



Produção de biogás

por codigestão anaeróbia e sua valorização

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Paulo Manuel Simão da Ponte Domingues

Leiria, novembro de 2020



Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Produção de biogás por codigestão anaeróbia e sua valorização

Paulo Manuel Simão da Ponte Domingues

Dissertação realizada sob a orientação da Professora Doutora Helena Manuela Pala Dias de Sousa e do Professor Doutor Nelson Simões Oliveira

Leiria, novembro de 2020

Originalidade e direitos de autor

O presente trabalho é original, elaborado unicamente para este fim, tendo sido devidamente citados todos os autores cujos estudos e publicações contribuíram para o elaborar.

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição de que seja mencionado o autor e feita referência ao ciclo de estudos no âmbito do qual o mesmo foi realizado, a saber, Curso de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente, no ano letivo 2019/2020, da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria, Portugal, e, bem assim, à data das provas públicas que visaram a avaliação deste trabalho.

Pensamento

“Se queremos que tudo continue como está, é preciso que tudo mude.”

Giuseppe Tomaso di Lampedusa

Agradecimentos

A realização deste trabalho foi para mim um verdadeiro desafio. A recolha dos substratos na exploração suinícola, a construção do digestor anaeróbio e a realização do último ensaio em situação de confinamento determinado pela pandemia da COVID-19, foram sem dúvida os principais momentos deste desafio