmio e antibióticos [23].

A toxicidade por ação de sais geralmente está associada à fração catiónica do sal [24]. Metais leves como sódio, potássio, cálcio e magnésio encontram-se presentes nas lamas. São libertados com a quebra das moléculas orgânicas ou introduzidos através compostos utilizados para o ajuste de pH [24]. Os sais são micronutrientes necessários para o crescimento microbiano, e em concentrações moderadas estimulam o crescimento, no entanto, quantidades em excesso desaceleram o processo e quantidades mais elevadas causam inibição severa. A Tabela 2.3 apresenta as concentrações para as três condições mencionadas [13]. As análises da toxicidade por sais realizadas por Kugelman e McCarty apresentam a seguinte ordem de inibição (redução de 50% do biogás) com base na concentração molar dos sais: Na^+ (0,32 M), K^+ (0,15 M), Ca^{+2} (0,11 M), Mg^{+2} (0,08 M).

Tabela 2.3 Valores de concentrações de sais que causam estimulação e inibição.

| Catião | Concentração (mg/L) | | |
|----------|---------------------|-------------------|----------------|
| | Estímulo | Inibição moderada | Inibição forte |
| Cálcio | 100 - 200 | 2500 - 4500 | 8000 |
| Magnésio | 75 - 150 | 1000 - 1500 | 3000 |
| Potássio | 200 - 500 | 2500 - 4500 | 12000 |
| Sódio | 100 - 200 | 3500 - 5500 | 8000 |

A presença de bicarbonato de amónia resultante da digestão de lama rica em compostos à base de ureia ou proteína apresenta vantagens para o digestor pois é uma fonte de nitrogénio para os microrganismos, além do bicarbonato apresentar o efeito tampão para as variações de pH ao longo do processo. No entanto, tanto o amoníaco como a o catião amónio podem ser inibidores quando presentes em altas concentrações. Ambas as formas estão equilibradas, de acordo com a equação 16. A concentração de cada componente depende do pH. Quando o pH for menor que 7, a concentração de H^+ é elevada e a reação da equação (16) ocorre no sentido inverso, sendo quanto maior o valor do pH maior será a concentração da forma não ionizada e maior será a toxicidade.



Estudos demonstram que concentrações de amoníaco acima de 100 mg/L são tóxicas para os microrganismos metanogénicos, enquanto o ião NH_4^+ pode existir em concentrações entre 7 e 9 g/L [17].

2.4. Pré-tratamento térmico e enzimático

Um dos pré-tratamentos aplicados às lamas de modo a potenciar a produção do biogás é o tratamento térmico que recorre à utilização de energia térmica (70 – 200 °C, num intervalo de 30 a 60 minutos) de modo a acelerar a transformação de compostos de cadeia longa em cadeias mais curtas, permitindo a sua solubilização e assimilação pelas bactérias [25]. A redução do tamanho das partículas de sólidos reflete-se ainda na percentagem de humidade das lamas desidratadas. [26].

Em diversas instalações, as lamas são submetidas a um pré-tratamento enzimático, cujo objetivo é a hidrólise das lamas por enzimas externas hidrolíticas, que servem como catalisadores na quebra das moléculas orgânicas. Naturalmente, as lamas de ETAR compostas maioritariamente por hidratos de carbono, lípidos e proteínas serão hidrolisadas por enzimas da família das celulasas, lipases, proteases, amilases, respetivamente. Assim, são ainda feitas combinações de vários tipos de enzimas (e estados físicos) de modo a potenciar o processo de hidrólise.

Estudos efetuados a partir de diferentes pré-tratamentos demonstraram que a combinação dos tratamentos térmicos e enzimáticos aumentam a produção de biogás de 37 a 51%, enquanto o tratamento químico (acerto de pH com NaOH) e pré-tratamento enzimático tiveram menor efeito, aumentando a produção de biogás em apenas 5 – 32% [25].

Neste trabalho testaram-se combinações de enzimas, enzimas líquidas de rápida ação, enzimas sólidas de ação lenta, sólidas de ação fracionada, sólida de ação lenta com ajuste de pH.

2.5. Conceitos gerais sobre a codigestão

A lama da ETAR é rica em nutrientes como azoto (devido a elevada quantidade de nitrogénio presente na ureia) e possui uma elevada capacidade tampão, factos estes que facilitam a sua degradação. No entanto a produtividade de metano obtida na monodigestão pode ser melhorada se ao substrato for adicionado um co-substrato adequado. A codigestão anaeróbia é a decomposição simultânea de dois ou mais substratos num único digestor. Estudos confirmam que o uso combinado de substratos “compatíveis” pode aumentar o desempenho do biorreator, apresentando um efeito sinérgico e melhoria no equilíbrio dos nutrientes, favorecimento do desenvolvimento dos microrganismos, aumentando a carga de matéria orgânica biodegradável e consequentemente a produção de biogás [27]. Como referido, o desempenho depende do tipo de co-substrato adicionado. Vários estudos foram realizados em diversas condições (temperaturas e doseamento), testando diferentes tipos de resíduos como co-substratos. A Tabela 2.4 compila os resultados mais favoráveis para cada substrato.

Tabela 2.4 Resumo de estudos de codigestão de lamas de ETAR com diversos substratos (Carga orgânica 1,0-2,5 g SV L⁻¹ d⁻¹ e tempo de retenção entre 15 – 30 dias) [21].

| Co-substrato | Porcentagem (% v/v) | Gama de temperatura | Remoção de SV (%) | Volume específico (Nml/mg SVi) |
|--------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------------------|
| Lama de ETAR | 100 | Mesófila | 22-50 | 0,22-0,25 |
| Resíduos orgânicos | 20-50 | Termófila | 24-70 | 0,17-0,38 |
| glicerol bruto | 0,5-1,2 | Mesófila | 52-72 | 0,29-0,65 |
| restos alimentares | 5 - 50 | Mesófila | 25-55 | 0,10-0,37 |
| óleos e gorduras | 5 - 50 * | Mesófila/termófila | 36-58 | 0,16-0,50 |

*expresso em porcentagem de massa de sólidos voláteis;

2.5.1. Vantagens e desvantagens de certos co-substratos

Ao lidar com resíduos industriais, uma das maiores preocupações é a possível presença de compostos inibidores da digestão anaeróbia, principalmente para a etapa metanogénica. O maior risco reside na adição de co-substratos que acidifiquem demasiado o reator, inibindo completamente (ou quase) a atividade das bactérias metanogénicas.

Os efluentes obtidos da produção do vinho podem apresentar um efeito inibitório devido a presença de compostos fenólicos, enquanto o limoneno é o composto inibidor presente nos resíduos cítricos [28].

Devido a ausência de nitrogénio e outros nutrientes na sua composição química o *glicerol bruto* não pode ser usado como único substrato. Para que seja tratado como substrato principal, é necessário a adição de outros substratos ricos em nitrogénio e minerais para cumprir as necessidades de nutrientes dos microrganismos. No entanto, é um forte co-substrato para resíduos contendo alto teor de nitrogénio como as lamas de ETAR. O uso de glicerol bruto como o substrato pode ter um efeito negativo devido a presença de metanol e catiões (sódio ou potássio do catalisador) adicionados para a síntese do biodiesel. No entanto, tendo em conta a sua elevada biodegradabilidade e elevado potencial de produção de biometano, equilibram-se as vantagens e desvantagens [28].

Devido ao seu elevado potencial de produção de metano (0,7 – 1,1 m³ CH₄/ kg SV) [28], os óleos e gorduras revelam ser ótimos co-substratos para as lamas de ETAR embora a proporção a usar deva ser limitada de modo a evitar altas concentrações de ácidos gordos de cadeias longas

no digestor (resultantes da degradação de lípidos), o que resultaria na inibição da metanação [5, 9, 21, 24]. Por essa razão, não é aconselhável pré-tratamentos que aceleram a hidrólise pois os AGCL são mais tóxicos que os lípidos originais, principalmente os ácidos insaturados [21]. Além disso, a codigestão com óleos e gorduras apresenta problemas de entupimento no reator devido à formação de espumas [21, 28]. A ETAR de Paço de Sousa solucionou o problema acima mencionado adicionando agentes anti espuma, durante um certo período até que se atingisse estabilidade do meio reacional.

As pesquisas efetuadas demonstraram que a reutilização de óleos e gorduras retirados do tratamento primário, cujas cargas orgânicas são de ordem de 2,1 – 2,4 kg/m³.dia pode aumentar a produção de biogás de 280 a 410% quando comparada com a monodigestão de lamas com carga orgânica de 1,9 kg/m³ dia [28].

2.5.2. Utilização de algas no tratamento terciário e codigestão de lamas de ETAR

O tratamento terciário das águas residuais têm sido objeto de estudo a nível mundial devido a necessidade de remoção de fármacos nas ETARs. Esta preocupação intensifica-se quando nos deparamos com uma população que consome cada vez mais produtos farmacêuticos. Estudos afirmam que, desde 2014, o uso mundial de medicamentos cresce a uma taxa composta de 3% por ano [29].

Estes fármacos, uma vez administrados no organismo (humano ou animal) são submetidos a reações e produzem-se vários metabolitos. A parte não assimilada dos fármacos e os seus metabolitos são excretados a partir da urina, que por sua vez são transportados pela rede de águas residuais até as estações de tratamento. No entanto, as ETARs convencionais não estão projetadas para a remoção destes micropoluentes, resultando na libertação dos fármacos para o ambiente. Uma vez libertados no ambiente, alguns fármacos sofrem transformações (hidrólise, reações de oxidação-redução, biodegradação, foto-degradação, volatilização, precipitação), permitindo a sua remoção ou a formação de produtos mais tóxicos e nocivos. Atualmente a descarga de fármacos no meio ambiente não está sujeita a regulamentação, no entanto prevê-se a implementação de valores limite de emissão VLE para certos fármacos num futuro próximo, pelo que surge uma maior preocupação em removê-los [30].

Ao longo dos anos, foram estudados vários tratamentos terciários de modo a remover os fármacos em estações de tratamento, no entanto a relação custo/eficiência/impacto ecológico não é atrativa. Uma das alternativas é a implementação de um tratamento terciário com microalgas, já realizados com sucesso em escala laboratorial (a remoção dos fármacos dá-se por adsorção dos compostos pela microalga).

No entanto, com o crescimento das microalgas (biomassa) ao longo do tempo, surge a necessidade de ser retirada a lama em excesso e atribuir um destino às mesmas. Este trabalho tem como objetivo analisar a viabilidade da valorização energética desta biomassa em excesso, analisando a produção do biogás a partir da *Chorella vulgaris*, uma microalga unicelular (parede celular composta por celulose e amido podendo atingir cerca de 70% em base seca), de cor verde, e que apresenta alta velocidade de crescimento e é possível desenvolver em águas residuais [31].

Apesar da sua maior aplicação consistir no tratamento terciário para a remoção dos fármacos nas águas residuais, as microalgas podem ser particularmente adequadas para a produção de metano devido a sua disponibilidade na natureza e baixo conteúdo de lignina. Ao longo dos anos, têm sido estudados o potencial de produção de biometano em diversas microalgas, como uma alternativa da valorização da biomassa (algas) em excesso produzida durante o tratamento terciário. Estudos feitos em escala laboratorial mostraram que a *Chlorella sp.* apresenta uma produção de 0,25 m³/kg de SV [28]. Algumas algas apresentam resultados controversos quando testadas por equipas diferentes, pelo que é necessário um estudo aprofundado e detalhado sobre codigestão de lamas de ETAR e algas. Igualmente, o uso das algas marinhas como substrato pode conduzir a grandes quantidades de H₂S no biogás produzido [32].

Neste trabalho serão testadas a capacidade de produção de biometano da microalga *Chlorella vulgaris* em monodigestão e codigestão com as lamas mistas.

3. ETAR de Paço de Sousa

Os objetivos gerais do tratamento das águas residuais são a redução do conteúdo orgânico da água residual, de sólidos suspensos e remoção de nutrientes (azoto e fósforo), microrganismos patogénicos, etc. [9].

No tratamento de água residual aplicam-se processos físicos (operações unitárias como a sedimentação, filtração), químicos (como coagulação-floculação, desinfecção, precipitação) e biológicos (degradação microbiológica da matéria orgânica). De um modo geral, a água residual proveniente da rede de drenagem de águas residuais é transportada até uma estação elevatória onde sólidos mais grosseiros são retidos, e então é destinada para a etapa de tratamento [33]. O líquido é enviado para um reator biológico onde ocorre o processo de digestão aeróbia da matéria orgânica pelas bactérias presentes, e posteriormente segue para uma etapa de pós-tratamento [33]. Os resíduos sólidos (lamas) são enviados ao destino final (aterros sanitários). Algumas estações de tratamento, como é o caso da ETAR de Paço de Sousa (PS), procedem a valorização dos sólidos para obtenção de biogás a partir da digestão anaeróbia dos mesmos. O biogás produzido pela atividade bacteriana é queimado e transformado em energia elétrica e térmica.

3.1. Composição da água residual doméstica e objetivo do tratamento

Água residual doméstica é uma combinação de excrementos e urina de humanos e animais, águas cinzentas resultantes de banhos, lavagens e cozinhas. Em média, um humano produz 100-150 g de fezes por dia, e cerca de 2 L de urina, resultando em 60 g CBO₅ [34].

A água residual doméstica é constituída principalmente por proteínas (40-60% em massa seca), carboidratos (25-50%) óleos e gorduras (10%), ureia, vestígios de pesticidas, fenóis, sulfatantes etc. [9]. Encontram-se também quantidades vestigiais de não-metais como o arsénio, selénio, metais e compostos aromáticos. A Tabela 3.1 apresenta características típicas das águas residuais domésticas.

Tabela 3.1 Características das águas residuais domésticas. [9]

| Parâmetro | Concentração (mg/L) | | | |
|-------------------------|---------------------|-------|-------|---------|
| | Alta | Média | Baixa | ETAR PS |
| CBO₅ | 400 | 220 | 110 | 500 |
| CQO | 1000 | 500 | 250 | 962 |
| NH₃-N | 50 | 25 | 12 | 66 |
| Azoto total | 85 | 40 | 20 | 77 |
| Enxofre total | 15 | 8 | 4 | - |
| Sólidos totais | 1200 | 720 | 350 | - |

A ETAR de Paço de Sousa destina-se ao tratamento das águas residuais produzidas nos municípios de Paredes, Penafiel e Lousada, por um processo de tratamento biológico por lamas ativadas precedido de um tratamento primário, sendo o efluente tratado descarregado no rio Sousa, de forma a cumprir os valores limite de emissão (VLE) impostos pela Agência Portuguesa do Ambiente. A Tabela 3.2 representa os VLE para alguns parâmetros, [20] em que o Título de Utilização de Recursos Hídricos (TURH) exige estritamente o cumprimento dos CBO₅, CQO e SST.

Tabela 3.2 Valores limite emissão para a descarga da água residual tratada

| Parâmetro | VLE | Unidade |
|--------------------------|------|----------------------|
| CBO₅ | 25 | mg O ₂ /l |
| CQO | 125 | mg O ₂ /l |
| SST | 35 | mg/l |
| N total | 15 | mg N/ l |
| Enterococcus | 400 | UFC/100 ml |
| E. coli | 1000 | UFC/100 ml |
| Coliformes fecais | 100 | NMP/100 ml |

A ETAR foi projetada de forma a dar resposta, numa primeira fase, a um equivalente populacional de cerca de 65 000 habitantes, e tratar cerca de 10 725 m³/dia de efluente. As etapas de tratamento estão agrupadas em linha líquida, sólida e gasosa, como mostra a Figura 3.1. A linha líquida representa o tratamento da água desde a entrada até a sua descarga no rio Sousa. A linha sólida trata os resíduos sólidos produzidos ao longo do tratamento – nomeadamente nas etapas de decantação primária e secundária – tendo em vista a valorização através da digestão anaeróbia, e terminando na desidratação por centrifugação. A linha gasosa engloba o percurso feito pelo biogás desde a sua produção no digestor, a purificação, consumo e armazenamento.

3.2. Linha líquida

3.2.1. Tratamento preliminar

O efluente bruto chega a ETAR à uma cota bastante baixa, pelo que se torna necessário realizar uma elevação inicial do mesmo. A montante da obra de entrada encontram-se 2 parafusos de Arquimedes para cada estágio que efetuam a elevação da totalidade do efluente até uma cota de 124,5 m (relativamente ao nível do mar). A partir desse ponto, o escoamento para outras etapas do processo dá-se em regime gravítico.

Após a elevação inicial as águas residuais afluentes são sujeitas a um tratamento preliminar onde ocorre a operação de gradagem, a qual se desenvolve em 2 canais de gradagem mecânica. A gradagem das águas residuais será efetuada em dois estágios, inicialmente com uma gradagem grosseira mecanizada de 40 mm de espaçamento entre barras, cuja função é conferir proteção ao equipamento de gradagem fina, que por sua vez é constituído por um tamisador/compactador filtrante rotativo com malha de 3 mm e com uma capacidade de 180 l/s. O sistema de gradagem proposto para a ETAR, combina num mesmo equipamento as funções de gradagem (fina) propriamente dita, com as funções de compactação e lavagem dos gradados e respetivo transporte.

A ETAR possui ainda receção de lamas das fossas sépticas, que entram no processo através das descarregas das mesmas na elevação inicial.

3.2.2. Tratamento primário – Decantação primária

A principal finalidade da remoção prévia de areias em estações de tratamento prende-se com a proteção dos grupos elevatórios e quaisquer outros órgãos mecânicos e evitar a colmatação progressiva de certos órgãos. Relativamente aos óleos e gorduras, a sua eliminação permite limitar a quantidade de substâncias flutuantes e gordurosas que se podem aglutinar ou aderir às paredes dos órgãos e tubagens a jusante, causando quer eventuais problemas de colmatação e mesmo distúrbios de funcionamento no tratamento biológico, caso ocorra a sua fermentação, quer uma degradação da própria qualidade visual da superfície dos órgãos.

O tratamento primário dá-se num órgão compacto, coberto e desodorizado – o SEDIPAC 3D – que se destina simultaneamente ao desarenamento, desengorduramento e decantação primária lamelar, cuja percentagem de remoção dos sólidos suspensos totais é de 58%.

O desarenamento consiste na remoção da areia presente na água residual. Na parte inicial do órgão, dá-se a injeção de ar comprimido por difusores de bolhas. Assim, a camada de matéria orgânica que envolve os grãos de areia é extraída e acumula-se à superfície do líquido. Em cada um dos órgãos (SEDIPAC1 e SEDIPAC2) e ocupando uma área de 12 m², as areias são transportadas até a fossa de areia, e por sua vez são encaminhadas para um classificador de areia, seguindo para um contentor.

O desengorduramento dá-se em dois compartimentos, e ocupa uma área de 16 m² em cada um. O arejador fornece ar de modo que as gorduras sejam capturadas pelas bolhas de ar e encaminhadas para a superfície do líquido. Um raspador de superfície remove assim a gordura flotada, a qual escorre graviticamente até a um poço, de onde as gorduras são bombeadas para o concentrador de gorduras, onde se reúnem as gorduras removidas nos dois órgãos. Após a concentração das gorduras, estas são enviadas para o tanque de lamas mistas.

A decantação da matéria em suspensão acontece numa zona equipada com um raspador de fundo e lamelas junto à superfície. Após um determinado tempo de sedimentação, o raspador de fundo arrasta as lamas primárias para uma fossa central, de onde serão extraídas por bombas e direcionadas para o espessador gravítico. A área disponível para a decantação é de 37,2 m². A saída de cada órgão, o efluente é distribuído graviticamente pelos 4 CYCLOR, que constituem o tratamento biológico.

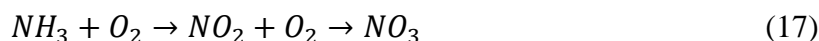
3.2.3. Tratamento biológico e decantação secundária

O tratamento biológico das águas residuais dá-se em 4 reatores do tipo *SBR* (*Sequential Batch Reactor*), que funcionam em modo sequencial, com volume unitário de 3 484 m³, incluindo o seletor. Os ciclos operam de forma desfasada de modo a garantir a receção da água residual proveniente do SEDIPAC em contínuo. O ciclo de funcionamento inclui 3 etapas, que a seguir se descrevem.

Durante a fase de enchimento e arejamento, introduz-se ar através de difusores de bolha fina. O caudal de ar é regulado em resposta à concentração de oxigénio dissolvido, medida através de uma sonda de oxigénio dissolvido (luminescência) para controle da capacidade de oxigenação, fazendo variar a velocidade do compressor em serviço, durante o período de arejamento, dependendo das necessidades de oxigénio no processo. A adição do oxigénio do ar promove a oxidação da matéria orgânica carbonácea e azotada (nitrificação), tratando assim a água residual. Além da oxidação da matéria orgânica carbonácea, as bactérias hidrolisam as fontes de azoto (proteínas, ureia, aminoácidos) convertendo o azoto à forma de azoto amoniacal. As bactérias presentes nas lamas ativadas utilizam o azoto como um nutriente na construção das suas massas celulares, proporcionando o crescimento biológico. A nitrificação ocorre na presença de oxigénio, por ação das bactérias do género *Nitrossomas* que convertem o azoto amoniacal em nitritos (NO_2^-), e posteriormente em nitratos (NO_3^-) por ação das *Nitrobacter*.

Nesta fase ocorre a recirculação do licor misto através do seletor, um órgão localizado separado das células de SBR. O objetivo desta recirculação é misturar a água residual bruta com a lama ativada já presente no reator. O caudal de lama ativada recirculada é de 20-30%. A fase de arejamento e enchimento tem duração de 130 minutos.

Segue-se a etapa de decantação, em que se interrompe a entrada de água residual e o fornecimento de ar. Nesta etapa completamente estática, ocorre a decantação das lamas e prevalecem condições anóxicas (sem oxigénio dissolvido no meio) promovendo a desnitrificação, em que os microrganismos heterotróficos reduzem os nitratos até a forma de azoto molecular, que se liberta para o ambiente de acordo com as equações químicas 17 e 18:



O teste V30 avalia o volume de lama decantado em 30 minutos e fornece informações sobre a decantabilidade da lama. A velocidade de decantação depende de fatores como a concentração inicial da biomassa, natureza biológica, quantidade de sólidos presentes. Portanto um resultado indesejado no teste V30 pode significar um mau funcionamento dos SBR e geralmente está relacionado com a população microbiana (insuficiência microbiana para um

determinado caudal de biomassa, carência de microrganismos de “boa qualidade”, isto é, aqueles que promovem uma maior nitrificação e desnitrificação em relação aos outros). O tempo requerido na fase de decantação no SBR é de 65 minutos.

O esvaziamento da água residual tratada contida no SBR ocorre através de um mecanismo móvel (CIKLAR), localizado dentro de cada SBR. Durante as duas primeiras fases, o dispositivo de descarga flutua à superfície da água residual, impedindo o vazamento de água não tratada. Na etapa de esvaziamento, a altura do CIKLAR diminui ligeiramente, mergulhando apenas na fase líquida e nunca na lama decantada de modo a evitar o vazamento da mesma. Durante esta fase, o descarregador abre e a água escoar para dentro até a saída. Os tanques esvaziam até aproximadamente 5 m de altura (nível mínimo), mantendo-se nos reatores o volume de biomassa, que assegura a quantidade de microrganismos necessários para o tratamento da água bruta do novo ciclo. A descarga de cada CYCLOR é feita durante 65 minutos, tendo o ciclo de tratamento uma duração total de 260 minutos (4 h e 20 min).

Quando o caudal de água residual a tratar é menor que o caudal dimensionado, estabelece-se um tempo de espera antes de se dar início ao próximo ciclo. Como consequência de um caudal menor, o tempo real de descarga não durará os 65 minutos habituais, sendo necessário completar o ciclo (4 h e 20 minutos) acrescentando este tempo morto.

3.2.4. Tratamento terciário – Desinfecção por UV

A água tratada é descarregada para o ambiente após a redução do número de coliformes fecais. Recorre-se à desinfecção das águas por radiação ultravioleta, com lâmpadas de vapor de mercúrio. As ondas eletromagnéticas de 100 a 300 nm provocam a destruição de vírus e germes. O pico máximo desta banda (e aplicado industrialmente) é cerca de 253,7 nm. A energia contida neste comprimento onda age sobre os ácidos desoxirribonucleico e ribonucleico (DNA e RNA) danificando a sua estrutura e bloqueando a replicação do DNA, causando morte celular [20].

O canal de desinfecção está equipado com 300 lâmpadas, dispostas verticalmente, garantindo que o microrganismo passe obrigatoriamente numa zona de radiação mesmo em caso de falha de uma lâmpada. O comprimento do canal é 5,5 m e a largura é 64 cm.

Depois da desinfecção, parte da água é descarregada no rio Sousa e outra parte é armazenada num compartimento de 20 m³, que após a filtração é reutilizada como água de serviço.

3.3. Linha sólida

O processo global de tratamento de água residual gera subprodutos (resíduos sólidos) que é necessário tratar.

3.3.1. Espessamento gravítico das lamas primárias

As lamas geradas na decantação primária (SEDIPAC 3D) são enviadas para um espessador gravítico. Devido à necessidade de lamas homogéneas no digestor anaeróbio, o espessador incorpora um tamisador que retira os aglomerados que não foram removidos pelas etapas anteriores. A separação sólido-líquido dá-se devido à ação gravítica, possibilitando a acumulação das lamas espessadas na base do espessador de formato cónico. As escorrências são retiradas pelo topo e as lamas são arrastadas por um raspador de fundo, quando se acumula quantidade suficiente. As lamas espessadas são extraídas por bombas de parafusos e enviadas para o tanque de lamas mistas. As escorrências obtidas nesta etapa retornam ao início do processo de tratamento da água residual, a obra de entrada da ETAR.

3.3.2. Espessamento mecânico das lamas biológicas

O tratamento biológico gera lamas ativadas ao longo do tempo, pelo que é necessária a remoção das lamas em excesso de modo a manter o equilíbrio e a estabilidade do processo de tratamento biológico. A extração dá-se por meio de eletrobombas submersas em cada célula CYCLOR, para o tanque de lamas em excesso (75 m³), que por sua vez possui bomba submersível que envia a lama para as mesas de espessamento. Aí as lamas biológicas entram em contacto com um polímero floculante (polielectrólito), necessário para que ocorra a floculação. A lama floculada escoia então através da mesa de espessamento promovendo o seu espessamento gradual ao longo do comprimento, de onde é descarregada numa cisterna de lamas espessadas.

3.3.3. Receção no tanque de lamas mistas

Para melhor funcionamento do digestor anaeróbio, a alimentação das lamas é feita em contínuo exigindo assim a reunião das lamas primárias e secundárias (biológicas) espessadas num tanque de lamas mistas. A sua capacidade corresponde a 127 m³. Aqui é também adicionado um co-substrato (efluente rico em óleos e gorduras, proveniente da produção de biodiesel) e o cloreto de ferro (III), FeCl₃ que é usado para remover o H₂S, um dos subprodutos resultantes da digestão anaeróbia, que corrói tubagens e equipamentos, e é tóxico. Dada a natureza e viscosidade das lamas espessadas, o tanque de lamas mistas está equipado com dois agitadores submersíveis, que atuam em contínuo.

3.3.4. Digestor anaeróbio

O digestor anaeróbio instalado na ETAR de Paço de Sousa é um digestor de um estágio como apresentado na Figura 3.2, que incorpora um sistema de aquecimento e de mistura operando em regime contínuo. Dentro do digestor, a matéria orgânica das lamas mistas alimentadas ao reator sofre a ação das bactérias desde as hidrolisantes – que degradam as cadeias moleculares longas – até as metanogénicas que provocam a decomposição dos AGV em metano e dióxido de carbono. Este processo permite reduzir a quantidade de lamas a descartar, e produzir energia em forma de biogás, que posteriormente é queimado num cogenerator para obtenção de energia elétrica e térmica.

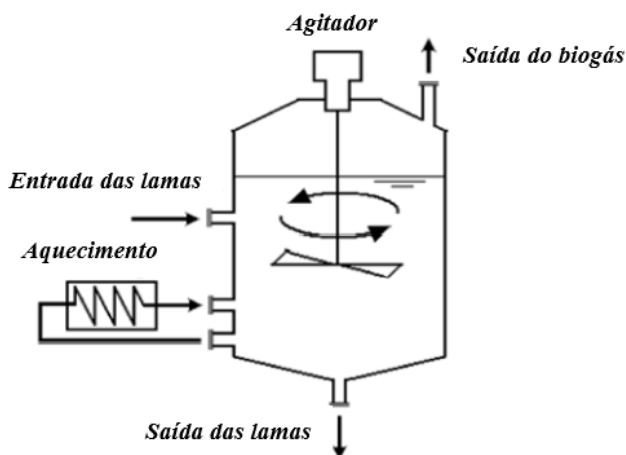


Figura 3. 2 Digestor anaeróbio de um estágio [13].

As lamas frias provenientes do tanque de mistura de lamas previamente espessadas entram na caixa de entrada do digestor, onde se juntam à lama recirculada aquecida num permutador de

calor de placas externo. O caudal da lama recirculada é sempre superior ao das lamas mistas espessadas de modo a garantir que a temperatura da mistura seja próxima da temperatura de operação. Após digestão, é retirado um caudal de lamas equivalente ao caudal de lamas espessadas alimentadas.

O volume útil do digestor é de 1750 m³. Atualmente, a ETAR trabalha com um caudal médio de alimentação de lamas mistas espessadas de 120 m³/dia, e um tempo de retenção no reator de aproximadamente 14 dias.

Dois grupos electrobomba (um em funcionamento e um grupo de reserva) aspiram as lamas na base do digestor, para as recircular para a caixa de receção das lamas frescas situada na periferia do órgão, ao nível da cúpula. Durante este circuito de recirculação, as lamas atravessam o permutador de calor, onde são aquecidas por intermédio de um circuito de água quente, que descreveremos a seguir. O fluido quente usado no permutador é água proveniente da caldeira, ou água reaproveitada da refrigeração do cogedor a 60 °C. O volume expectável do biogás a produzir por massa de sólidos voláteis eliminados é 0,9 Nm³ /kg SV_{eliminado} e a percentagem de remoção dos sólidos entre 40 – 45% [20].

A agitação do digestor é efetuada por um agitador de eixo vertical do tipo SCABA, com 2 hélices e uma potência específica de aproximadamente 3 W/m³. A conceção deste tipo de agitador, nomeadamente desenho, posicionamento e dimensões das hélices, combinada com uma construção robusta e modular permitem a maior eficiência ao mais baixo consumo de energia, garantindo um correto funcionamento do processo de digestão.

O agitador instalado garantirá a completa quebra da crosta superficial, que a percentagem máxima de sedimentos seja inferior a 5% face ao volume total da mistura, e que 90±5% da altura de líquido máxima se encontra perfeitamente homogeneizada.

3.3.5. Desidratação das lamas

As lamas digeridas seguem para 2 centrífugas onde ocorre a desidratação das mesmas. O sistema engloba bombas de alimentação, bombas centrífugas para o transporte das lamas desidratadas para os silos e uma bomba doseadora que serve para adicionar o polímero flocculante que é usado como um auxiliar de desidratação.

São feitas recolhas regulares das lamas e encaminhadas para destino final.

3.3.6. Caudais nas etapas de tratamento da linha sólida

A Tabela 3.2 apresenta o balanço de massa da linha sólida da ETAR de Paço de Sousa referente ao ano de 2021.

Tabela 3.3 Caudais de saída das diferentes etapas de processamento da linha sólida

| | | |
|------------------------|--------------------|-------------------------|
| Espessador gravítico | Caudal volumétrico | 78 m ³ /dia |
| | Carga orgânica | 1820 kg SV /dia |
| Espessador mecânico | Caudal volumétrico | 45 m ³ /dia |
| | Carga orgânica | 1180 kg SV /dia |
| Tanque de lamas mistas | Caudal volumétrico | 120 m ³ /dia |
| | Carga orgânica | 3000 kg SV/dia |
| Digestor anaeróbio | Caudal volumétrico | 120 m ³ /dia |
| | Carga orgânica | 1820 kg SV/dia |

3.4. Linha gasosa do biogás

A energia proveniente do biogás resulta do seu principal componente, o metano. Alguns outros componentes, apesar de se encontrarem em quantidades reduzidas, podem afetar a combustão do biogás ou causar danos no motor de cogeração, pelo que é de suma importância a purificação do biogás. Na Tabela 3.4 identificam-se as principais impurezas do biogás e os correspondentes processos de remoção efetuados na ETAR de Paço de Sousa.

Tabela 3.4 Principais impurezas presentes no biogás e as suas respetivas técnicas de remoção

| Impurezas | Tecnologia de remoção |
|-------------------------|------------------------------------|
| Sulfureto de hidrogénio | Precipitação com FeCl ₃ |
| Siloxanos | Adsorção com carvão ativado |
| Vapor de Água | Secagem |

À saída do digestor, o gás primeiramente passa por um purgador onde se retira parte do vapor de água contido no biogás. A jusante, incorporou-se um sistema de secagem para uma melhor remoção do vapor de água contido no biogás.

Os siloxanos são compostos orgânicos voláteis de silício, hidrofóbicos presentes nas lamas. A agitação e o aquecimento presentes no digestor promovem a sua evaporação, sendo arrastados juntamente com o biogás produzido. Durante a queima do biogás (caldeira ou cogedor) o silício reage com o O₂ formando SiO₂ nos equipamentos, causando danos e dificultando o funcionamento dos mesmos. Um sistema de adsorção por carvão ativado remove os siloxanos contidos na mistura do biogás que depois segue para o cogedor e a caldeira onde é queimado.

O circuito da linha do biogás liga o digestor ao gasómetro esférico insuflável de dupla membrana e aos consumidores. No gasómetro, o gás é armazenado na membrana interior enquanto a membrana externa é responsável por manter a forma esférica do balão, e serve de proteção. Para tal, foi instalado um ventilador antideflagrante de modo a injetar ar entre as membranas. A capacidade total do gasómetro corresponde a 540 m³ e a pressão máxima de funcionamento é de aproximadamente 20 mPa. A camada externa serve também como um volume extra caso a pressão de funcionamento exceda a pressão máxima admitida.

O sistema inclui também uma tocha, preparada para queimar o excesso de biogás (quando o gás atinge 95-97% do volume total do balão). Atualmente, em regime estacionário, o biodigestor produz em média 2 120 Nm³/dia de biogás dos quais 1600 Nm³/dia são consumidos pelo cogedor, produzindo energia elétrica e térmica. A tocha queima diariamente uma média de 500 m³/dia de biogás em excesso.

A Tabela 3.5 apresenta as características de funcionamento dos equipamentos da linha de biogás do ano 2021.

Tabela 3.5 Dados relativos ao funcionamento do digestor anaeróbio e os consumos de biogás na ETAR no ano 2021.

| Digestor anaeróbio | |
|--------------------------------|--|
| Volume útil | 1 750 m ³ |
| Caudal da lama mista à entrada | 120 m ³ /dia |
| Tempo de retenção | 14 dias |
| Pressão no interior | 20 mPa |
| Carga à entrada | 3000 kg SV/dia |
| Biogás produzido | 2120 Nm ³ /dia |
| Biogás | |
| Volume produzido específico | 0,70 - 0,90 Nm ³ /kg SV elim. |
| Volume total | 2120 Nm ³ /dia |
| Poder calorífico | 6 kWh/Nm ³ (21 600 kJ/Nm ³) |
| Percentagem de CH ₄ | 60-65% |
| Volume consumido pelo cogrador | 1600 Nm ³ /dia |
| Volume consumido pela caldeira | 25 Nm ³ /dia |
| Volume máximo no gasómetro | 540 Nm ³ |

3.5. Ventilação e Desodorização do ar

Devido à natureza dos produtos tratados, uma estação de tratamento de águas residuais é, naturalmente uma fonte de odores. Os compostos como amoníaco, metilaminas, sulfureto de hidrogénio, metilmercaptano, formaldeído e acetaldeído são os principais causadores de odores.

Nos edifícios e órgãos causadores de odores estão instalados ventiladores que aspiram e comprimem o ar poluído de forma a atravessar uma unidade de biodesodorização, que consiste num leito de palhas, no qual se desenvolvem microrganismos que removem os agentes causadores dos odores. O ar é repartido uniformemente sobre o fundo de biofiltro, constituído por um estrado

que suporta uma camada com cerca de 1,5 m de altura e 157 m² de superfície do material biológico onde se desenvolve a biomassa encarregue de metabolizar os produtos de odor desagradável.

A fim de evitar uma secagem excessiva e assegurar um bom desenvolvimento dessa biomassa, uma rede de dispersores colocadas sobre o material, dispersa regularmente uma mistura de água e de nutrientes. O biofiltro está coberto por um telheiro para proteger a matéria vegetal em caso de pluviosidade, no sentido de proteger atividade bacteriana das variações climatéricas.

3.6. Instrumentação e controlo

O funcionamento da ETAR de Paço de Sousa foi automatizado pelo que é fundamental que haja instrumentação e controlo. Em cada etapa de tratamento, estão implementados instrumentos e equipamentos, como válvulas de controlo, sensores ou sondas (p.e. controlo de oxigénio), bombas, centrífugas, caudalímetros, controladores e regularizadores de pressão, transmissores e controladores de temperaturas, etc.

O diagrama P&I representado na Figura 3.3 e a Tabela 3.6 fornecem-nos informações sobre a instrumentação aplicada em cada etapa do processo. As linhas sólida e gasosa, encontram-se equipadas com medidores/transmissores de temperatura para a medição da água e das lamas à entrada do permutador de calor aquando da recirculação das lamas, um medidor de pH das lamas do digester instalado na tubagem de lamas aquecidas, válvulas de cunha para tomadas de amostras na tubagem de lamas aquecidas (lama digerida LD), bombas centrífugas de eixo horizontal para elevação das lamas a aquecer para o permutador, válvulas de cunha para a aspiração e compressão da bomba centrífuga, bomba, para a elevação de água quente para permutador. No topo do digester, está acoplada uma válvula reguladora de pressão, que está programada para atuar caso a pressão do biogás exceda 20 mPa.

O gasómetro está equipado com válvulas antirretorno e de segurança, medidor ultrassónico de volume, ventilador de ar para alimentação da membrana externa para a regularização da estrutura do gasómetro e medidor de caudal no queimador. Uma bomba centrífuga submersível faz a drenagem da sala dos purgadores para o circuito de escorrências, existindo ainda medidores

de teor de metano no biogás e de pressão do biogás à saída do digestor, ventiladores para a remoção de ar viciado nas salas, entre outros.

Tabela 3.6 Informações acerca dos equipamentos e principais correntes do diagrama P&I da linha gasosa

| Equipamento | Corrente |
|---------------------------------------|----------------------------|
| A – Digestor | (1) Lama mista LM |
| B – Cogrador | (2) Biogás produzido |
| C – Secador | (3) Lama digerida |
| D – Potes de purga | (4) Recirculação das lamas |
| E – Permutador de calor auxiliar | |
| F – Arrefecedor | |
| G – Permutador de calor para as lamas | |
| H – Caldeira | |
| J – Gasómetro | |
| K – Tocha | |

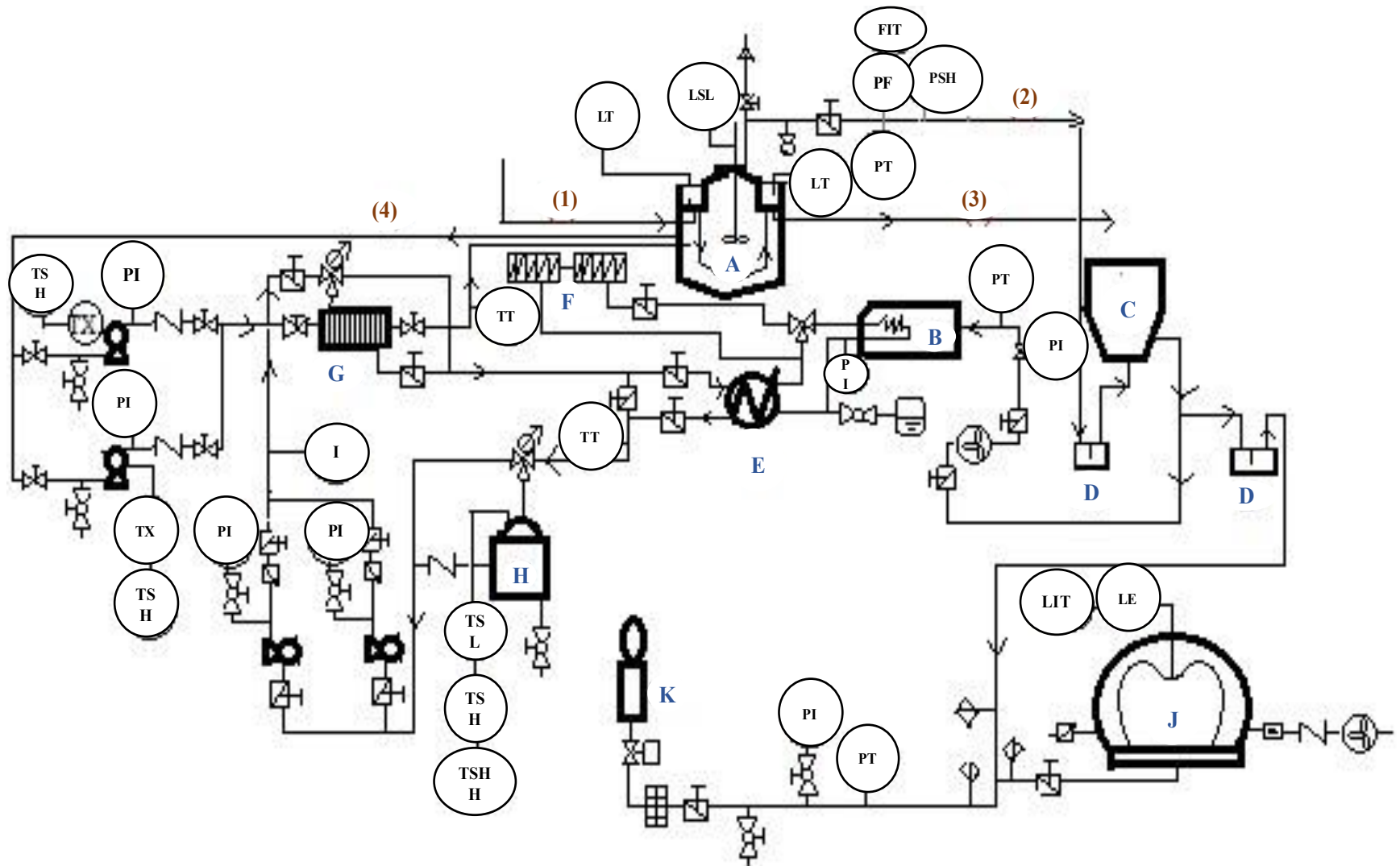


Figura 3. 3 Diagrama P&I da linha gasosa da ETAR de Paço de Sousa

3.7. Energia e consumo

As principais etapas consumidoras de energia na ETAR de Paço de Sousa recaem na rotação dos parafusos de Arquimedes situados na obra de entrada, nos supressores que fornecem o arejamento para o tratamento biológico, no SEDIPAC 3D e no pré-tratamento das lamas, como mostrado na Figura 3.4.

O aumento da temperatura no digestor, em conjunto com a implementação da codigestão (desde 2018) provocou o aumento da produção do biogás em 87%, favorecendo a autossuficiência energética da ETAR de 35% para 93%, até o final do ano 2021.

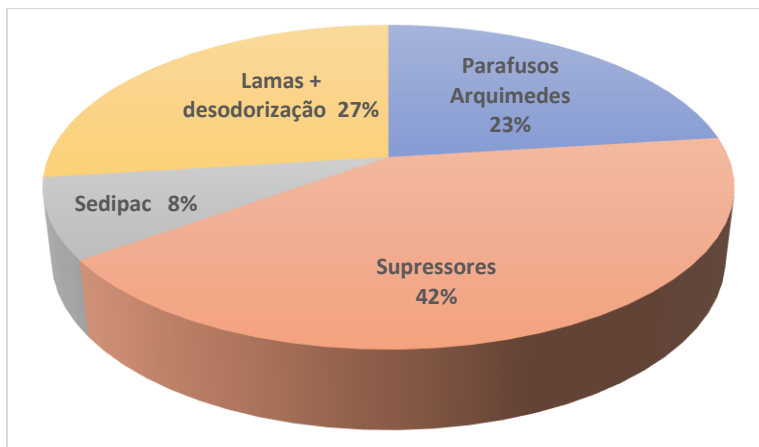


Figura 3.4 Consumo energético da ETAR de Paço de Sousa

3.7.1. Auditoria e valorização energética

A correta avaliação económica dos projetos envolvendo instalações de unidades produtoras de energia elétrica que utilizam fontes renováveis é determinante na decisão dos investidores e nas entidades que apoiam estes investimentos. As análises económico-financeiras podem ser conduzidas a preços constantes, quando ignorados os efeitos das inflações, ou a preços correntes, se esses efeitos são contabilizados [1]. Em períodos de inflação controlada e considerando que a inflação afeta de igual modo as despesas e as receitas, a análise a preços constantes pode então ser usada. Desconsiderou-se ainda a desvalorização da moeda ao longo dos anos.

De modo a oferecer uma solução que melhorasse a estrutura funcional energética, levantou-se a hipótese de implementação de um segundo digester anaeróbio a funcionar em série com o já instalado, tendo em conta a baixa eliminação dos sólidos voláteis a saída do reator, as “lamas digeridas” encaminhadas para centrífugas ainda poderiam ser digeridas. Levou-se ainda em consideração a possibilidade de substituição do cogrador por um de maior potência instalada e/ou maior rendimento elétrico, uma vez que a atual potência não é suficiente para cobrir a valorização energética de todo o biogás produzido.

Para tal, fez-se levantamentos de dados de várias variáveis ao longo de um ano (julho 2021 – julho 2022) – nomeadamente biogás produzido, biogás alimentado ao cogrador, o excesso que foi queimado, a energia elétrica produzida e a energia consumida pela ETAR, de modo a verificar a eficiência elétrica do cogrador, desperdício de combustível e propor uma melhoria no sistema energético e na fatura.

E para que a qualidade da água residual tratada não fosse alterada, considerou-se que as principais etapas consumidoras de energia mencionadas anteriormente manterão o seu funcionamento habitual, pelo que o consumo elétrico da ETAR será mantido constante, sendo esta uma proposta voltada apenas no aumento de energia elétrica produzida e não diminuição da consumida.

3.7.2. Indicadores de avaliação de investimentos

Os critérios de avaliação que são habitualmente usados para medir o interesse económico em centrais de produção descentralizada são o *Valor Atual Líquido* (VAL) e a *Taxa Interna de Rendibilidade* (TIR) [1].

O *Valor Atual Líquido* também designado *Balanço Atualizado* (BA) é a diferença entre as entradas e saída de dinheiro, ou seja, fluxo monetário devidamente atualizado durante a vida útil (ou período de análise) do empreendimento. Um VAL positivo significa que os resultados alcançados permitem cobrir o investimento inicial, bem como a remuneração mínima exigida pelo investidor (representada pela taxa de atualização) e ainda gerar um excelente financeiro. Um VAL nulo garante apenas os dois primeiros enquanto um VAL negativo é uma indicação clara da inviabilidade económica do projeto [1].

$$VAL = \sum_{j=1}^n \frac{RL_j}{(1+a)^j} - \sum_{j=1}^n \frac{I_j}{(1+a)^j} \quad (19)$$

Em que RL_j diz respeito as receitas líquidas no ano j , I_j é o valor do investimento no ano j , e a vida útil do projeto é dada por n .

A Taxa de Atualização, a , pode ser considerada 5%, tendo em conta o baixo risco do projeto.

Considerando o investimento total, e fazendo:

$$ka = \sum_{j=1}^n (1+a)^{-j} \quad (20)$$

O valor atual líquido é simplificado para:

$$VAL = Ka * RL - I_t \quad (21)$$

A *Taxa Interna de Rendibilidade* é a Taxa de Atualização para a qual o VAL é nulo. Uma TIR superior a taxa de atualização considerada no cálculo do VAL significa que o projeto consegue gerar um excelente financeiro. O contrário indica que a rentabilidade mínima do projeto não foi alcançada [1]. O valor da TIR pode ser determinado usando a ferramenta *solver* do Excel.

$$0 = \sum_{j=1}^n \frac{RL_j}{(1+TIR)^j} - \sum_{j=1}^n \frac{I_j}{(1+TIR)^j} \quad (22)$$

Para uma análise económica mais detalhada, fatores como o período de recuperação e o retorno do investimento podem ser incluídos.

O *Período de Recuperação*, é o número de anos necessários para a recuperação do investimento. Considerando o investimento totalmente concentrado no momento presente será, portanto:

$$\sum_{j=1}^n \frac{RL}{(1+a)^j} = I_t \quad (23)$$

O *Período de Recuperação* pode ainda, ser analisado de uma forma grosseira (tempo de retorno bruto ou *payback period*) pressupondo receitas e encargos iguais todos os anos e não consideram atualizações, sendo então definido unicamente pelo coeficiente entre o investimento total e a Receita Líquida anual constante.

4. Descrição experimental

Para se estudar meios de otimização da produção do biogás a partir das lamas geradas nos processos da ETAR, foram realizados testes de BMP e foram analisados alguns parâmetros operatórios relevantes (ALC, pH e AGV) e foram ainda avaliados parâmetros (SV e CQO) que permitiram prever a produção de biogás. A razão AGV/ALC (menor ou igual a 0,2 mg ácido acético/mg CaCO₃) dita a estabilidade do meio reacional, evitando que o pH da solução baixe demasiado, o que prejudicaria a atividade das bactérias metanogénicas. Além disso, os ácidos gordos livres e a matéria orgânica dissolvida medida através da CQO do sobrenadante centrifugado (CQOs) servem, numa primeira instância como precursores para a metanogénese, uma vez que no início do processo as macromoléculas presentes ainda não foram hidrolisadas. Os sólidos voláteis, SV, representam a máxima quantidade de sólidos disponível para ser consumida pelos microrganismos e converter-se em CH₄. A produção teórica de biogás foi estimada a partir dos SV eliminados determinados experimentalmente (SV_{elim}), tendo em conta que um mg de SV_{elim} dá origem a 0,9 Nml de biogás.

Estudou-se a influência de um pré-tratamento enzimático na produção de biogás, sendo as enzimas aplicadas individualmente, combinadas, líquidas, sólidas, de ação lenta e rápida, e com acerto de pH. A digestão anaeróbia das microalgas foi também estudada, primeiro em codigestão com as lamas mistas, e posteriormente em monodigestão, a codigestão de lama com efluente rico em óleos e gorduras, bem como a influência da temperatura na digestão anaeróbica.

As equações matemáticas e o procedimento experimental seguido na determinação de cada parâmetro encontram-se descrito no Anexo A.

4.1. Teste BMP

Para se conhecer o volume de biogás produzido em função do tempo recorreu-se ao teste BMP (*biochemical methane potential*). Para tal, fez-se o uso de um conjunto de biorreatores funcionando em *batch*, onde os microrganismos se servem dos nutrientes presentes nas lamas para

a obtenção de energia necessária para a manutenção das células, o crescimento microbiano e produção do biogás.

O volume útil do reator em todas as análises foi 1750 mL e a temperatura foi de 43 °C para o estudo da influência do tratamento enzimático e da codigestão com microalgas.

Para se estudar a influência da temperatura na produção do biogás, fizeram-se testes nas temperaturas de 43 e 48 °C. A montagem do ensaio BMP encontra-se ilustrada na Figura 4.1.



Figura 4.1 Montagem do sistema de produção de biogás em escala laboratorial (teste BMP)

4.2. Descrição experimental da codigestão com tratamentos enzimáticos

O primeiro teste foi realizado para amostras pré-tratadas com uma única enzima. Os ensaios foram feitos em duplicado, sendo B1 e B2 os ensaios em branco, que correspondem às lamas tal e qual são usadas na digestão anaeróbia na ETAR. A lama mista refere-se a mistura de lama primária, secundária (biológica) e mistura com um efluente rico em gorduras, proveniente da produção do biodiesel (Ebiod). E1.1 e E1.2 são os ensaios em duplicado contendo 7% das lamas com pré-tratamento enzimático (TE). Os ensaios em que além do pré-tratamento enzimático as lamas foram submetidas a um tratamento térmico (TET) são denominados E2.1. e E2.2. As amostras são uma mistura de 150 mL de lama mista e 2000 mL de lama digerida sendo retiradas 1750 mL retirados para os ensaios, que decorreram ao longo de 21 dias, sendo 43 °C a temperatura de operação.

Para o segundo ensaio com pré-tratamento enzimático, realizaram-se os ensaios E0, E1, E2, E3, E4 e E5, que dizem respeito a diferentes combinações de enzimas. Para cada teste, misturaram-se 120 mL de lama mista e 2000 mL de lama digerida e posteriormente retirou-se 1750 mL para os ensaios, que decorreram ao longo de 21 dias, sendo 43 °C a temperatura de operação.

Para o estudo da influência da temperatura, repetiram-se os ensaios E0 e E4 nas mesmas composições a uma temperatura de 48 °C.

O ensaio E0 representa a amostra tal e qual (branco); ensaio E1 diz respeito a amostra submetida com uma combinação de enzimas líquidas (protease e lipase); a amostra E2 foi pré-tratada com enzimas sólidas (protease e lipase); enquanto E3 foi pré-tratada com enzimas sólidas (protease e celulase); E4 foi pré-tratada com enzimas sólidas (proteases, lipases e celulases); e por fim, E5 refere-se ao pré-tratamento com enzimas sólidas (celulases) com acerto de pH, sendo estes correspondentes de 5,7 % do volume total de cada amostra.

4.3. Descrição experimental da codigestão com microalgas

Teve-se ainda como objetivo avaliar o potencial de produção de biometano na presença da microalga *Chorella vulgaris*, cultivada em laboratório. Realizaram-se duas experiências distintas entre si, na qual a primeira teve como finalidade avaliar o potencial das microalgas como um co-substrato e ainda averiguar a hipótese de as mesmas apresentarem um efeito inibidor para as lamas da ETAR. Ao Branco (lama digerida + lama mista), adicionaram-se diferentes volumes da microalga *Chlorella vulgaris* (50,00 mL e 100,0 mL).

A segunda experiência visou a determinação da capacidade digestiva da mesma microalga como mono-substrato, isto é, quantidade de matéria orgânica suscetível a ser digerida e convertida em biogás. Neste caso, a amostra em branco foi lama digerida e as amostras MA 9% e MA 18% representam amostras contendo 9 e 18% (em volume) de microalga.

Os ensaios decorreram durante 11 dias, a 43 °C com agitação, e um volume útil de reator de 1750 mL.

4.4. Descrição experimental para a avaliação da codigestão com óleos e gorduras

O ensaio para a avaliação da codigestão das lamas com efluentes lipídicos de uma empresa de produção de biodiesel foi realizado a uma temperatura de 44 °C durante 4 dias.

Devido à inexistência de uma lama mista isenta de efluente da indústria de biodiesel, Ebiod, foi necessário executar a simulação de lama mista, misturando lama primária e lama secundária. A amostra em branco diz respeito a lama digerida, a amostra designada L.P.B representa a amostra que contém lama digerida e a lama mista simulada, enquanto a CoDA_FOG é a alteração da L.P.B adicionando 0,94% de Ebiod.

5. Resultados e discussão

Ao longo deste capítulo apresentar-se-ão os resultados obtidos que serão analisados e discutidos tendo em conta os fatores determinantes para a produção biogás, a velocidade (velocidade de reação da reação na fase exponencial) e o tempo para o qual deixou de haver produção de biogás.

A designação *Enzima 1* refere-se ao grupo de ensaios citado na secção 5.1; *Enzima 2* é referente ao grupo apresentado no subcapítulo 5.2. Enquanto os estudos com microalgas, *Algas 1* e *Algas 2*, são apresentados respetivamente nas secções 5.4 e 5.5.

5.1. Estudo da influência de um pré-tratamento enzimático e térmico na produção do biogás

A identificação das diferentes amostras e as composições do conteúdo de cada biorreator encontram-se apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1 Composição das misturas aplicadas para o teste BMP de lamas submetidas a pré-tratamento enzimático e tratamento térmico seguido de enzimático, a 43°C durante 21 dias

| Ensaio Enzimático | Composição | Percentagem de substrato (v/v) |
|-------------------|--|--------------------------------|
| B1 | lama digerida (2000 mL) + lama mista (150 mL) | 7,0% |
| B2 | lama digerida (2000 mL) + lama mista (150 mL) | 7,0% |
| E1.1 | lama digerida (2000 mL) + lama mista com pré-tratamento enzimático (150 mL) | 7,0% |
| E1.2 | lama digerida (2000 mL) + lama mista com pré-tratamento enzimático (150 mL) | 7,0% |
| E2.1 | lama digerida (2000 mL) + lama mista com pré-tratamento enzimático e térmico (150 mL) | 7,0% |
| E2.2 | lama digerida (2000 mL) + lama mista com pré-tratamento enzimático e térmico (150 mL) | 7,0% |

O gráfico ilustrado na Figura 5.1 apresenta a produção de biogás ao longo de 21 dias. A Tabela 5.2 apresenta os valores para os vários parâmetros antes e depois do ensaio BMP. Após a sua análise verificou-se que os ensaios apresentavam valores de sólidos voláteis iniciais bastante próximos entre si, com um valor médio de 17441 mg/L, no entanto foram medidos volumes de produção de biogás diferentes (Figura 5.1). Portanto, à partida, os sólidos voláteis iniciais não deverão ser o fator preponderante no volume do biogás produzido em cada ensaio.

A carência química de oxigénio da matéria dissolvida (CQOs) apresentou valores maiores para os duplicados da amostra pré-tratada termicamente (4772 mg O₂/L). O branco apresentou um menor valor de CQOs, com uma média de 4318 mg O₂/L dos duplicados. Igualmente, as amostras E2.1 e E2.2 apresentaram um maior valor de CQO (total) no tempo zero.

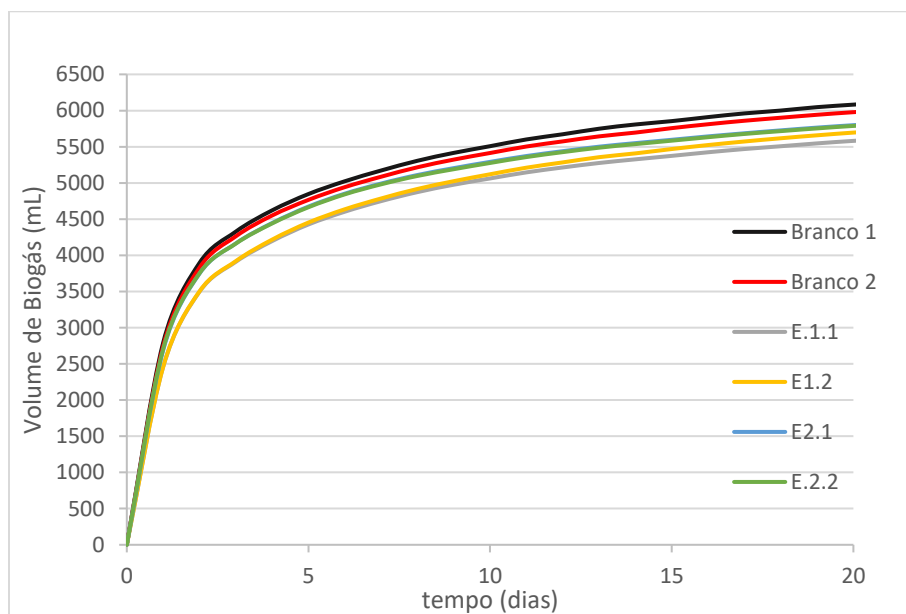


Figura 5.1 Volume do biogás obtido a partir de diferentes amostras, submetidas em pré-tratamento enzimático e combinação de tratamento térmico e enzimático.

A produção do biogás ao fim de 21 dias foi maior nos brancos, apresentando 6118 Nml e 6010 Nml para B1 e B2 respetivamente. Os duplicados da amostra com pré-tratamento enzimático (E1.1 e E1.2) apresentaram menor produção de biogás (5612 e 5726 Nml respetivamente). Observou-se que a amostra em branco apresentou sólidos voláteis eliminados ligeiramente maior que a amostra pré-tratada enzimaticamente (em média, a amostra em branco eliminou 3357 mg/L

enquanto a tratada enzimaticamente 2837 mg/L) justificando os resultados da produção do biogás. Os controversos valores apresentados para a CQO eliminada devem-se a erros experimentais ocorridos durante as análises, causadas devido à elevada heterogeneidade das lamas. Assim considera-se que o método para a determinação analítica dos SV apresenta maior segurança e fiabilidade em relação ao método de determinação da CQO total, tendo este último sido excluído das análises dos subcapítulos a seguir, e serão considerados apenas os valores de CQOs, os quais apresentaram resultados coerentes.

Tabela 5. 2 Resultados analíticos obtidos para vários parâmetros antes e depois do ensaio BMP do estudo de pré-tratamento enzimático e térmico.

| ENSAIO | AGV mg CH ₃ COOH /L | ALC mg CaCO ₃ /L | AGV/ALC mg CH ₃ COOH/ mg CaCO ₃ | SV i mg/L | CQO mg O ₂ / L | CQOs mg O ₂ /L |
|---------------------------|--|---------------------------------------|--|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| INÍCIO (18/03/22) | | | | | | |
| Lama Mista | 2676 | 2234 | - | 27160 | 68750 | 22780 |
| Lama Mista | 2698 | 2712 | - | 32133 | 64000 | 22990 |
| Lama Mista com TE | 2508 | 2924 | - | 28920 | 65250 | 23430 |
| Lama Mista com TET | | | | | | |
| Lama digerida | 386 | 3240 | 0,119 | 17047 | 34700 | 2860 |
| B 0.1 | 658 | 2950 | 0,223 | 17407 | 28080 | 4270 |
| B 0.2 | 576 | 2852 | 0,202 | 17693 | 30220 | 4365 |
| E 1.1 | 766 | 3636 | 0,211 | 17243 | 35400 | 4515 |
| E 1.2 | 847 | 3640 | 0,233 | 17413 | 34940 | 4565 |
| E 2.1 | 730 | 3110 | 0,235 | 17340 | 40240 | 4720 |
| E 2.2 | 737 | 2960 | 0,249 | 17547 | 41900 | 4979 |
| FIM (11/04/22) | | | | | | |
| B 0.1 | 516 | 4742 | 0,109 | 14367 | 4120 | 2970 |
| B 0.2 | 530 | 4748 | 0,112 | 14020 | 3740 | 2990 |
| E 1.1 | 319 | 4764 | 0,067 | 14243 | 10360 | 3045 |
| E 1.2 | 295 | 4934 | 0,060 | 14740 | 12240 | 2995 |
| E 2.1 | 686 | 5000 | 0,137 | 14090 | 16320 | 2940 |
| E 2.2 | 703 | 4808 | 0,146 | 14063 | 15560 | 3005 |

5.1.1. Efeito da massa de sólidos voláteis, do pré-tratamento enzimático e da combinação do pré-tratamento enzimático e térmico

Efeito da massa de sólidos voláteis

Para uma análise mais detalhada dos resultados, a produção do biogás para cada amostra foi expressa em volume específico, tendo como base a concentração inicial dos sólidos voláteis. A partir do gráfico da Figura 5.2 verifica-se que a amostra em Branco permaneceu como a amostra com maior produção de biogás por mg de sólidos voláteis iniciais e a amostra com pré-tratamento enzimático produziu a menor quantidade de biogás (0,198 e 0,187 NmL biogás/ mg SVi.) entre as 3 amostras analisadas, estando em concordância com a análise feita à Figura 5.1.

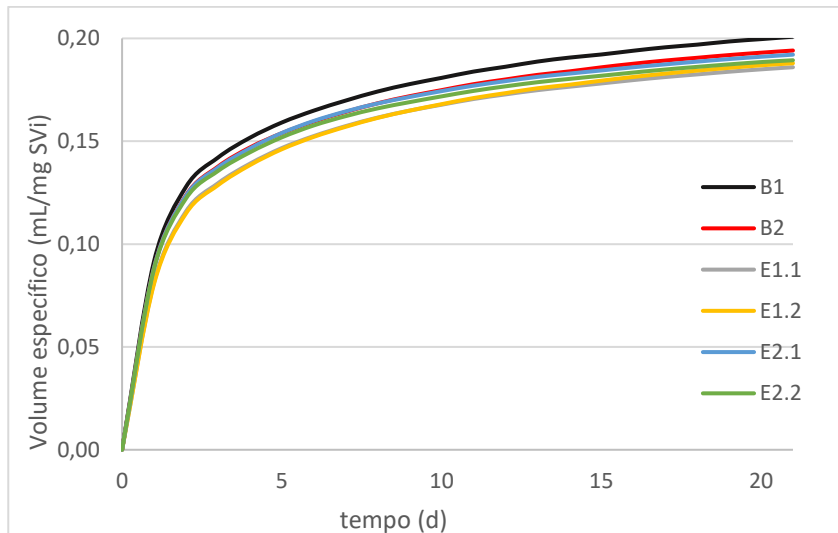


Figura 5. 2 Produção do biogás por massa de sólidos voláteis inicial obtido a partir de diferentes amostras, submetidas a pré-tratamento enzimático, combinação de tratamento térmico e enzimático

Efeito do pré-tratamento enzimático e inibição

Para o pré-tratamento enzimático, foram adicionadas enzimas extra à lama mista, de modo a contribuir, em conjunto com as enzimas naturais presentes na lama (segregadas por bactérias hidrolíticas), para a solubilização e hidrólise das macromoléculas, sendo expectável que o pré-tratamento enzimático potenciase a produção do biogás. A Tabela 5.2 sugere a ocorrência de hidrólise adicional das amostras pré-tratadas em relação ao branco, ao observar o aumento da CQOs.. No entanto, verificou-se que com a adição destas enzimas a produção de biogás regrediu.

Apesar da falta de informação sobre as enzimas utilizadas, as causas apontadas para este resultado podem ser deduzidas, tendo em conta vários fatores: uso de enzimas proteases que hidrolisam as proteínas, aumentam a concentração de matéria solúvel para a produção de biogás, aumentando simultaneamente a quantidade de íão amónio livre – que causa toxicidade – inibindo a atividade das bactérias metanogénicas; por outro lado, caso as enzimas utilizadas fossem lipases, a diminuição da produção pode ser resultado da inibição causada pelo excesso de ácidos gordos de cadeia longa, resultantes da hidrólise dos lípidos pela enzima.

Efeito da combinação do pré-tratamento enzimático e térmico

O pré-tratamento térmico aplicado em combinação com o enzimático (E2.1. e E.2.2) surtiu efeito quando comparado com a amostra que sofreu apenas pré-tratamento enzimático, provando a ocorrência da quebra das macromoléculas acrescida pela introdução de calor. No entanto, o tratamento térmico não compensou completamente o dano causado pelo pré-tratamento enzimático, não se verificando uma produção do biogás superior à dos ensaios em Branco.

Resultados similares foram reportados por Saminen et al. [25] que estudaram várias técnicas de pré-tratamentos e obtiveram uma maior produção para a amostra pré-tratada enzimática e termicamente em comparação com a amostra com apenas pré-tratamento enzimático.

5.1.2. Velocidade na fase exponencial e previsões teóricas

Ainda no gráfico da Figura 5.2, pode-se observar que a produção do biogás nos 2 primeiros dias (fase exponencial) é praticamente igual em todas amostras, desfasando-se posteriormente ao longo do tempo. Quanto à produção do biogás na fase estacionária e em relação aos pré-tratamentos, verificou-se que a produção foi mais rápida para amostras com melhores condições de hidrólise (E2).

É possível prever a amostra a produzir maior quantidade de biogás no final do ensaio, ao observar a velocidade de reação (velocidade de reação, dada pelo declive da reta) da fase exponencial. De acordo com o apresentado na Tabela 5.3 seriam os ensaios em branco.

Tabela 5. 3 Volume de biogás obtido a fim de 21 dias, respetivo volume específico, produção diária na fase exponencial e taxa global de produção para amostras submetidas a pré-tratamento enzimático, combinação de tratamento térmico e enzimático.

| Ensaio | Volume de biogás (Nml) | Volume do biogás/ SVi (Nml/mg) | Produção (Nml/dia) | Taxa (Nm ³ biogás/ kg SV _{elim.}) |
|--------|------------------------|--------------------------------|--------------------|--|
| B1 | 6118 | 0,201 | 1947 | 1,15 |
| B2 | 6010 | 0,194 | 1914 | 0,94 |
| E1.1 | 5612 | 0,186 | 1748 | 1,07 |
| E1.2 | 5726 | 0,188 | 1751 | 1,22 |
| E2.1 | 5829 | 0,192 | 1873 | 1,02 |
| E2.2 | 5815 | 0,189 | 1876 | 0,95 |

Em termos estatísticos, o terceiro quartil da produção recaiu sobre o dia 4, mostrando-nos que cerca de 76% do biogás foi produzido em apenas 4 dias.

O tratamento dos dados sugere uma taxa de produção média de 1,06 Nm³ biogás/ kg SV_{elim.}, ligeiramente superior ao valor máximo teórico de 0,90 Nm³ biogás/ kg SV_{elim.} [20]. A produção obtida experimentalmente e a produção teórica tendo em conta a massa de sólidos voláteis eliminados estão apresentados no gráfico da Figura 5.3. O Anexo D fornece o exemplo de cálculo detalhado do volume teórico.

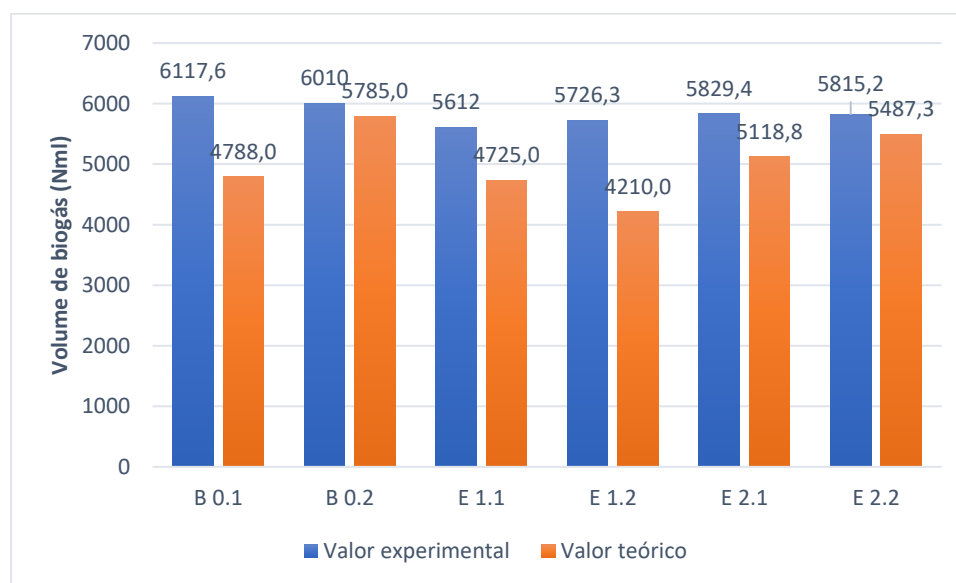


Figura 5. 3 Comparação entre valores obtidos experimentalmente e valores teóricos para o grupo Enzima 1.

5.2. Influência das combinações de enzimas na produção do biogás

Testou-se ainda a produção do biogás para amostras contendo misturas de várias enzimas. As composições das lamas e as respetivas descrições das amostras estão apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5. 4 Tomas do substratos e amostras efetuadas no estudo da influência das combinações de enzimas no substrato (duração 14 dias, temperatura 43 °C).

| Ensaio Enzimático | Composição | Percentagem de substrato (v/v) |
|--------------------------|--|---------------------------------------|
| E0 | (Branco) lama digerida (2000 mL) + Lama mista (120 mL) | 5,7% |
| E1 | lama digerida (2000 mL) +lamas mistas com Enzimas líquidas (proteases e lipases) de ação rápida (120 mL) | 5,7% |
| E2 | lama digerida (2000 mL) + lamas mistas com Enzimas sólidas de ação lenta (120 mL) (proteases e lipases) | 5,7% |
| E3 | lama digerida (2000 mL) + lamas mistas com Enzimas sólidas (proteases e celulasas de ação fracionada) (120mL) | 5,7% |
| E4 | lama digerida (2000 mL) + lamas mistas com Enzimas sólidas (proteases, lipases e celulasas) (120 mL) | 5,7% |
| E5 | lama digerida (2000 mL) + lamas mistas com Enzimas sólidas (celulasas) com correção de pH (120 mL) | 5,7% |

Os resultados obtidos para cada amostra encontram-se apresentados na Tabela 5.5. As concentrações dos sólidos voláteis variaram entre 17 307 e 19 167 mg/L, sendo estes valores correspondentes às amostras E0 e E1, respetivamente.

Observa-se, a partir do gráfico da Figura 5.4 que ao fim de 14 dias, a amostra E4 (amostra cujo substrato foi submetido a pré-tratamento enzimático com enzimas sólidas (proteases, lipases

e celulasas) oferece maior volume de biogás (4080 Nml) enquanto o branco E0 origina a menor produção (3786 Nml). Os valores característicos da produção de biogás obtidos no final da experiência encontram-se na Tabela 5.6.

Tabela 5. 5 Resultados analíticos obtidos para vários parâmetros antes e depois do ensaio BMP do estudo de pré-tratamento com diferentes combinações de enzimas

| ENSAIO | AGV mg CH ₃ COOH /L | ALC mg CaCO ₃ /L | AGV/ALC mg CH ₃ COOH/ mg CaCO ₃ | SV mg/L | CQO mg O ₂ / L | CQOs mg O ₂ /L |
|--------------------------|--|---------------------------------------|--|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| INÍCIO (19/05/22) | | | | | | |
| Lama mista | 1838 | 1368 | - | 38947 | 44950 | 7750 |
| Lama digerida | 602 | 3660 | - | 15943 | 24850 | 2585 |
| E0 | 650 | 3402 | 0,191 | 17307 | 27400 | 3000 |
| E1 | 696 | 3596 | 0,194 | 19167 | 26725 | 3561 |
| E2 | 698 | 3696 | 0,189 | 18903 | 30675 | 3495 |
| E3 | 670 | 3646 | 0,184 | 18757 | 24200 | 3485 |
| E4 | 708 | 3730 | 0,190 | 18767 | 27900 | 4150 |
| E5 | 689 | 3932 | 0,175 | 18857 | 24275 | 3850 |
| FIM (02/06/22) | | | | | | |
| E0 | 667 | 4698 | 0,142 | 14540 | 21120 | 2835 |
| E1 | 660 | 4762 | 0,139 | 14700 | 23500 | 3185 |
| E2 | 679 | 4706 | 0,144 | 14717 | 20560 | 3135 |
| E3 | 672 | 4658 | 0,144 | 14343 | 24220 | 3215 |
| E4 | 643 | 4764 | 0,135 | 14277 | 21120 | 3180 |
| E5 | 718 | 4696 | 0,153 | 14697 | 24820 | 3145 |

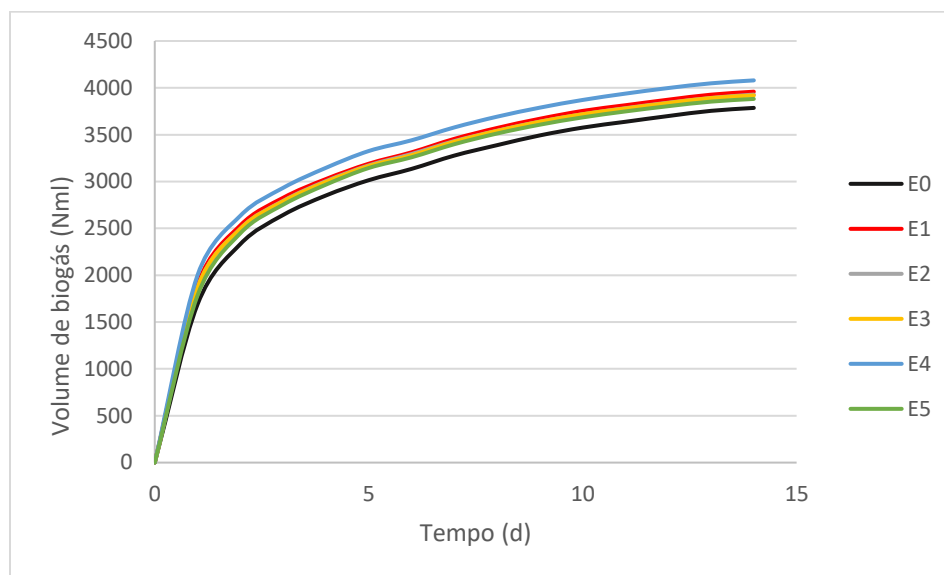


Figura 5. 4 Volume do biogás obtido a partir de diferentes amostras, submetidas a diferentes tratamentos enzimáticos

Tabela 5. 6 Volume de biogás obtido a fim de 14 dias, respetivo volume específico, produção diária na fase exponencial e taxa global de produção para amostras submetidas a diferentes tratamentos enzimáticos

| Amostra | Volume de biogás (Nml) | Volume do biogás, SVi (Nml/mg) | Produção (Nml/dia) | Taxa (Nm ³ biogás/kg SVelim.) |
|-----------|------------------------|--------------------------------|--------------------|--|
| E0 | 3786 | 0,129 | 1166 | 0,80 |
| E1 | 3959 | 0,122 | 1266 | 0,52 |
| E2 | 3928 | 0,122 | 1249 | 0,55 |
| E3 | 3919 | 0,123 | 1248 | 0,52 |
| E4 | 4080 | 0,128 | 1318 | 0,53 |
| E5 | 3882 | 0,121 | 1224 | 0,55 |

5.2.1. Efeito da massa de sólidos voláteis, das diferentes enzimas e do acerto de pH

Efeito da massa de sólidos voláteis

Ao normalizar a produção de biogás representada no gráfico da Figura 5.4, pela massa de sólidos voláteis inicial, obtém-se a Figura 5.5 que mostra uma produção final equiparada entre as amostras E0 e E4 (aproximadamente 0,128 NmL biogás/ mg SVi), e outra sobreposição para as amostras E1, E2, E3 (variando entre 0,121 e 0,123 NmL biogás/ mg SVi). Verifica-se que, embora a amostra E0 apresentasse menor volume de biogás produzido (em valores absolutos) devido à

menor massa inicial de amostra, a taxa de produção de biogás por massa inicial de SV apresenta o valor mais elevado deste conjunto de ensaios.

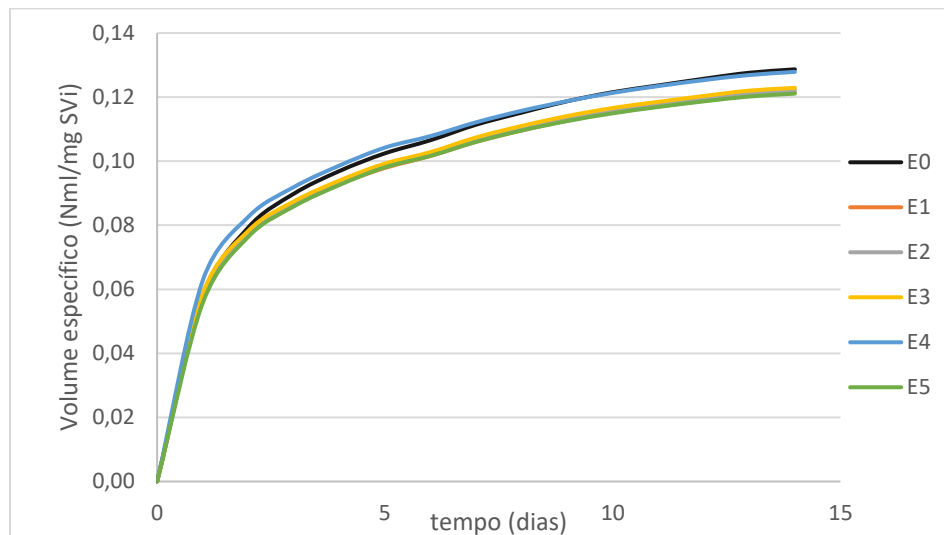


Figura 5. 5 Produção do biogás por massa de sólidos voláteis inicial obtido a partir de diferentes amostras, submetidas a diferentes tratamentos enzimáticos

Verificou-se que a combinação de enzimas sólidas (proteases, lipases e celulases), usada na amostra E4, foi a que produziu melhores resultados. De um modo geral, a amostra que originou o menor resultado foi a amostra E5, cujo substrato (5,7% v/v) sofreu pré-tratamento enzimático com enzimas sólidas (celulases) e um ajuste de pH, com uma produção específica de 0,121 NmL biogás / mg SVi, e uma produção absoluta de 3882 NmL.

Efeito das diferentes enzimas

Como referido no capítulo 3, as lamas da ETAR apresentam uma grande diversidade de compostos orgânicos, maioritariamente constituídos por proteínas, seguido de hidratos de carbono e lípidos [9]. Efetuaram-se os pré-tratamentos baseando-se nas suas respetivas hidrolases. Em teoria, quanto maior a diversidade de enzimas houver no pré-tratamento de uma amostra, maior será a variedade de compostos orgânicos (ou grupos funcionais) suscetíveis a sofrerem hidrólise. Observou-se então que a amostra contendo os três grupos de enzimas hidrolíticas (proteases, lipases e celulases) apresentou maior produção de biogás. Relativamente à amostra E5, contendo

unicamente celulasas, que atuam em ligações glicosídicas, e tendo em conta a baixa percentagem de celulose nas lamas, era expectável que este apresentasse a menor produção.

Resultados similares foram reportados por Hee e Song [25], quando estudaram várias combinações de enzimas (em espécies e proporções) e concluíram que a condição ótima de hidrólise de resíduos alimentares foi a combinação proteína-lipase-celulase, numa proporção 2:1:1.

Efeito do pH

Observou-se que as lamas mistas da ETAR apresentam um pH próximo de 5, resultante da elevada quantidade de ácidos gordos livres dissolvidos na amostra. O pH ótimo para certas enzimas é próximo de 7 e, portanto, é possível recorrer-se a pré-tratamentos químicos (acerto de pH) de modo a aumentar a atividade enzimática. No entanto o acerto de pH requer o uso de soluções básicas (NaOH ou KOH) que dissolvidos na solução, vão introduzir catiões Na^+ ou K^+ , que em determinadas concentrações acarretam toxicidade. Comprovou-se a existência de iões na amostra E5 ao medir as respetivas condutividades, onde a amostra E4 correspondeu a 9,80 mS/cm e a amostra E5 apresentou uma condutividade de 14,3 mS/cm, um aumento de 47%, outorgado pelo acerto de pH, sugerindo que o aumento de pH poderá ter sido a fonte da inibição ocorrida na amostra E5.

5.2.2. Velocidade na fase exponencial e previsões teóricas

A partir do indicador produção na fase exponencial (Tabela 5.6), prevê-se uma maior produção para a amostra E4.

Tal como ocorreu no ensaio reportado na seção 5.1, os dados dos duplicados do ensaio em branco do grupo *Enzima 2* referem que o terceiro quartil recai sobre o 4º dia de inoculação.

Os resultados representados na Figura 5.6 revelam que a produção de biogás obtida experimentalmente foi menor que a produção expectável. Para além da amostra E0, que teve valores relativamente próximos, as amostras que sofreram tratamentos enzimáticos apresentaram resultados com elevada discrepância.

A taxa de produção de biogás por kg de SV eliminado foi em média 0,58 Nm^3 biogás / kg SV_{elim} , valor bastante inferior à taxa máxima teórica (0,90 Nm^3 biogás/ kg SV_{elim})

[20], o qual proporciona uma produção máxima apresentada no gráfico da Figura 5.6. O resultado obtido experimentalmente foi inferior ao teórico pois nem todo o sólido volátil eliminado foi convertido em biogás, sendo parte dele usado para o metabolismo e crescimento da população microbiana, além da possível ocorrência de fugas de biogás não contabilizadas e imprecisões na medição do volume de biogás gerado.

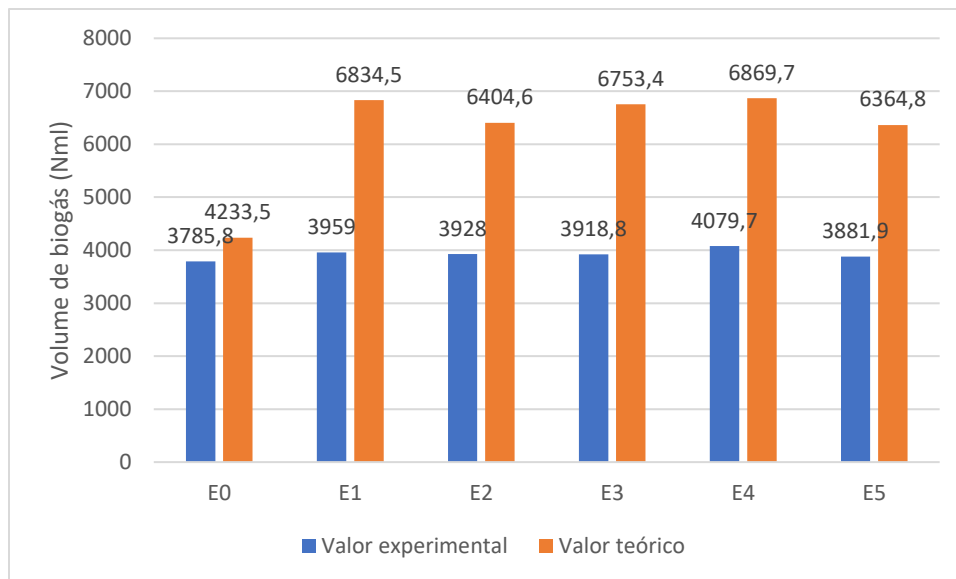


Figura 5.6 Comparação entre valores obtidos experimentalmente e valores teóricos para o grupo Enzima 2

5.3. Estudo da influência da temperatura na produção do biogás

Realizou-se ainda o estudo da produção do biogás a 48 °C, para os ensaios E0 e E4 de modo a avaliar a influência da temperatura na produção do biogás. A Tabela 5.7 apresenta os resultados analíticos das amostras antes do ensaio BMP. As amostras E0 (dos ensaios das temperaturas 43 e 48 °C) apesar de apresentarem a mesma matriz (isto é, contêm lama mista sem pré-tratamento enzimático), foram amostras recolhidas na ETAR em períodos diferentes pois os ensaios de temperaturas foram realizados em diferentes datas e, portanto, as características das lamas não serão as mesmas, sendo então de esperar ligeiras diferenças nos resultados analíticos. A amostra E4, lama mista submetida a pré-tratamento enzimático foi mantida por 27 dias desde a realização do ensaio a 43 °C até a data das análises para T=48 °C. Portanto, admite-se que

ocorreram algumas alterações na matriz ao longo do tempo, levando às diferenças nos valores das análises apresentadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 Resultados analíticos das amostras E0 e E4 para ensaios realizados a diferentes temperaturas

| Temperatura | Amostra | AGV | ALC | SV | CQOs |
|------------------------------|---------|----------------------------|-------------------------|-------|----------------------|
| | | mg CH ₃ COOH /L | mg CaCO ₃ /L | mg/L | mg O ₂ /L |
| T=43 °C (19/05/22) | E0 | 650 | 3402 | 17307 | 3000 |
| | E4 | 708 | 3730 | 18767 | 4150 |
| T=48 °C (15/06/22) | B | 546 | 3646 | 16030 | 2910 |
| | E0 | 715 | 3596 | 17277 | 3030 |
| | E4 | 725 | 3730 | 17657 | 3965 |

Os resultados do ensaio realizado a 48 °C indicam que a amostra E4 apresentou maior produção de biogás ao longo de 14 dias (4182 Nml) enquanto a amostra em branco B teve a menor produção, sendo 2229 Nml a média entre os duplicados, como se verifica na Tabela 5.8.

O ensaio em branco, B (lama digerida à saída do reator) foi ainda realizado de modo a averiguar se as lamas digeridas da ETAR, que seguem para centrífugas e silos de armazenamento, ainda possuem certa capacidade digestiva, e de acordo com os volumes apresentados na Tabela 5.8, verificou-se que ainda houve produção de biogás, especificamente 68% da produção resultante com a lama mista, E0 (3276 Nml). A evolução da produção de biogás ao longo do tempo encontra-se apresentada no gráfico da Figura 5.7.

Tabela 5.8 Volumes de biogás obtidos a partir de diferentes temperaturas. O tempo de retenção foi 14 dias para ambos ensaios

| Temperatura | Ensaio | Volume de biogás [Nml] | Volume de biogás, SVi [Nml/mg] |
|-------------|--------|------------------------|--------------------------------|
| T=48 °C | B | 2229 | 0,082 |
| | E0 | 3276 | 0,113 |
| | E4 | 4182 | 0,140 |
| T=43 °C | E0 | 3786 | 0,129 |
| | E4 | 4080 | 0,128 |

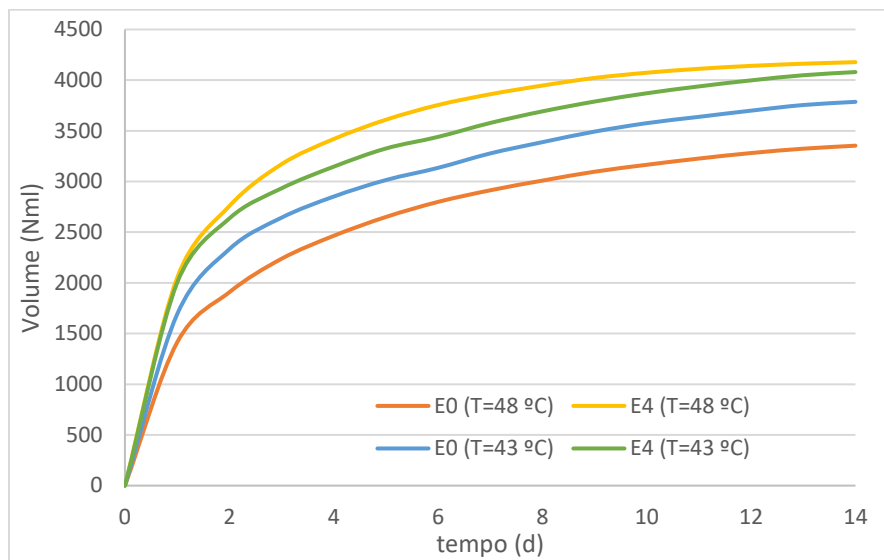


Figura 5. 7 Produção de biogás a diferentes temperaturas

Quando realizado o ensaio a 43 °C, o biogás produzido a partir da amostra submetida a pré-tratamento enzimático (E4) foi 7,8% superior ao produzido a partir da amostra E0. Verificou-se, no entanto que para a mesma experiência a 48 °C, o pré-tratamento enzimático resultou numa produção 27,7% superior à da amostra E0, confirmando que o aumento de temperatura possui uma influência direta na atividade enzimática, otimizando a produção.

Ao comparar os resultados obtidos para ensaios E0 em ambas temperaturas, verificou-se o oposto ao previsto pela teoria da influência da temperatura no processo da digestão anaeróbia apresentada no capítulo 2, que refere que as reações metabólicas envolvidas na digestão anaeróbia são em geral endotérmicas, e, portanto, o aumento da temperatura provocaria uma maior degradação da matéria e consequentemente maior produção do biogás [14]. Verificou-se, no entanto, que o aumento da temperatura influenciou negativamente a produção de biogás resultante das amostras E0, devendo-se a falta da adaptação dos microrganismos na nova condição ou ambiente de inoculação (48 °C), levando à observação que uma variação de 5 °C foi suficiente para que ocorresse uma instabilidade no processo e decréscimo na produção de biogás. Além disso, a mudança de fase intermédia (mesófila-termófila) para a fase termófila poderá ter causado morte celular para os microrganismos que não sobrevivem em ambientes termófilos.

De acordo com o gráfico normalizado, apresentado na Figura 5.8 a amostra E4 efetuado a 48 °C permanece como sendo a amostra com o melhor resultado. E em contrapartida, o ensaio E0 efetuado a 48 °C manteve-se como o menor produtor de biogás.

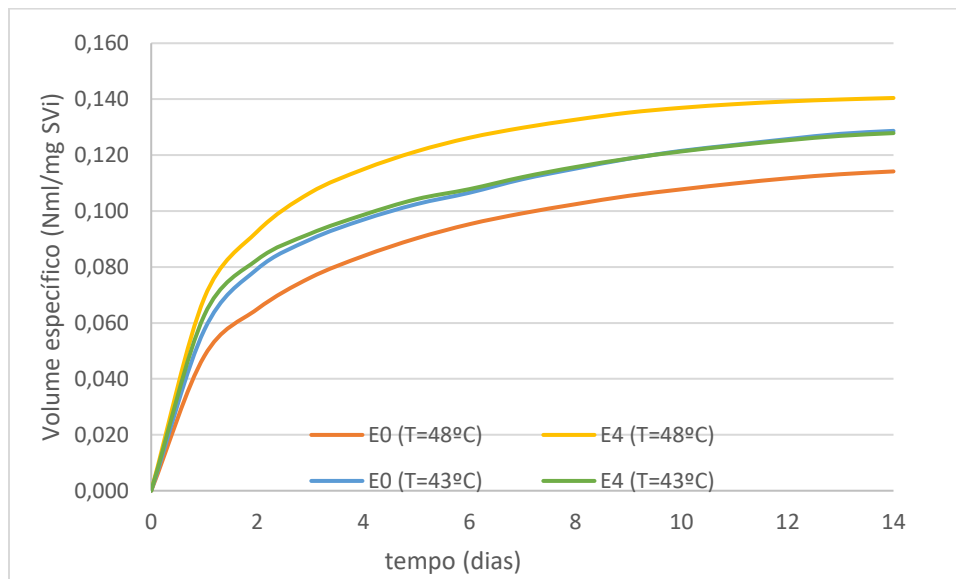


Figura 5. 8 Volume específico de biogás a diferentes temperaturas

5.4. Estudo da codigestão anaeróbia de microalgas

Foi ainda estudado o potencial de produção de biometano de microalgas. O primeiro ensaio consistiu na análise da possibilidade de as microalgas poderem vir a apresentar um efeito inibitório ao serem adicionadas ao digester anaeróbio da ETAR. Adicionaram-se diferentes volumes de microalgas às lamelas como apresentado na Tabela 5.9.

Tabela 5. 9 Composição das lamas e microalgas usados no reator BMP na codigestão das mesmas

| Ensaio | Composição do substrato | Percentagem de substrato (v/v) |
|----------------------|--|--------------------------------|
| B1 | lama digerida (2000 mL) + lama mista (100 mL) | 0,0% |
| B2 | lama digerida (2000 mL) + lama mista (100 mL) | 0,0 % |
| MA 50 mL (1) | lama digerida (2000 mL) + lama mista (100mL) + microalgas (50mL) | 2,3% |
| MA 50 mL (2) | lama digerida (2000 mL) + lama mista (100mL) + microalgas (50 mL) | 2,3% |
| MA 100 mL (1) | lama digerida (2000 mL) + lama mista (100mL) + microalgas (100mL) | 4,5% |
| MA 100 mL (2) | lama digerida (2000 mL) + lama mista (100mL) + microalgas (100mL) | 4,5% |

A Tabela 5.10 apresenta os dados analíticos das amostras antes e depois do ensaio, o qual ocorreu a 43 °C durante 14 dias.

Tabela 5. 10 Resultados analíticos obtidos para vários parâmetros antes e depois do ensaio BMP da análise da codigestão das lamas com microalgas

| ENSAIO | AGV mg CH ₃ COOH /L | ALC mg CaCO ₃ /L | AGV/ALC mg CH ₃ COOH/ mg CaCO ₃ | SV mg/L | CQO mg O ₂ / L | CQOs mg O ₂ /L |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---|------------|------------------------------|------------------------------|
| INÍCIO (12/04/22) | | | | | | |
| Lama Mista | 1459 | 1094 | - | 27807 | 47900 | 9340 |
| Microalgas | 0 | 224 | - | 8303 | 13410 | 860 |
| Lama digerida | 571 | 3026 | - | 16033 | 35060 | 2950 |
| B 1 | 458 | 3164 | 0,145 | 16797 | 32240 | 3205 |
| B 2 | 427 | 3082 | 0,139 | 16740 | 31080 | 3185 |
| MA 2,3 % (1) | 365 | 3312 | 0,110 | 16093 | 30740 | 3230 |
| MA 2,3% (2) | 360 | 3334 | 0,108 | 16433 | 31340 | 3295 |
| MA 4,5 % (1) | 468 | 2900 | 0,161 | 15860 | 32560 | 3135 |
| MA 4,5 % (2) | 480 | 3200 | 0,150 | 15767 | 35180 | 3070 |
| FIM (24/04/22) | | | | | | |
| B 1 | 482 | 3916 | 0,123 | 13797 | 22680 | 2446 |
| B 2 | 520 | 3920 | 0,133 | 13900 | 23360 | 2570 |
| MA 2,3 % (1) | 434 | 3940 | 0,110 | 13233 | 23080 | 2504 |
| MA 2,3% (2) | 408 | 3948 | 0,103 | 13187 | 23640 | 2380 |
| MA 4,5 % (1) | 403 | 4024 | 0,100 | 13127 | 21080 | 2408 |
| MA 4,5 % (2) | 446 | 3620 | 0,123 | 13393 | 21960 | 2350 |

O gráfico representado na Figura 5.9 apresenta o comportamento da produção do biogás para o ensaio em estudo. A sobreposição das curvas é concordante com o observado na Tabela 5.11 referente às características de produção final de biogás. O menor valor foi obtido para a amostra MA 2,3% (1) (3020 NmL) e difere do maior valor que foi observado para a amostra B1 (3130 NmL) em apenas 3,5%.

Esse resultado deve-se à maior quantidade de matéria volátil presente no branco B1, em comparação com a amostra MA 4,5% (2) como é possível observar na Tabela 5.11.

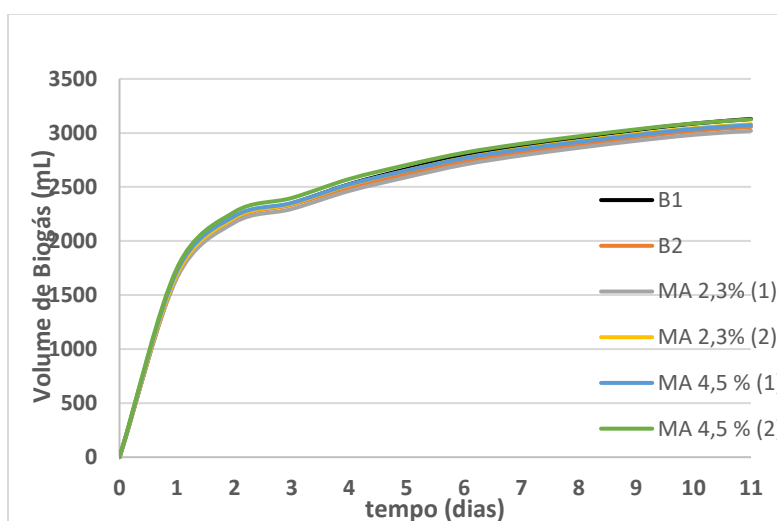


Figura 5. 9 Volume de biogás produzido a partir de diferentes amostras para o estudo da codigestão das lamas com microalgas

Tabela 5. 11 Volume de biogás obtido a fim de 14 dias, respetivo volume específico, produção diária na fase exponencial e taxa global de produção para o ensaio da codigestão das lamas com microalgas.

| | Volume de biogás (Nml) | Volume do biogás, SVi [Nml/mg] | Produção (Nml/dia) | Taxa (Nm ³ biogás/kg SVelim.) |
|-------------|------------------------|--------------------------------|--------------------|--|
| B1 | 3130 | 0,107 | 1108 | 0,60 |
| B2 | 3056 | 0,104 | 1101 | 0,61 |
| MA 2,3% (1) | 3020 | 0,107 | 1085 | 0,60 |
| MA 2,3% (2) | 3080 | 0,107 | 1107 | 0,54 |
| MA 4,5% (1) | 3072 | 0,111 | 1115 | 0,64 |
| MA 4,5% (2) | 3126 | 0,113 | 1134 | 0,75 |

5.4.1. Efeito da massa de sólidos voláteis

Ao normalizar o biogás produzido pela massa de sólidos voláteis presente inicialmente em cada amostra, obtêm-se as curvas apresentadas na Figura 5.10. A amostra MA 4,5 % (2) apresenta uma produção específica ligeiramente superior, correspondente a 0,113 Nml/mg. Contrariamente, a amostra em branco B2 apresenta o menor valor de biogás produzido por massa inicial sendo este 0,104 Nml/mg SVi.

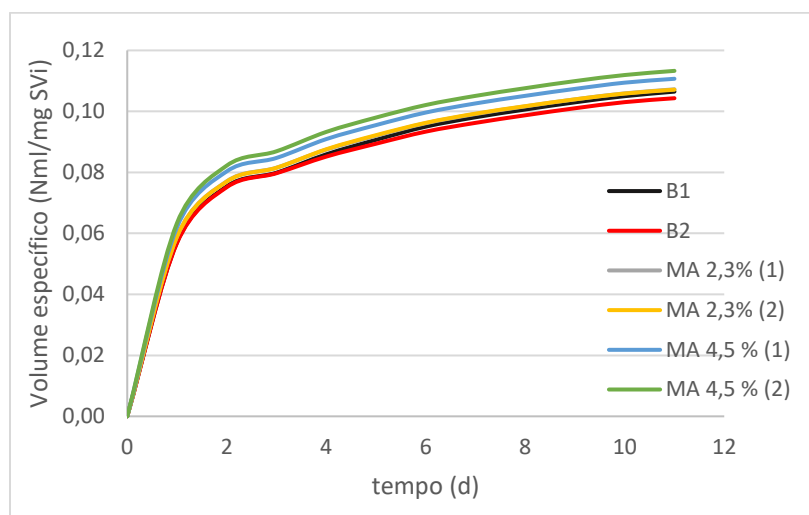


Figura 5. 10 Produção do biogás por massa de sólidos voláteis inicial obtido a partir de diferentes amostras para o estudo da codigestão das lamas com microalgas

5.4.2. Velocidade e previsões teóricas da produção de biogás

Tal como os dados da produção obtida, os valores das constantes cinéticas das amostras apresentadas na Tabela 5.11 são bastantes próximos entre si, impossibilitando uma conclusão sólida devido a erros ou flutuações nas medições que possam ter ocorrido.

A análise estatística dos dados indica que 75% do volume total do biogás originado pelo branco no fim da experiência foi obtido até o 3º dia, tal como se verificou nos ensaios anteriores.

O ensaio da codigestão das microalgas apresentou em média uma taxa de 0,63 (Nm³ biogás/kg SV_{elim.}), levando a uma produção de biogás menor do que a exetável, como é possível observar na Figura 5.11.

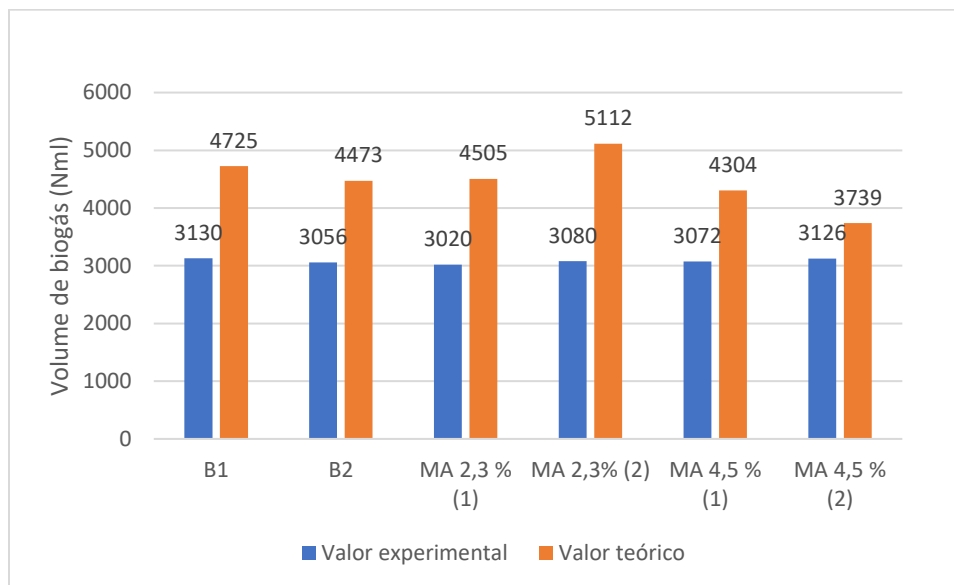


Figura 5. 11 Comparação entre valores obtidos experimentalmente e valores teóricos para o grupo Alga 1

5.5. Estudo do potencial de produção de biometano na monodigestão de microalgas

Um segundo estudo usando microalgas foi efetuado para determinar a capacidade de as microalgas serem digeridas numa matriz composta unicamente por lama digerida, excluindo a entrada de lama mista (lamas frescas). A Tabela 5.13 fornece os resultados analíticos efetuados às amostras antes e depois do ensaio que durou 14 dias. Uma vez que o sistema apresentou falha no seu funcionamento durante 3 dias devido a interrupção da agitação (a produção do biogás neste período foi desprezável), o tratamento de dados será feito para um tempo de retenção de 11 dias. A Tabela 5.12 apresenta as composições dos substratos usados no ensaio BMP.

Tabela 5. 12 Dados experimentais aplicados para o estudo da monodigestão das microalgas

| Ensaio | Composição do substrato | Porcentagem de substrato (% v/v) |
|------------|--|----------------------------------|
| B1 | lama digerida (2000 mL) | 0% |
| B2 | lama digerida (2000mL) | 0% |
| MA 9% (1) | lama digerida (2000 mL) + microalgas (200 mL) | 9% |
| MA 9% (2) | lama digerida (2000 mL) + microalgas (200 mL) | 9% |
| MA 18% (1) | lama digerida (2000 mL) + microalgas (440 mL) | 18% |
| MA 18% (2) | lama digerida (2000 mL) + microalgas (440 mL) | 18% |

Tabela 5. 13 Resultados analíticos obtidos para vários parâmetros antes e depois do ensaio BMP da análise da monodigestão das lamas com microalgas.

| ENSAIO | AGV mg CH ₃ COOH /L | ALC mg CaCO ₃ /L | AGV/ ALC mg CH ₃ COOH/ mg CaCO ₃ | SV mg/L | CQO mg O ₂ / L | CQOs mg O ₂ /L |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---|------------|------------------------------|------------------------------|
| INÍCIO (02/05/22) | | | | | | |
| Lama digerida | 530 | 3554 | - | 15367 | 24450 | 3296 |
| microalgas | 0 | 232 | - | 2500 | 3470 | 678 |
| B 1 | 415 | 3472 | 0,120 | 16017 | 27200 | 2802 |
| B2 | 396 | 3506 | 0,113 | 16063 | 26425 | 2754 |
| MA 9% (1) | 324 | 3268 | 0,099 | 14713 | 24800 | 2732 |
| MA 9% (2) | 322 | 3220 | 0,100 | 14740 | 22525 | 2760 |
| MA 18% (1) | 324 | 2960 | 0,109 | 13577 | 22075 | 2560 |
| MA 18% (2) | 302 | 3000 | 0,101 | 14150 | 23375 | 2646 |
| FIM (16/05/22) | | | | | | |
| B 1 | 432 | 4194 | 0,103 | 13910 | 23575 | 3072 |
| B2 | 394 | 4206 | 0,094 | 13573 | 22550 | 2936 |
| MA 9% (1) | 386 | 3890 | 0,099 | 12757 | 21525 | 2842 |
| MA 9% (2) | 403 | 3918 | 0,103 | 12900 | 21200 | 2846 |
| MA 18% (1) | 370 | 3542 | 0,104 | 11880 | 19350 | 2588 |
| MA 18% (2) | 384 | 3616 | 0,106 | 11847 | 19800 | 2678 |

Na análise da capacidade de monodigestão das microalgas, as amostras em branco apresentaram melhores resultados, quando comparados com as amostras que contêm microalgas como substrato, como indicado na Figura 5.12. A amostra em branco apresentou uma média de 2097 Nml. A amostra contendo 18% de microalga apresentou o menor volume de produção de biogás, sendo 1793 Nml a média entre os duplicados. O resultado obtido deve-se às concentrações dos sólidos voláteis e as CQOs das amostras, sendo estas maiores na amostra em branco e menores nas amostras MA 18%.

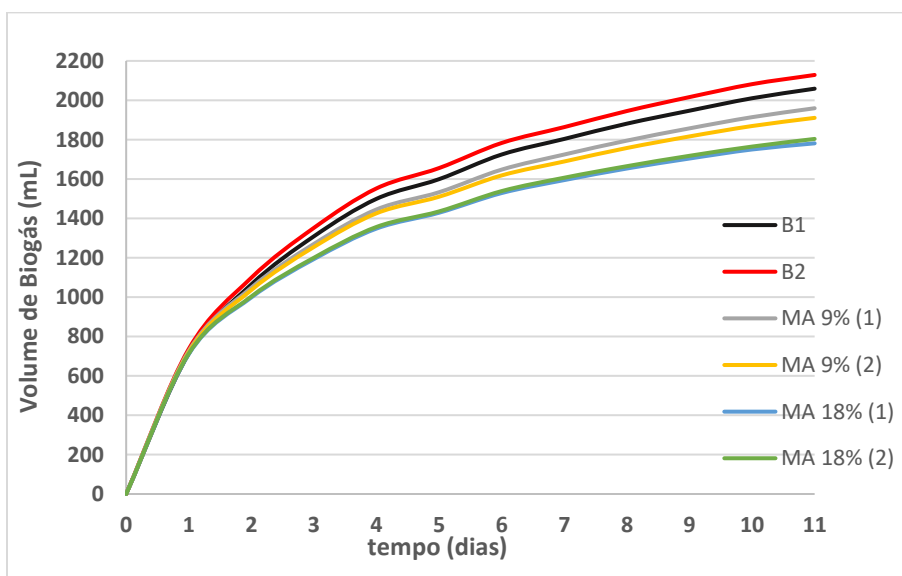


Figura 5. 12 Volume de biogás produzido a partir de diferentes amostras para o estudo da monodigestão das microalgas

5.5.1. Efeito da massa de sólidos voláteis

De acordo com a Figura 5.13, ao fim de 11 dias, as amostras produziram praticamente o mesmo volume de biogás por unidade de massa de sólidos voláteis iniciais. Apesar de a identificação das curvas através do gráfico ser um tanto irresoluta, é possível, recorrendo a Tabela 5.14, comprovar que a experiência em questão apresentou valores de produção de biogás/SVi próximos uns dos outros, onde o menor valor difere de apenas 4,3 % relativamente ao maior valor, considerando-se uma diferença desprezável.

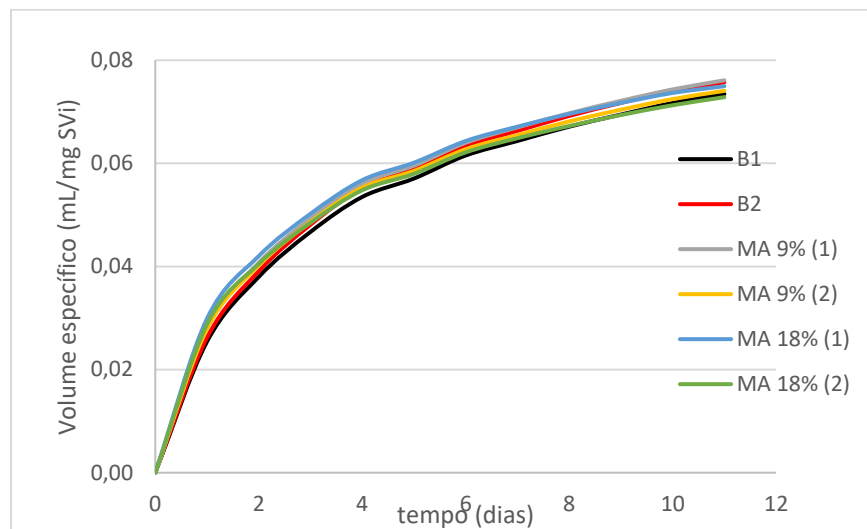


Figura 5. 13 Produção do biogás por massa de sólidos voláteis inicial obtido a partir de diferentes amostras para o estudo da monodigestão das lammas

Tabela 5. 14 Volume de biogás obtido a fim de 14 dias, respetivo volume específico, produção diária na fase exponencial e taxa global de produção para o ensaio da monodigestão das lammas com microalgas

| | Volume de biogás (Nml) | Volume do biogás, SVi [Nml/mg] | Produção (Nml/dia) | Taxa (Nm³ biogás/kg SV_{elim.}) |
|------------|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---|
| Branco 1 | 2059 | 0,074 | 532 | 0,56 |
| Branco 2 | 2129 | 0,076 | 549 | 0,49 |
| MA 9% (1) | 1960 | 0,076 | 524 | 0,57 |
| MA 9% (2) | 1911 | 0,074 | 518 | 0,59 |
| MA 18% (1) | 1781 | 0,075 | 499 | 0,60 |
| MA 18% (2) | 1804 | 0,073 | 502 | 0,45 |

5.5.2. Velocidade e previsões teóricas da produção de biogás

A digestão neste ensaio dá-se mais lentamente quando comparado com os grupos já analisados nas secções anteriores, sendo 75% da produção atingido em 5 dias.

A taxa de produção de biogás obtido experimentalmente indica uma menor produção (0,54 Nm³ Biogás/kg SV_{elim.}) quando comparada com a produção teórica (0,90 Nm³ Biogás/kg SV_{elim.}). A Figura 5.14 mostra a comparação entre os valores teóricos e experimentais.

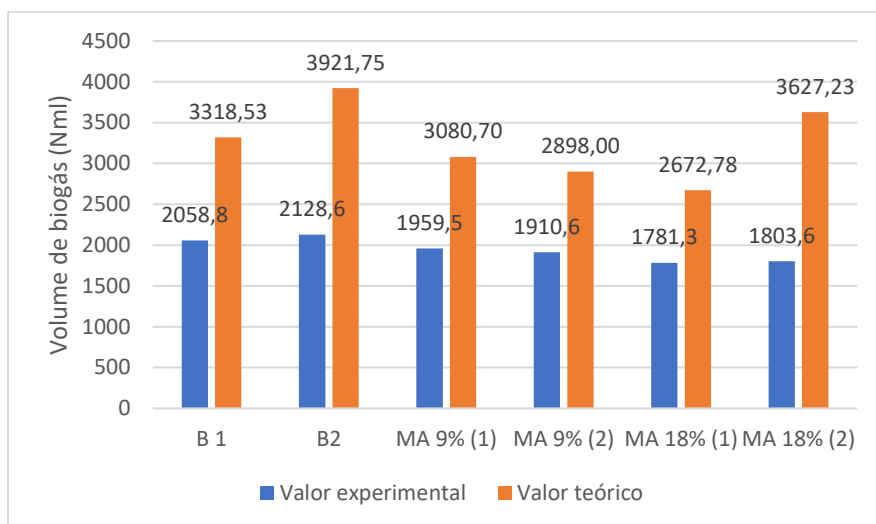


Figura 5. 14 Comparação entre valores obtidos experimentalmente e valores teóricos para o grupo Alga 2

5.6. Relação entre os diferentes grupos de ensaio

Comparando todas as análises que foram efetuadas a 43 °C e estudando todos os fatores que influenciam a produção do biogás, é possível representar os diversos grupos de ensaio num único gráfico. Procurou-se representar o volume produzido através de uma função que representasse com um bom ajuste os resultados experimentais. A designação *Enzima 1* refere-se ao grupo de ensaios apresentado na secção 5.1; *Enzima 2* é referente ao grupo apresentado na secção 5.2. Enquanto os estudos com microalgas, *Algas 1* e *Algas 2*, são apresentados respetivamente nas secções 5.4 e 5.5.

5.6.1. Volume de biogás produzido em função de AGV

Sabe-se que o teor de ácidos gordos voláteis é um dos fatores que está fortemente ligado à produção do biogás. A Figura 5.15 apresenta a produção do biogás em função dos AGV onde é possível observar a ocorrência de ambiguidades ou sobreposição em certos intervalos de AGV (p.e 640 – 720 mg/L para o grupo *Enzima 1* e *Enzima 2* e cerca de 400 mg/L para os grupos *Alga 1* e *Alga 2*). O gráfico teve um mau ajuste porque o volume produzido não depende unicamente da concentração dos ácidos gordos presentes nas amostras, pelo que é necessário agregar outras variáveis.

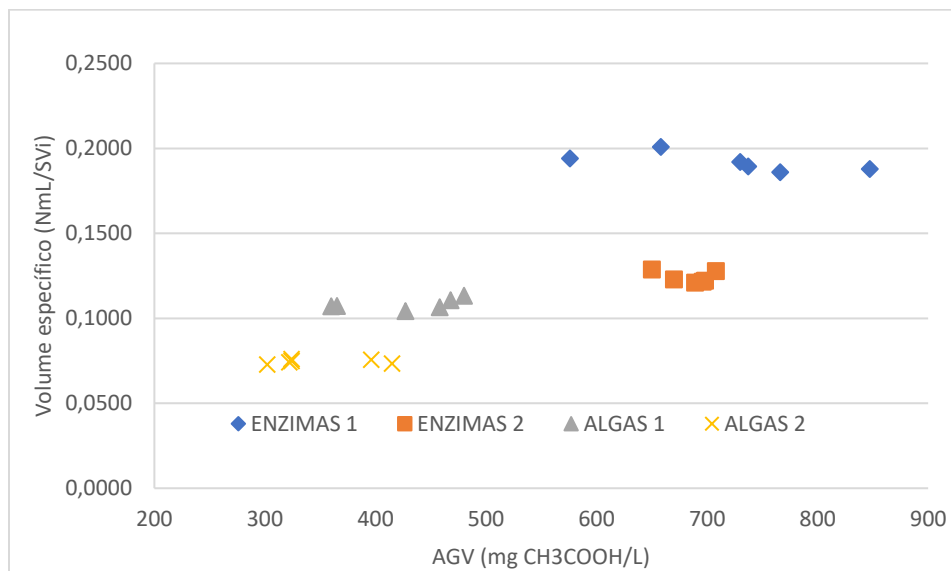


Figura 5. 15 Gráfico representativo da produção específica de biogás em função dos AGV para as diferentes experiências, realizadas a 43°C.

5.6.2. Volume de biogás produzido em função da razão AGV/ALC

Para que a digestão anaeróbia ocorra, é fundamental a presença de ácidos gordos, no entanto, como mencionado no capítulo 2, uma elevada concentração de AGV na solução pode causar a inibição das bactérias metanogénicas, pelo que é necessário que a sua presença seja controlada, com base no parâmetro AGV/ALC. O gráfico representado na Figura 5.16 fornece informação do volume produzido em função da razão AGV/ALC. Verificou-se uma melhoria na delimitação dos grupos, no entanto não é suficiente pois, todavia, existem outras variáveis a influenciar a produção.

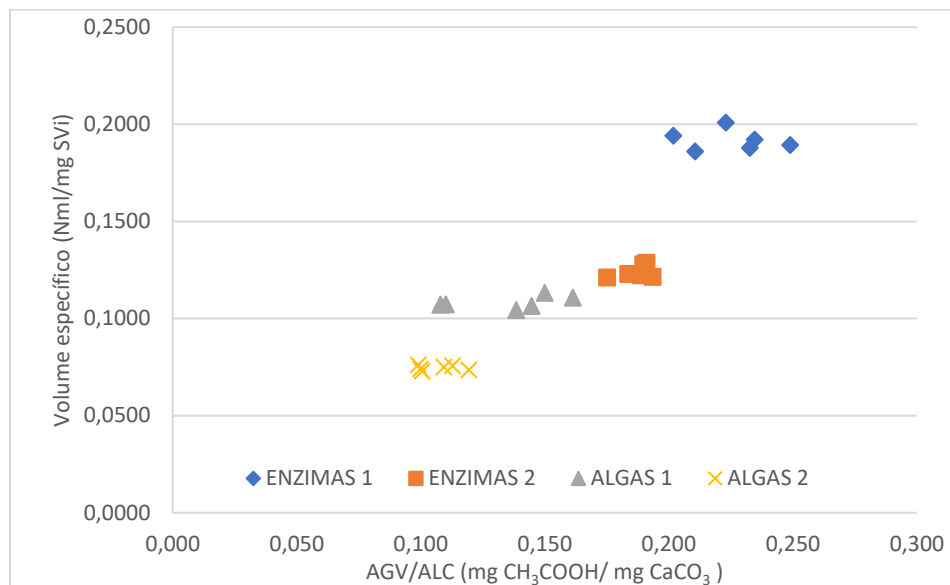


Figura 5. 16 Gráfico representativo da produção específica de biogás em função da razão AGV/ALC para diferentes experiências, realizadas a 43°C. mg/L

5.6.3. Volume de biogás produzido em função do produto (AGV/ALC) * CQOs

Sabe-se que o volume produzido é diretamente proporcional ao CQOs. Adicionando esse fator a equação, obtém-se um gráfico do volume do biogás em função do produto (AGV/ALC) * CQOs, representado na Figura 5.17. Após obter um gráfico que incorporasse todas as variáveis fisicamente mensuráveis já foi possível observar-se uma melhor resolução (discriminação) e ajuste dos dados entre os diferentes grupos de ensaios, pois diferentes grupos estão inseridos em diferentes gamas do eixo das abscissas.

A partir do gráfico, observa-se que o grupo que apresenta menor produção é o grupo *Algas 2*, justificado pelo facto da matriz principal da amostra ser apenas lama digerida, isenta de lama mista. O grupo *Enzima 1* por sua vez apresenta a maior produção pois a percentagem de lama mista na sua matriz foi superior aos grupos *Enzima 2* e *Alga 1*, sendo estes 7,0 e 5,7% e 4,5% respetivamente.

A diferença de biogás produzido entre amostras do mesmo grupo depende, como já analisado, do tipo de pré-tratamento/codigestão empregue, da natureza das lamas, e não apenas do produto (AGV/ALC) * CQOs.

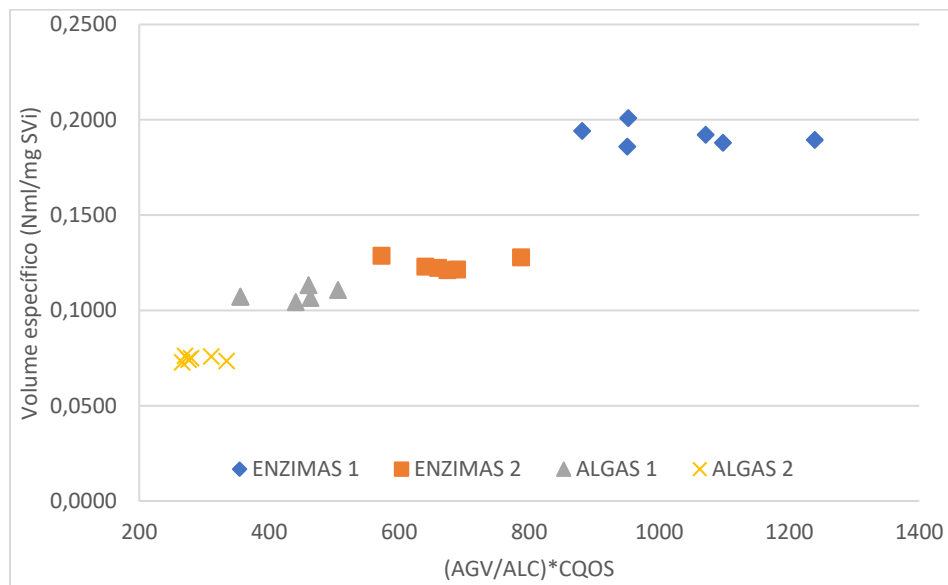


Figura 5. 17 Gráfico representativo da produção total de biogás em função do produto (AGV/ALC) * CQOs para diferentes experiências, realizadas em épocas diferentes, a 43°C. mg/L

5.6.4. Comparação entre a escala laboratorial e industrial

É possível fazer um paralelo entre a produção laboratorial com a produção no biorreator da ETAR uma vez que as quantidades, os caudais e volumes utilizados na pequena escala foram reduzidos de forma proporcional a partir da grande escala (p.e, volume útil do biorreator corresponde a 1750 m³ enquanto o volume do reator laboratorial usado nas análises foi 1750 mL).

Quando comparado os resultados obtidos das amostras em branco do ensaio BMP com a produção real obtida em simultâneo (em paralelo, nos mesmos dias), obtém-se uma representação como mostra a Figura 5.18, sendo a produção em BMP maior em 3 experiências (*Enzima 1*, *Enzima 2*, *Algas 1*). Um dos fatores que levaram a esse resultado recai sobre a maior homogeneidade nos reatores laboratoriais, uma vez que estes reatores de menor escala tendem a ter uma melhor mistura e homogeneidade (os reatores em questão diferem no seu volume de um fator de grandeza de 10⁶). Além disso, a velocidade de agitação do reator laboratorial é maior que a velocidade da agitação do biorreator da ETAR, sendo estes 40 rpm e 15 rpm respetivamente. O ensaio em branco realizado na experiência *Algas 2* apresenta um volume de biogás ligeiramente

menor do que a produção macro, o que é justificável, devido a ausência de lamas mistas neste grupo.

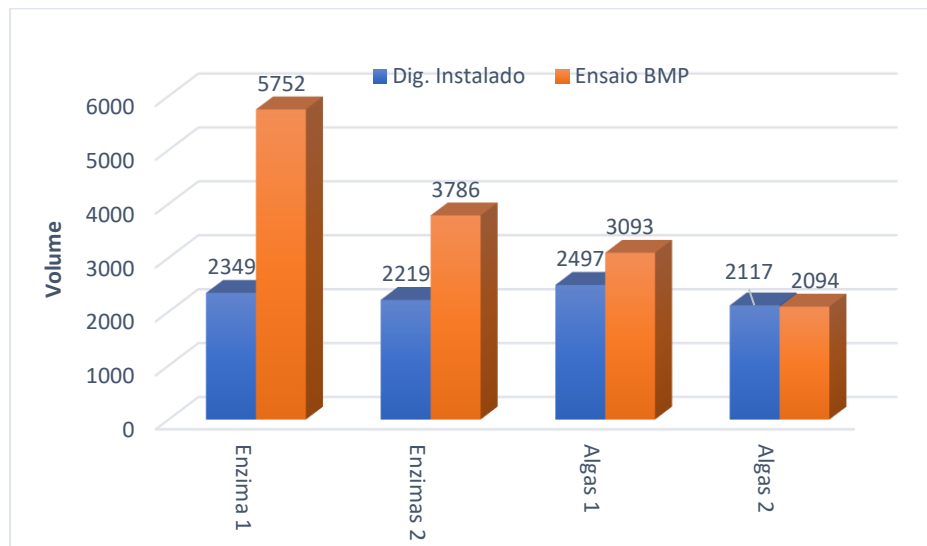


Figura 5. 18 Volume de biogás obtido no ensaio BMP em paralelo com a produção obtida pelo biodigestor instalado na ETAR

5.7. Codigestão das lamas da ETAR com óleos e gorduras

Avaliou-se individualmente o efeito dos óleos e gorduras FOG (*fat oil and grease*) na codigestão das lamas realizando um ensaio em que a lama mista a digerir diferiu das usada nos ensaios anteriores pois as lamas mistas da ETAR já contêm na sua matriz óleos e gorduras, impossibilitando a quantificação exata dos mesmos para um estudo. A Tabela 5.15 apresenta as designações bem como as quantidades usadas no teste BMP.

Para se obter uma lama mista isenta de óleos e gorduras fez-se a junção das lamas primárias e das lamas biológicas na proporção 1:1. Os resultados das análises para as mesmas encontram-se indicados na Tabela 5.16. Com 190 000 mg/L de CQO, uma toma de 0,94% (v/v) de óleos e gorduras foi adicionada às amostras CoDA_FOG, refletindo significativamente no valor do CQOs como é possível observar na Tabela 5.16. Assim como o CQOs, o valor de AGV foi maior nas amostras CoDA_FOG do que nas amostras L.P.B e nas amostras em branco.

Tabela 5. 15 Composição das lamas e efluentes da produção de biodiesel usados no reator BMP na codigestão

| Ensaio | Composição | Porcentagem de substrato (v/v) |
|---------------------|--|--------------------------------|
| B1 | Branco - lama digerida (1750 mL) | 0% |
| B2 | Branco - lama digerida (1750 mL) | 0% |
| L.P.B 1 | lama digerida (2000 mL) + (60 mL) lama primária + (60 mL) lama biológica | 5,7% |
| L.P.B 2 | lama digerida (2000 mL) + (60 mL) lama primária + (60 mL) lama biológica | 5,7% |
| CoDA_FOG (1) | lama digerida (2000 mL) + (20 mL) Ebiod (50 mL) lama primária + (50 mL) lama biológica | 4,71% e 0,94% |
| CoDA_FOG (2) | lama digerida (2000 mL) + (20 mL) Ebiod (50 mL) lama primária + (50 mL) lama biológica | 4,71% e 0,94% |

Tabela 5. 16 Resultados analíticos da codigestão de lamas com óleos e gorduras obtidos antes e depois do ensaio BMP a uma temperatura de 44 °C e um tempo de retenção de 4 dias

| ENSAIO | AGV mg CH ₃ COOH /L | ALC mg CaCO ₃ /L | AGV/ALC mg CH ₃ COOH/ mg CaCO ₃ | SV mg/L | CQOs mg O ₂ / L |
|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---|------------|-------------------------------|
| INÍCIO (23/08/2022) | | | | | |
| B 0.1 | 386 | 2910 | 0,133 | 17127 | 1960 |
| B 0.2 | 377 | 2894 | 0,130 | 17380 | 1985 |
| L.P.B 1 | 348 | 2586 | 0,135 | 16337 | 2040 |
| L.P.B 2 | 350 | 2660 | 0,132 | 16013 | 2070 |
| CoDA_FOG (1) | 444 | 2880 | 0,154 | 12557 | 3155 |
| CoDA_FOG (2) | 437 | 2728 | 0,160 | 12560 | 3235 |
| FIM (27/08/2022) | | | | | |
| B 0.1 | 370 | 3330 | 0,111 | 13160 | 1770 |
| B 0.2 | 377 | 3392 | 0,111 | 13247 | 1805 |
| L.P.B 1 | 410 | 3402 | 0,121 | 13700 | 1800 |
| L.P.B 2 | 360 | 3356 | 0,107 | 14043 | 1830 |
| CoDA_FOG (1) | 401 | 3510 | 0,114 | 10353 | 1850 |
| CoDA_FOG (2) | 398 | 3492 | 0,114 | 10203 | 1835 |

O estudo do incremento da produção devido a adição de FOG decorreu num intervalo de 4 dias (intervalo médio no qual ocorreu 75% da produção em experiências cujo tempo de retenção varia entre 11 e 21 dias). As amostras em branco originaram a menor produção sendo a média dos duplicados 2047 Nml. Dentre as análises realizadas, a amostra CoDA_FOG originou a maior produção, como é possível averiguar na Tabela 5.17 e no gráfico 5.19.

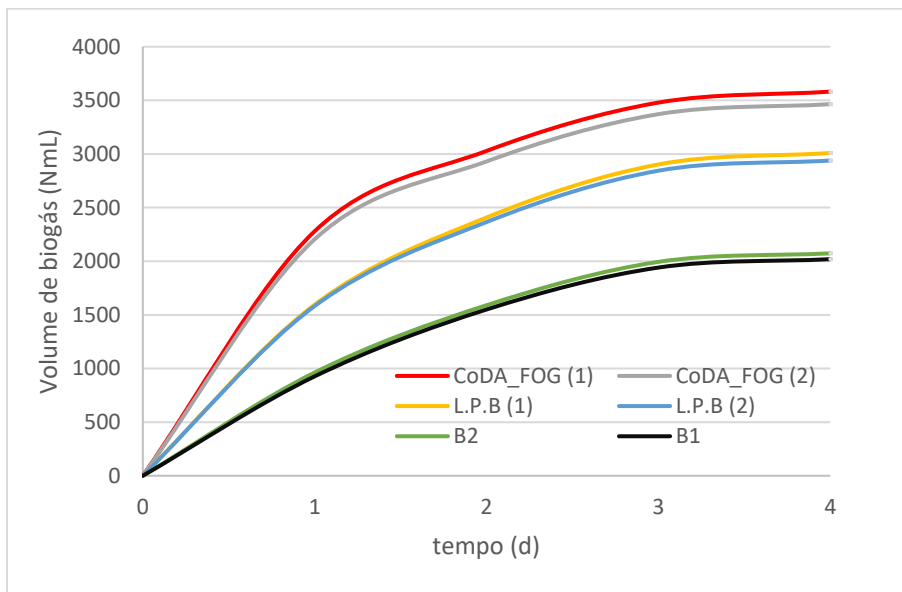


Figura 5. 19 Comportamento gráfico da produção de biogás obtida ao longo do tempo a partir da codigestão das lamas com óleos e gorduras.

Verificou-se que a adição de 0,94% (v/v) do efluente da produção de biodiesel resultou num aumento de produção do biogás em 18,4% em 4 dias e espera-se que esse valor aumente para tempos de retenção maiores. O aumento significativo justifica-se pelo facto de os lípidos apresentarem uma maior reserva energética, que combinado com os nutrientes presentes na lama, potencializa o metabolismo microbiano e consequentemente a produção de biogás.

Tabela 5. 17 Resultados dos ensaios da codigestão das lamas com óleos e gorduras obtidos a fim de 4 dias.
(Temperatura do processo igual a 44 °C)

| AMOSTRA | Volume do biogás, SVi (Nml/mg) | Volume do biogás (Nml) |
|--------------|--------------------------------|------------------------|
| B 1 | 0,0674 | 2019 |
| B 2 | 0,0682 | 2074 |
| L.P.B (1) | 0,1053 | 3010 |
| L.P.B (2) | 0,1049 | 2939 |
| CoDA_FOG (1) | 0,1630 | 3582 |
| CoDA_FOG (2) | 0,1576 | 3464 |

A experiência em questão comprova ainda que as lamas digeridas (ensaios em branco), eliminadas à saída do biodigestor possuem, todavia, capacidade de produção de biogás, sendo a sua produção de 2047 Nml equivalente a 67% da amostra contendo lama mista.

Ao se efetuar a normalização da produção de biogás por unidade de massa de sólidos voláteis iniciais, a amostra CoDA_FOG mantém-se como a amostra que apresentou maior produção, como é possível observar no gráfico da Figura 5.20.

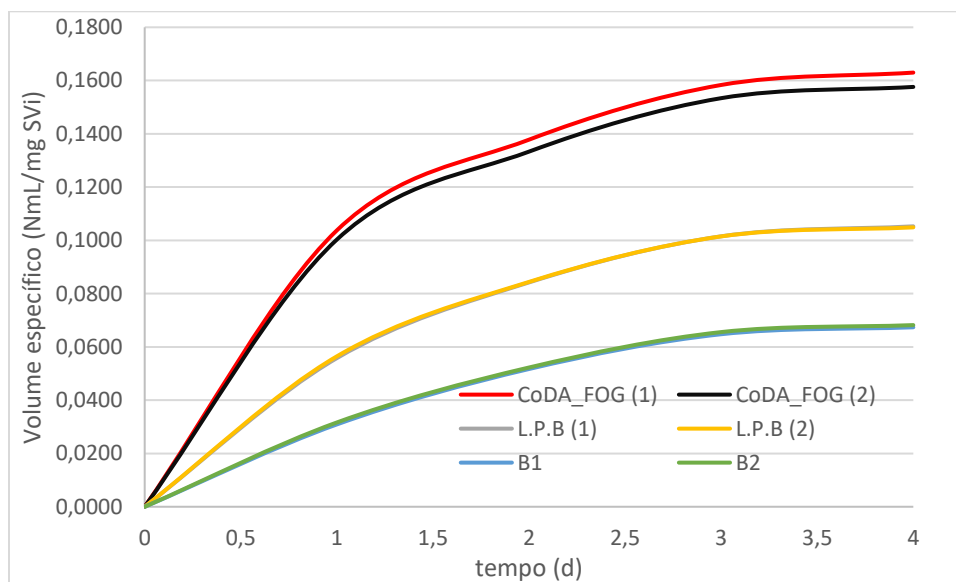


Figura 5. 20 Volume de biogás por unidade de massa de sólidos voláteis em função do tempo obtido na codigestão com Ebiod.

Portanto, conclui-se que a codigestão das lamas com efluente rico em óleos e gorduras é eficaz tanto a nível de potencial de produção de biometano, avaliado pela produção de biogás por unidade de massa volátil inicial, quanto pela produção absoluta.

5.8. Implementação de estratégia de melhoria

Para a análise do projeto, foi feito o levantamento de dados da ETAR e foram consideradas as soluções de melhoria já mencionadas no capítulo 3.

Ao longo dos anos decorreram mudanças no processo, como o aumento de temperatura no digestor, adição do Ebiod, paragem da alimentação ao digestor, falhas na entrega do Ebiod, regularização nas adições de Ebiod, instalação de sistema de tratamento de biogás, causando instabilidades no processo. Pelo que, o período apurado para a análise, o qual teve a maior estabilidade do processo e maturidade foi o intervalo entre julho 2021 e julho 2022. Portanto, os dados referentes a este período foram adotados como valores constantes anuais para os cálculos dos resultados previsionais ao longo da vida do projeto, e para os cálculos dos indicadores da viabilidade económica.

Estabeleceu-se o ano 2023 como a data de início de exploração do novo projeto que possui uma vida útil de 20 anos. O cálculo do financiamento foi baseado nos custos totais de construção da etapa da digestão anaeróbia e do sistema de cogeração aquando da construção da ETAR.

A Tabela 5.18 apresenta os valores anuais dos consumos de biogás bem como a produção em caudal volumétrico, energia elétrica e moeda. A ETAR produziu 773 382 m³ de biogás no último ano (período em estudo), correspondente a uma energia total de 3 475 882 kWh. Com 170 kW de potência e 38,2% de rendimento elétrico, a energia à saída do alternador corresponde a 1 308 119 kWh, vendidos a 117 600 € - sabendo que o tarifário de venda da energia renovável descentralizada em que a ETAR de Paço de Sousa está abrangida é de 0,0899 €/kWh (regime monofásico). Devido à baixa potência do motor, nem todo o biogás produzido é alimentado ao cogrador, gerando um desperdício médio anual de 23,9%.

Tabela 5. 18 Quadro laboral da produção e consumos da ETAR num intervalo de um ano

| | | | | | |
|--------------------------------|-----------|---------------------|-------------------------|-----------|-----|
| Alimentação ao cogrador | 579 280 | m ³ /ano | | 1 308 119 | kWh |
| | 3 475 682 | kWh | Venda | 117 600 | € |
| Produção de biogás | 773 382 | m ³ /ano | Consumo elétrico | 1 510 410 | kWh |
| | 4 640 292 | kWh | | 149 386 | € |
| Desperdício/tocha | 185 112 | m ³ /ano | Valor pago | 31 786 | € |
| | 23,9% | % | | | |

O balanço entre o consumo total da ETAR e a energia injetada na rede reduz a fatura elétrica de 149 386 euros anuais (12 5000 €/mês) para 31 386 € anuais (2 650 €/mês). Os resultados sugerem que ao fim de 20 anos, a ETAR despenderá 635 719 € em eletricidade. A tarifa de compra em regime trifásico encontra-se no Anexo B.

De modo a reduzir a fatura a custo zero ou ainda a saldo negativo, sugeriram-se alguns ajustes ao processo, que se analisam em seguida: substituição do atual cogrador para um mais potente ou adição de um segundo biodigestor em simultâneo com a substituição do cogrador.

5.8.1. Substituição do cogrador

Uma vez comprovada a insuficiência do atual cogrador, foram efetuadas avaliações técnico-económicas relativamente às vantagens e desvantagens de uma substituição do cogrador.

O fornecimento e montagem dos equipamentos do sistema de cogeração teve um custo total de 306 254 €. Sabendo que o cogrador entrou em funcionamento no ano 2016 e, possuindo este um tempo de vida útil de 15 anos, efetuou-se o cálculo da amortização ao longo dos 6 anos de exploração e verificou-se então que o valor do mercado (ou valor residual) decresceu para 183 753 €.

Como é possível verificar a partir da Tabela 5.19, os resultados indicaram que, para que o biogás produzido seja consumido na sua totalidade, é necessário que um cogrador funcione a uma potência de pelo menos 226 kW. Nestas condições, a energia elétrica a produzir será então 1 976 764 kWh anual, gerando uma receita de 177 711 €, que corresponde a 151% das vendas atuais.

Uma vez que o consumo de eletricidade da ETAR se mantém constante e igual a 149 386 €, é possível não só reduzir a fatura a zero, como também obter um saldo extra de 28 325 €/anuais.

Tabela 5. 19 Resultados previsionais de um projeto de substituição do cogrador.

| Item | Valor |
|----------------------------------|--------------|
| Produção de biogás (kWh) | 4 640 292 |
| Rendimento elétrico (%) | 42,6% |
| Venda (kWh) | 1 976 764 |
| Venda (€) | 177 711 |
| Potência elétrica (kW) | 226 |
| Consumo de energia (kWh) | 1510410 |
| Consumo (€) | 149 386 |
| Resultado Líquido (€) | 28 325 |
| Investimento | |
| Grupo cogeração novo (€) | 244 251 € |
| Grupo cogeração a substituir (€) | 183 753 € |
| Total investimento (€) | 60 498 € |

De modo a estimar o investimento total a ser realizado, recolheram-se dados a partir de um fabricante de cogradores (R Schmitt Enertec GmbH), que detalhou que o custo total do sistema de recuperação de um dos seus modelos de cogradores a biogás (M12 CHP B500) cuja potência é 500 kWe, é de 244 251 €. Apesar de não terem sido revelados os custos de modelos de menor potência, foi possível efetuar-se uma análise de investimento sabendo que o custo aumenta com o aumento da potência. Portanto, é viável afirmar que para o mesmo fabricante e para mesma série, modelos com menor potência não excederão o valor de 244 251 €, podendo este ser atribuído como o valor máximo ou de referência para o investimento.

Considerando a recuperação total do valor residual do cogrador (atual) a ser substituído, o valor final a investir será 60 498 €.

A Tabela dos modelos de cogrador e as respetivas potências e rendimentos encontram-se apresentadas no Anexo B, onde se verifica que o modelo M06 CHP 250 corresponde ao critério desejado, sendo a sua potência elétrica máxima de 250 kW (100% em carga).

Com o VAL do projeto positivo (+292 496,82 €) apresentado na Tabela 5.20 comprovou-se que após o período útil de vida não apenas haverá o retorno do valor investido como a empresa será capaz de gerar lucro. As análises financeiras demonstram que o resultado líquido total, RLt, obtido em 20 anos de exploração equivalerá a 583% do investimento feito inicialmente. Nas mesmas condições, o investimento é recuperado em 2,3 anos.

Tabela 5. 20 Indicadores da avaliação económico-financeiros do projeto de substituição do cogrador

| | |
|-------------------------|--------------|
| VAL | 292 496,82 € |
| TIR | 46,8% |
| periodo de recuperação | 2,3 anos |
| retorno do investimento | 5,83 |
| Resultado Líquido total | 352 995 € |

O resultado líquido total para o fim da vida útil apresentado na Tabela 5.20 revela ainda, que caso o investimento se encontrasse acima 352 995 € o projeto seria inviável, não havendo recuperação do mesmo durante os anos de exploração.

5.8.2. Construção de um segundo biodigestor e substituição do cogrador

Para uma segunda alternativa, fez-se a avaliação técnico-económica de um projeto de substituição do cogrador em conjunto com construção de um digestor adicional de modo a otimizar o processo de digestão das lamas, uma vez que se comprovou a baixa percentagem de eliminação dos sólidos voláteis nos subcapítulos anteriores e ainda verificou que as lamas digeridas produziram um adicional de 68% do biogás produzido em condições normais. Somando esta produção anual, o novo sistema de codigestão será capaz de produzir 1 299 281,7 m³/ano, equivalente a 7 795 690 kWh de energia elétrica. Após a análise verificou-se que seria necessária no mínimo uma potência de 379 kWe para que não haja desperdícios de biogás. O modelo que garante as condições mencionadas é o M12 CHP 400, cuja potência fornecida é de 400 kW em carga máxima. Conforme apresentado na Tabela 5.21, com o novo sistema as vendas anuais de eletricidade atingem os 293 649 €, um valor 1,65 vezes superior ao do projeto simples (substituição do cogrador) e 2,5 vezes superior ao sistema atual instalado.

Tabela 5. 21 Resultados da produção, vendas de eletricidade e investimento do projeto de construção de um segundo gerador e substituição do gerador

| | | | |
|----------------------|----------------|------------------------------|------------------|
| Produção (kWh) | 7 795 690 | Investimento | |
| rendimento elétrico | 41,90% | Construção civil Digestor | 161 489 € |
| Venda (kWh) | 3 266 394 | Equipamento digestor | 33 315 € |
| Venda (€) | 293 649 € | Aquecimento | 51 831 € |
| Potência (kWe) | 373 | agitação | 52 038 € |
| | | circuito do biogás | 23 194 € |
| Consumo (kWh) | 1510410 | grupo cogeração substituto | 244 251 € |
| Consumo (€) | 149 386 | grupo cogeração a substituir | 183 753 € |
| RLt anual (€) | 144 263 | investimento total | 382 366 € |

O investimento incluiu a construção civil do digestor (movimento de terras inerente, estruturas, revestimentos, impermeabilizações, pinturas, serralharia metálica) fornecimento e montagem do equipamento do digestor, do circuito de aquecimento das lamas e da agitação do digestor. Inclui ainda o fornecimento e montagem do circuito do biogás desde a saída do digestor até aos consumidores. A obra concernente a etapa da digestão teve então um custo total de 321 868 €, sendo o investimento total (cogrador e digestor) um equivalente a 382 366 €.

Ao investir no aumento do número de digestores e na substituição do cogrador, a taxa de retorno ronda os 470% do valor investido. O investimento é recuperado em 2,9 anos, de acordo com a Tabela 5.22. Ao fim de 20 anos, a empresa apresentará um saldo positivo de 1 797 835 € isento de encargos financeiros relativos à eletricidade consumida.

Tabela 5. 22 Indicadores económico-financeiros do projeto de construção de um biodigestor adicional e substituição do cogrador

| | |
|--------------------------------|-------------|
| VAL | 1 415 469 € |
| TIR | 37,7% |
| periodo de recuperação | 2,9 anos |
| retorno do investimento | 470% |
| RLt | 1 797 835 € |

6. Conclusões

A obtenção de biogás a partir de lamas de ETAR é um processo em desenvolvimento contínuo, pelo que requer estudos detalhados e aprofundados sobre a sua otimização. Os resultados obtidos foram satisfatórios e permitiram compreender a influência na produção do biogás de diversos fatores, tais como temperatura, pré-tratamento enzimático, térmico, codigestão das lamas com diferentes substratos (microalgas e efluente rico em óleos e gorduras).

Quanto ao pré-tratamento enzimático simples verificou-se a ocorrência de inibição, retardando a produção do biogás quando comparada com as amostras de controlo (ensaio em branco). O pré-tratamento térmico compensou parcialmente o deficit introduzido pelo pré-tratamento enzimático, no entanto não originou maior produção do que o ensaio em branco. Quanto aos ensaios com enzimas combinadas, a amostra cujo substrato sofreu pré-tratamento enzimático com 8 enzimas (celulases, proteases e lipases) provou ser mais eficaz na produção de biogás relativamente aos outros tratamentos enzimáticos, aumentando a produção absoluta de biogás.

Concluiu-se que o aumento da temperatura de 43 para 48 °C desfavoreceu a produção de biogás da amostra sem pré-tratamento enzimático.

A codigestão da microalga *Chlorella vulgaris* não teve efeito inibitório para o processo de digestão anaeróbia, no entanto não apresentou um potencial de biometano na monodigestão.

A codigestão das lamas com efluente rico em óleos e gorduras, numa proporção de 98,6:0,94 originou um aumento de 18% em relação ao ensaio em branco.

Concluiu-se ainda que um cogedor com 226 kW de potência elétrica permite valorizar o biogás atualmente excedentário (em relação à capacidade do cogedor instalado), eliminando os desperdícios de biogás e gerando uma receita anual de 151% das vendas atuais. Com um investimento total de 60 498 €, a recuperação do mesmo dar-se-á em 2,3 anos e o retorno do investimento ao fim de 20 anos será aproximadamente 583%.

A instalação de um segundo digestor e de um cogedor de 373 kW permitiria aumentar as vendas atuais à rede em 250%. Prevê-se a recuperação do investimento total, no valor de 382 366 €, em 2,9 anos. Ao fim de 20 anos de exploração, o fluxo de caixa apresentará um resultado líquido 4,7 vezes superior ao valor investido.

Referências Bibliográficas

- [1] Castro, R, (2012), *Uma introdução às energias renováveis: eólica, fotovoltaica e mini-hídrica* 2ª edição
- [2] Enerdinbo. “*Biogás: Vida nova a um passivo ambiental*” [online] <https://enerdinbo.com.br/noticias/biogas-vida-nova-a-um-passivo-ambiental> (acedido em 10 novembro de 2021)
- [3] BP, “*Statistical review of world energy*”, 70th edition, 2021 [online]. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf> (acedido em 23 de Novembro de 2022)
- [4] International Renewable Energy Agency, *Renewable Energy Statistics 2021* (versão pdf do documento descarregado em 16 de agosto de 2022) Available: <https://www.irena.org/publications/2021/Aug/Renewable-energy-statistics-2021>
- [5] Chen, G.H, & Mark, C, (2020), *Biological Wastewater Treatment Principles - Modeling and Design*, 2nd edition, IWA Publishing, Canadá, 866 pp
- [6] Engenharia e Projetos. “*Fundamentos da digestão anaeróbia*” [online] http://www.enge.com.br/digestao_anaerobia.htm (acedido em 11 janeiro de 2022)
- [7] Martins, J, (2019) *Estudo de reator de digestão anaeróbia de lamas de ETAR*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 118 pp
- [8] Magalhães, G, (2018), *Avaliação da biodigestão anaeróbia de resíduos orgânicos: ensaios de potencial bioquímico de metano (BMP) e projeto piloto de um biodigestor em escala real*, Monografia de pós-graduação em Engenharia civil Universidade federal do Ceará. 131 pp.
- [9] Bitton, G & Liss, W, (1994), *Wastewater microbiology*, Wiley-Liss, Gainesville, Florida, 478 pp

- [10] Lehninger (2012), *Principles of Biochemistry*, 4th Edition, Palgrave Macmillan editor, Londres, Reino Unido 1200 pp
- [11] Harold P de Vlardar, (2017), *Amino acid fermentation at the origin of the genetic code*, Biology Direct 7: 6. <https://doi.org/10.1186/1745-6150-7-6>
- [12] Cavaleiro, A, & Alves, M, Casa das ciências, “*Digestão anaeróbia.*” [online]
https://wikiciencias.casadasciencias.org/wiki/index.php/Digest%C3%A3o_anaer%C3%B3bia
(acedido em 12 de maio de 2022)
- [13] Chernicharo, C (2007), *Biological wastewater treatment – Anaerobic Reactors*, IWA Publishing, Londres Vol 4. 184 pp
- [14] Kim J.K. & Baek R.O. (2006), *Effects of Temperature and Hydraulic Retention Time on Anaerobic Digestion of Food Waste*, The Society for Biotechnology 102 (4), 328 – 332
- [15] Worthington Biochemical corporation, “*Introduction to enzymes*”
<https://www.worthington-biochem.com/tools-resources/intro-to-enzymes> (descarregado em 13 de setembro de 2022)
- [16] Cabral, Joaquin & Aires-Barros, Maria (2003) *Engenharia enzimática*, LIDEL, Lisboa
- [17] PuneKar N.S. (2018) *Enzymes: Catalysis, Kinetics, and mechanisms*, Springer editor, Maharashtra, India, 560 pn
- [18] A level Biology, “*Factors affecting enzyme activity*” [online]
<https://alevelbiology.co.uk/notes/factors-affecting-enzyme-activity/> (acedido em 13 de setembro de 2022)
- [19] Joseph, F & Malina, Jr, (1992) *Design of anaerobic processes for treatment of industrial and municipal wastes* 1st edition CRC Press, Boca Raton, Florida
- [20] *Empreitada de conceção-construção da ETAR de Paço de Sousa*, Soares da Costa (2015)
- [21] Centre of biological engineering of UMINHO, *Digestão anaeróbia.* (Documento em pdf)

- [22] Zhong, W.; Zhang, Z., (2012) *Biogas productivity by co-digesting Taihu blue algae with corn straw as an external carbon source*. *Bioresource Technology*, 114: 281-286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.111>
- [23] Goulate, P. (2014) *Produção de biogás a partir da codigestão de resíduos da geração de energia* Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, 65 pp.
- [24] Chen, Y & Cheng, J (2008), *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*, *Bioresource Technology* 99: 4044–4064
- [25] Kondusamy D, & Kalamdhad, A (2014), *Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high-rate methane production – A review*. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2: 1821–1830.
- [26] Metcalf & Eddy, (2014). *Wastewater Engineering –Treatment and resource recover Vol 2*, 5th Edition.
- [27] Sosnowski, P, Wieczorek, A. (2003) *Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes*, *Advances in Environmental Research* 7: 609–616
- [28] Alvarez, M & Dosta J, (2014), *A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013*, *Renewable and sustainable energy reviews* 36: 412-427
- [29] IQVIA Institute, (2021), “*Global medicine spending and usage trends 2020*” [online]. Available: <https://www.iqvia.com/insights/the-iqvia-institute/reports/global-medicine-spending-and-usage-trends> (acedido em 13 de maio de 2022)
- [30] Andreia D. M. Silva, Diana F. Fernandes, (2022) *Fluoxetine and Nutrients Removal from Aqueous Solutions by Phycoremediation*, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2022, 19: 6081
- [31] Julich, J., Werlang, E. B., Muller, M. V. G., da Silva, G. de A., Neves, F. de F., & Schneider, R. de C. de S. (2019). *Estudo da hidrólise enzimática de biomassa de microalga empregando uma sequência de enzimas*. *Revista Jovens Pesquisadores*, 9(2): 77-84. <https://doi.org/10.17058/rjp.v9i2.13519>

[32] Peu, P, Girault, R, (2011), *Sulphur fate and anaerobic biodegradation potential during co-digestion of seaweed biomass (Ulva sp.) with pig slurry*, *Bioresource technology* 102: 10794-10802

[33] eCycle. “*Biogás: O Que é, tipos e Vantagens do uso*” [online]. Available: <https://www.ecycle.com.br/biogas/#Descoberta-e-evolucao-do-biogas> (acedido em 10 de janeiro de 2022)

[34] Diário da República – I Série A – Decreto Lei nº 152/97 de 19 de junho

[35] https://pt.wikipedia.org/wiki/Demanda_biol%C3%B3gica_de_oxig%C3%AAnio (acedido em 12 de fevereiro de 2022)

Anexos

Anexo A - Procedimento experimental

O anexo A descreve detalhadamente o procedimento experimental dos parâmetros analíticos realizados nas lamas, antes e depois de cada teste BMP.

Determinação dos Sólidos Voláteis

Em um cadinho previamente limpo e pesado, transferir 30 mL da amostra;

Levar à estufa durante 24 h à 105°C de modo a remover o conteúdo húmido;

Pesar o cadinho previamente arrefecido para se obter a massa do sólido seco MSS;

Levar à mufla por 1 h à 550°C para que se dê a pirólise (destruição da matéria orgânica);

Após o exsicador, pesar o cadinho para se conhecer a massa dos sólidos fixos SF.

O teor de sólidos voláteis por volume de amostra será então a diferença entre MSS e SF a dividir por 30 mL.

Determinação da alcalinidade ALC e dos ácidos gordos

Transferir 25 mL num frasco apropriado e levar até a centrífuga;

Ao fim de 20 minutos, verter o sobrenadante centrifugado num matraz;

Efetuar a lavagem do resíduo centrifugado e levá-lo novamente à centrífuga;

Juntar o novo sobrenadante ao matraz;

Efetuar a titulação da mistura com H₂SO₄ 0,01 N até pH 4 e anotar o volume gasto (a pH 4, não existe carbonatos na solução);

A alcalinidade é deduzida a partir da equação:

$$ALC (mg/L) = 200 * V \text{ gasto} \quad (24)$$

Continuar a titulação até pH 3,5 e a seguir levar a mistura à fervura;

Quando arrefecida, titular a solução com NaOH 0,01 N até pH 4 e retirar o volume gasto V1;

Prosseguir com a titulação até pH neutro e anotar o volume V2.

O teor de ácidos gordos voláteis será dado por:

$$AGV \left(\frac{mg}{L} \right) = 240 * (V2 - 2 * V1) \quad (25)$$

Determinação da CQO

CQO é um parâmetro que mede a quantidade de matéria orgânica através do oxigênio dissolvido, suscetível à oxidação por meios químicos que existam em uma amostra líquida [35]. É expressa em mg O₂/litro.

O procedimento se baseia na oxidação da matéria utilizando dicromato de potássio K₂Cr₂O₇ como oxidante na presença de ácido sulfúrico e iões de prata sendo o resultado dessa oxidação dióxido de carbono e água. A solução aquosa é aquecida em refluxo num período de 2 h, à 148 °C.

O laboratório da ETAR utiliza soluções previamente preparadas (kits), para diferentes gamas de valores de CQO, contendo proporções variadas dos compostos acima mencionados. O dicromato que não reagiu é lido em um fotômetro molecular, convertendo este em valores de mg O₂ / L consumido na degradação química.

Analiticamente, é ainda possível determinar o dicromato que não reagiu através da titulação com uma solução de ferro II [35].

A análise de CQO em efluentes e em águas de superfície é de suma importância para a determinação do grau da poluição da água, pois indica a quantidade total de compostos oxidáveis nela presente, sendo orgânicos ou inorgânicos.

A determinação analítica do CQO das lamas no laboratório da ETAR de Paço de Sousa é feita recorrendo a soluções já preparadas pelo fabricante que contêm dicromato de potássio (o agente oxidante, isto é a fonte química de oxigénio para a degradação), ácido sulfúrico para garantir um meio ácido e o sulfato de prata como catalisador.

Adiciona-se à esta solução, diferentes tomas de amostras 2 mL para amostras cujos CQO poderão estar compreendidos entre 15-300 mg/L ou entre 300-3500 mg/L Para amostras suspeitas

de estarem entre 25 – 1500 mg/L, são pipetadas 3 mL. Por fim, Amostras com CQO bastante elevadas atingem 10 000 mg/L (no geral, os efluentes da indústria de produção de biodiesel requerem uma diluição de 50 vezes pois possuem elevados conteúdo degradável).

Para a determinação do CQO no sobrenadante centrifugado é necessário a centrifugação da amostra. Após a adição das tomas, a decomposição dá-se sob aquecimento, num termorreator a 148 °C durante 2 horas. Quando arrefecido, é feita a leitura num fotómetro, que converte o dicromato consumido durante a reação em oxigénio gasto (CQO), tendo em conta que 1 mol $K_2CR_2O_7$ equivale a 1,5 mol de O_2 .

Anexo B – Fórmulas e dados usados para a análise económica dos projetos

Os cálculos da produção de eletricidade no subcapítulo 5.8 foram baseados segundo o rendimento elétrico correspondente ao modelo do cogrador que melhor se ajustou aos valores. Como:

$$efici\ência = \frac{Pot\ência * (24h * 365)}{Energia\ anual\ contida\ no\ biogas\ a\ entrada} \quad (26)$$

Fez-se iterações, alterando as eficiências dadas pela Tabela B.1 e então calculada o valor de potência elétrica pela fórmula. A iteração para quando a potência e eficiência coincidem com os valores de um dos modelos. O modelo será então o indicado para o determinado projeto.

Tabela B. 1 Modelos de cogradores e seus respectivos valores da potencia elétrica e eficiência do grupo R Schmitt Enertec GmbH.

| Biogas, 400 V, 50 Hz | | Download data sheets | | | |
|----------------------|-------------|-----------------------|---------------------------|--------------------|------------------------|
| ENERGIN® type | Engine type | Electrical power / kW | Electrical efficiency / % | Thermal power / kW | Overall efficiency / % |
| M06 CHP B140 | M06-BT0D41 | 140 | 39,3 | 165 | 85,6 |
| M06 CHP B200 | M06-BT1D41 | 200 | 41,8 | 213 | 86,3 |
| M06 CHP B250 | M06-BT2D41 | 250 | 42,6 | 238 | 83,1 |
| M08 CHP B260 | M08-BT1D41 | 260 | 41,7 | 280 | 86,6 |
| M08 CHP B333 | M08-BT2D41 | 333 | 42,6 | 320 | 83,6 |
| M12 CHP B400 | M12-BT1D41 | 400 | 41,9 | 427 | 86,6 |
| M12 CHP B500 | M12-BT2D41 | 500 | 42,7 | 477 | 83,5 |

Durante a análise económica determinou-se a energia (em Kwh) contida no biogás produzido convertendo o volume em Nm³ pelo fator de conversão (1 Nm³ de biogás equivale a 6kWh). Com o rendimento e a potência que maximizam a produção, obtém-se a energia elétrica a produzir e vender, porém em kWh. A tarifa que converte a energia produzida para valores em Euros está apresentada na Figura B.1.

| Consumo | |
|-------------------------|--------|
| Tarifas energia MT 2020 | €/kWh |
| Super Vazio | 0,0673 |
| Vazio | 0,0734 |
| Cheia | 0,1095 |
| Ponta | 0,1296 |
| PHP | 0,1717 |

| Venda | |
|------------------------------|--------|
| Tarifa venda energia MT 2020 | |
| Paço de Sousa | 0,0899 |

Figura B. 1 tarifas de energia em diferentes fases do dia para a eletricidade consumida e valor monofásico para a eletricidade vendida

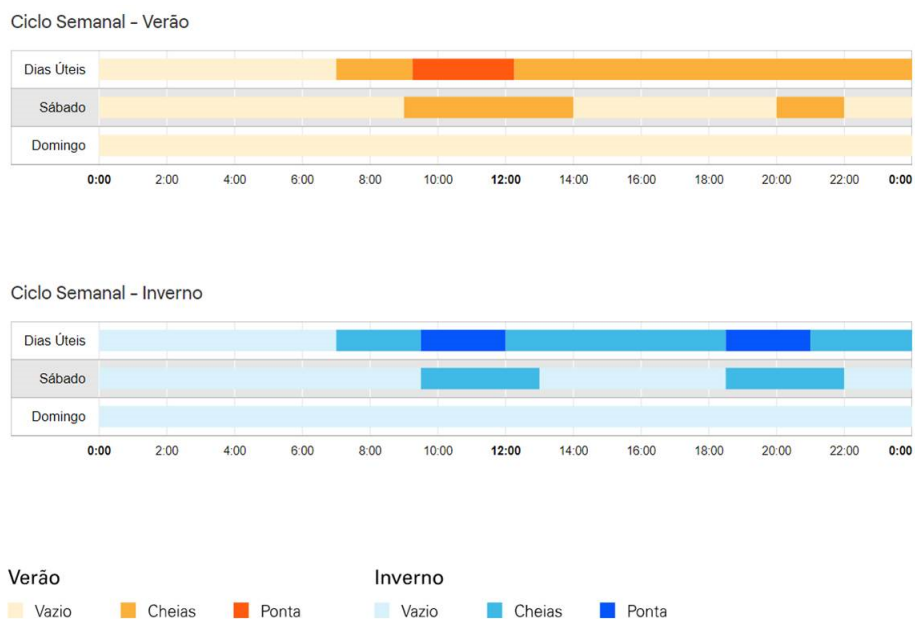


Figura B. 2 Ciclo semanal, representado as horas enquadradas em cada fase de acordo com os dias de semana e estação

Para a análise do investimento de ambas as soluções, foi fornecido os preços dos equipamentos do modelo ENERGIN M12 CHP B500, cujo preço total, apresentado na Tabela B.3 foi de 244 251,00 €. Apesar de não ter sido possível obter os preços dos demais modelos de menor potência, a análise económica do projeto seguiu o curso, fixando 244 251,00 € como o valor máximo para qualquer cogeração cuja potência encontra-se abaixo do 500 kW, o que é verdade uma vez que o preço aumenta com o aumento da potencia e vice-versa. Portanto, a análise do a partir deste rearranjo, (alterando uma equação por inequação) não influenciará negativamente a análise.

Tabela B. 2 Dados técnicos do cogedor M12 CHP B500 do grupo R Schmitt Enertec GmbH
Basic Technical Data

| Type | | ENERGIN M12 CHP B500 |
|----------------------------------|--------------------|----------------------|
| Engine model | | M12-BT2D41 |
| Electrical power | kW | 500 |
| Electrical efficiency | % | 42,7 |
| Thermal power | kW | 477 |
| Voltage / frequency | V / Hz | 400 / 50 |
| Gas consumption (LHV) | kW | 1.170 |
| Cylinder number & arrangement | | 12 in V / 90° |
| Displacement | ltr | 22,6 |
| Tolerances | | |
| Electrical power | % | 0 |
| Gas consumption | % | +5 |
| Thermal power | % | -3/+8 |
| Exhaust emission | | |
| NOx | mg/Nm ³ | 500 |
| CO without catalyst | mg/Nm ³ | 1.000 |
| Rating conditions | | |
| Errection altitude | m | 400 |
| Ambient temperature | °C | < 35 |
| Gas pressure demand | kPa | 3,5 - 5 |
| Maximum gas pressure fluctuation | % | +/-10 |
| Maximum H ₂ S content | ppm | 200 |

Tabela B. 3 Preços de diversos equipamentos associados ao sistema de cogeração a biogás do modelo cogedor M12 CHP B500 do grupo R Schmitt Enertec GmbH

| ID | Description | Qty | EUR | Unit price | Total price |
|----|--|-----|-----|------------|-------------|
| 1 | <p>Combined heat and power unit ENERGIN® M12 CHP B500 basically consisting of:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 4-stroke spark ignition gas engine - Double bearing alternator with flexible coupling to the engine - Jacket water heat exchanger - Jacket water circulation pump - Mixture cooling water circulation pump - Primary exhaust gas silencer - Exhaust heat exchanger - Gas train - Lube oil system for up to 2000 operating hours without refilling - Starter batteries and charger - ENERSCREEN engine and generator control - Mains loss detection - Anti-knock control - Generator circuit breaker <p>All components are installed on a steel frame, ready for operation. The entire unit is subjected to a factory test run before delivery.</p> <p>Heat supply/cooling: via external hot water circuit Cooling of LT circuit: via external radiator (separate position) Possible operation mode: Parallel operation with the grid (other operating modes are available at extra cost)</p> | 1 | EUR | 214.563,00 | 214.563,00 |
| 2 | Set of flexible joints for hot water, fuel gas and exhaust | 1 | EUR | 1.191,00 | 1.191,00 |
| 3 | Secondary exhaust silencer made of stainless steel 1.4571 (ASTM A 316 Ti), shipped loose | 1 | EUR | 5.465,00 | 5.465,00 |
| 4 | <p>Hot water pump group consisting of:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Hot water circulation pump - 3-way control valve | 1 | EUR | 4.614,00 | 4.614,00 |

Tabela B. 3 Preços de diversos equipamentos associados ao sistema de cogeração a biogás do modelo cogrador M12 CHP B500 do grupo R Schmitt Enertec GmbH (cont.)

| | | | | | |
|---|--|---|-----|-----------|-----------|
| 2 | Set of flexible joints for hot water, fuel gas and exhaust | 1 | EUR | 1.191,00 | 1.191,00 |
| 3 | Secondary exhaust silencer made of stainless steel 1.4571 (ASTM A 316 Ti), shipped loose | 1 | EUR | 5.465,00 | 5.465,00 |
| 4 | Hot water pump group consisting of: - Hot water circulation pump - 3-way control valve - Manual throttle valve to adjust the flow rate | 1 | EUR | 4.614,00 | 4.614,00 |
| 5 | Radiator cooler for re-cooling of the LT mixture cooling water, layout for max ambient temperature of 35 °C, for outside installation, with EC-fan(s) with integrated speed control, incl. flexible joints to connect the external piping on the CHP and the radiator, membrane expansion vessel for installation in the external piping | 1 | EUR | 4.053,00 | 4.053,00 |
| 6 | Emergency cooling system to operate the unit without heat demand on the customers hot water circuit, consisting of: - 3-way valve with servo motor mounted in the jacket water circuit of the unit - enlarged jacket water pump - radiator cooler for cooling the engine jacket water, for outside installation, designed for a maximum ambient temperature of 35°C, with EC-fan(s) with integrated speed control - flexible joints to connect the external piping on the unit and the radiator - membrane expansion vessel for installation in the external piping | 1 | EUR | 11.232,00 | 11.232,00 |
| 7 | Remote access software, allows the display of ENERSCREEN screens on any Windows PC worldwide. Access via customer's TeamViewer Licence. | 1 | EUR | 583,00 | 583,00 |

| ID | Description | Qty | EUR | Unit price | Total price |
|-----------------------------------|---|-----|-----|------------|-------------------|
| 8 | Remote assistance for commissioning via internet and augmented reality. The buyer must use smart glasses with teamviewer pilot app (available free of charge for IOS and Android). Smart glasses are available for example from Epson (Model BT300). The GenSet needs internet access and the buyers engineer needs parallel an internet connection to the smart glasses (for example WLAN or Bluetooth connection to his mobile device). The price is per each commenced day with remote assistance. | 3 | EUR | 850,00 | 2.550,00 |
| Total FCA, Mendig, Germany | | | | | 244.251,00 |

Anexo C – Volumes de biogás registados ao longo do tempo

Os gráficos da produção de biogás em função do tempo foram obtidos a partir dos valores de volumes registados no software no decorrer dos ensaios BMP.

Tabela C. 1 Volumes de biogás obtidos ao longo de 21 dias no ensaio de pré-tratamento enzimático e térmico.

| Day | Branco Volume [Nml] | Branco Volume [Nml] | Enzima 1 Volume [Nml] | Enzima 1 Volume [Nml] | Enzima 2 Volume [Nml] | Enzima 2 Volume [Nml] |
|-----|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 2790,1 | 2740,2 | 2455,3 | 2457,3 | 2687,3 | 2703 |
| 2 | 3894,2 | 3828,3 | 3495,6 | 3501,2 | 3746 | 3751,1 |
| 3 | 4327,1 | 4262 | 3909,6 | 3919,5 | 4163,9 | 4161,5 |
| 4 | 4620,9 | 4550 | 4196,5 | 4216,8 | 4445,7 | 4440,3 |
| 5 | 4846,8 | 4765,9 | 4426,2 | 4452,7 | 4673,4 | 4664,4 |
| 6 | 5023 | 4941,7 | 4602,4 | 4635,9 | 4851,4 | 4842,2 |
| 7 | 5171,9 | 5086 | 4748,6 | 4785,3 | 4991,6 | 4980,9 |
| 8 | 5306,1 | 5216,2 | 4873,4 | 4916,8 | 5109,5 | 5096,6 |
| 9 | 5415,4 | 5322,5 | 4975,5 | 5024,5 | 5204,5 | 5189,8 |
| 10 | 5507,8 | 5413,7 | 5062 | 5119,7 | 5291,2 | 5275,9 |
| 11 | 5601 | 5503,3 | 5145,9 | 5210,7 | 5371,7 | 5357,6 |
| 12 | 5672,5 | 5574,2 | 5213,6 | 5283,6 | 5438,8 | 5425,5 |
| 13 | 5749,2 | 5643,5 | 5275,7 | 5355,8 | 5501,2 | 5487,3 |
| 14 | 5807,9 | 5695,8 | 5326,1 | 5408,3 | 5550,1 | 5536,7 |
| 15 | 5854,1 | 5757,1 | 5374,1 | 5468,3 | 5596,1 | 5584 |
| 16 | 5909,8 | 5811,2 | 5423,6 | 5523,7 | 5643,3 | 5631,8 |
| 17 | 5960,5 | 5859,3 | 5468,2 | 5572,5 | 5686 | 5677 |
| 18 | 6000,1 | 5900,8 | 5507 | 5617,4 | 5726,4 | 5716,1 |
| 19 | 6047,1 | 5941,8 | 5546,5 | 5658,1 | 5764,6 | 5753,6 |
| 20 | 6081,9 | 5977,5 | 5581,3 | 5695,7 | 5798,1 | 5787,9 |
| 21 | 6117,6 | 6010 | 5612 | 5726,3 | 5829,4 | 5815,2 |

Tabela C. 2 Volumes de biogás obtidos ao longo de 14 dias para o ensaio de pré-tratamento com enzimas combinadas a 43 °C.

| Day | Branco Volume [Nml] | T1 Volume [Nml] | T2 Volume [Nml] | T3 Volume [Nml] | T4 Volume [Nml] | T5 Volume [Nml] |
|-----|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 1689,8 | 1902 | 1868,3 | 1867,5 | 2000,5 | 1785 |
| 2 | 2332,5 | 2532,3 | 2497,4 | 2494,9 | 2635,2 | 2448,2 |
| 3 | 2642,9 | 2826,4 | 2793,2 | 2787,8 | 2932,4 | 2752,5 |
| 4 | 2851,1 | 3026,3 | 3003,8 | 2995,8 | 3146,2 | 2966,9 |
| 5 | 3014,2 | 3189,7 | 3172,1 | 3164,5 | 3325,5 | 3144,6 |
| 6 | 3134,7 | 3311,4 | 3293,6 | 3279,1 | 3440,1 | 3258,8 |
| 7 | 3277 | 3455,3 | 3431,1 | 3424,4 | 3577,5 | 3398,4 |
| 8 | 3388,2 | 3571,4 | 3542,2 | 3539,5 | 3692,1 | 3512,6 |
| 9 | 3492,3 | 3670,1 | 3639,5 | 3637,6 | 3788,7 | 3606,8 |
| 10 | 3575,6 | 3753,6 | 3718,4 | 3718,1 | 3870,6 | 3684,7 |
| 11 | 3637,9 | 3814,4 | 3782,7 | 3779,5 | 3938,3 | 3748,2 |
| 12 | 3699,1 | 3873,4 | 3841,4 | 3837,8 | 3997,8 | 3804,3 |
| 13 | 3754,6 | 3927 | 3892,3 | 3890,9 | 4048,4 | 3853,1 |
| 14 | 3785,8 | 3959 | 3928 | 3918,8 | 4079,7 | 3881,9 |

Tabela C. 3 Volumes de biogás obtidos ao longo de 14 dias para o ensaio de pré-tratamento com enzimas combinadas a 48 °C

| Day | Branco LD_1 Volume [Nml] | Branco LD_2 Volume [Nml] | LD+LM_1 Volume [Nml] | LD+LM_2 Volume [Nml] | T4_1 Volume [Nml] | T4_2 Volume [Nml] |
|-----|--------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 591,8 | 614,7 | 1405,5 | 1412,2 | 2027,5 | 2048,9 |
| 2 | 969,6 | 992,1 | 1900,5 | 1907,5 | 2734,4 | 2757,3 |
| 3 | 1239,9 | 1265 | 2233,7 | 2237,3 | 3139,9 | 3170,2 |
| 4 | 1425,2 | 1458,1 | 2459,6 | 2464,1 | 3389,5 | 3418,7 |
| 5 | 1588,8 | 1628,5 | 2643,4 | 2649,8 | 3578,7 | 3609,4 |
| 6 | 1720,4 | 1766,5 | 2787,5 | 2798,8 | 3721,8 | 3754,6 |
| 7 | 1817,8 | 1870,5 | 2894,8 | 2913,3 | 3830,3 | 3860,8 |
| 8 | 1895,9 | 1956,6 | 2986,5 | 3008,8 | 3920,7 | 3946,7 |
| 9 | 1972,6 | 2038,2 | 3064,4 | 3096,7 | 4001,8 | 4021,7 |
| 10 | 2030,3 | 2097,5 | 3113,8 | 3165 | 4061 | 4073,3 |
| 11 | 2085,8 | 2154,2 | 3148,9 | 3226,7 | 4108,4 | 4111,9 |
| 12 | 2132 | 2202,8 | 3174,5 | 3280,8 | 4144,7 | 4140,8 |
| 13 | 2169,6 | 2240,6 | 3190,2 | 3323,8 | 4168,8 | 4162 |
| 14 | 2192,9 | 2265,3 | 3199,4 | 3353,3 | 4186,4 | 4177,7 |

Tabela C. 4 Volumes de biogás obtidos ao longo de 11 dias para o ensaio de codigestão das microalgas, a 43 °C

| Day | Branco Volume [Nml] | Branco Volume [Nml] | MA 50 Volume [Nml] | MA 50 Volume [Nml] | MA 100 Volume [Nml] | MA 100 Volume [Nml] |
|-----|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 1677,2 | 1664,6 | 1659,5 | 1694,4 | 1721,1 | 1748,5 |
| 2 | 2216,7 | 2201,1 | 2170,3 | 2213,7 | 2229,6 | 2268,5 |
| 3 | 2348,5 | 2335,6 | 2296,4 | 2343,7 | 2351,8 | 2398,2 |
| 4 | 2525,2 | 2495,1 | 2463,1 | 2518,3 | 2523,3 | 2573,4 |
| 5 | 2665,3 | 2619 | 2590,8 | 2651,4 | 2650,7 | 2703,4 |
| 6 | 2792,3 | 2735,1 | 2707,2 | 2767,7 | 2764,9 | 2816,7 |
| 7 | 2882,8 | 2819,3 | 2791,9 | 2854,5 | 2847,9 | 2899,6 |
| 8 | 2957,3 | 2891,9 | 2862,6 | 2925 | 2916,9 | 2969,1 |
| 9 | 3026,9 | 2959,7 | 2927,3 | 2989,3 | 2980,3 | 3033,3 |
| 10 | 3086,1 | 3018,3 | 2982,6 | 3044 | 3037,1 | 3088,2 |
| 11 | 3130 | 3056 | 3020,1 | 3080,4 | 3072,2 | 3126 |

Tabela C. 5 Volumes de biogás obtidos ao longo de 11 dias para o ensaio de monodigestão das microalgas

| Day | Branco Volume [Nml] | Branco Volume [Nml] | MA 10% Volume [Nml] | MA 10% Volume [Nml] | MA 20% Volume [Nml] | MA 20% Volume [Nml] |
|-----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 712,9 | 736,6 | 727 | 720,1 | 710,1 | 713 |
| 2 | 1064,7 | 1098,5 | 1048,1 | 1035,9 | 998,3 | 1003,3 |
| 3 | 1309,1 | 1352 | 1270,3 | 1254,8 | 1193,3 | 1200,2 |
| 4 | 1499,4 | 1552,4 | 1445,3 | 1426 | 1348,3 | 1356,6 |
| 5 | 1599,4 | 1655,7 | 1533 | 1510,1 | 1428,8 | 1435,5 |
| 6 | 1724,5 | 1783,2 | 1647,8 | 1618,4 | 1528,7 | 1538,6 |
| 7 | 1803,6 | 1863,7 | 1724,5 | 1689,1 | 1594,6 | 1606,7 |
| 8 | 1881,3 | 1945,3 | 1795,1 | 1757,6 | 1653,4 | 1665,2 |
| 9 | 1947,1 | 2016,2 | 1857,3 | 1816,3 | 1704,1 | 1717,9 |
| 10 | 2010,3 | 2081,8 | 1914,1 | 1869,2 | 1750,1 | 1764,8 |
| 11 | 2058,8 | 2128,6 | 1959,5 | 1910,6 | 1781,3 | 1803,6 |

Tabela C. 6 Volumes de biogás obtidos ao longo de 4 dias para o estudo da influência de efluentes de uma indústria de biodiesel.

| Day | LP+LB+Xarope- 1 Volume [Nml] | LP+LB+Xarope- 2 Volume [Nml] | LP+LB-1 Volume [Nml] | LP+LB-2 Volume [Nml] | LD -1 Volume [Nml] | LD_2 Volume [Nml] |
|-----|------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|-------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 2280 | 2204,5 | 1595,2 | 1582,4 | 926,6 | 962,6 |
| 2 | 3028,3 | 2930,4 | 2407,8 | 2365,5 | 1550 | 1590 |
| 3 | 3479,5 | 3371,5 | 2902,7 | 2844,2 | 1941,2 | 1994,4 |
| 4 | 3581,5 | 3464,4 | 3009,6 | 2939,2 | 2019,4 | 2074 |

Anexo D - Determinação do volume de biogás teórico

O volume do biogás foi estimado a partir dos Sólidos voláteis eliminados, sabendo que 1 kg de SV elim produz 0,7 - 0,9 Nm³ de biogás.

Apresenta-se a seguir um exemplo de cálculo do volume teórico máximo, baseando-se na amostra em branco B1 do grupo Enzimas 1. Os dados obtidos para o cálculo encontram-se apresentados na Tabela 5.2 e os volumes teóricos estão disponíveis no gráfico da Figura 5.3.

$$\text{Volume de biogás (NmL)} = 0,9 \frac{\text{NmL}}{\text{mg SV}_{elim}} * \text{Volume de reator (l)} * (SV_i - SV_f)(\text{mg/l}) \quad (27)$$

$$\text{Volume de biogás (NmL)} = 0,9 * 1,75 * (17407 - 14367) = 4788 \text{ NmL} \quad (28)$$

O volume de metano pode ainda ser estimado baseando-se no CQO consumido no processo [26]:

$$V_{CH4} = 0,351 * \left[(S_0 - S) * Q \left(\frac{1\text{kg}}{1000\text{g}} \right) - 1,42 P_x \right] \quad (29)$$

sendo V CH₄ o volume de metano produzido em condições normais, (Nm³); Q, o caudal (m³/dia); S₀ a CQO inicial, S a CQO final; P_x a biomassa celular produzida por dia (kg/d).

A produção microbiana pode ser estimada

$$P_x = \frac{Y * Q * (S_0 - S)}{1 + b(SRT)} \quad (30)$$

Onde SRT tempo de retenção dos sólidos, b é o coeficiente de decaimento e equivale a 0,02 d⁻¹. Y é o coeficiente de crescimento e corresponde a 0,08 kg SV /kg CQO.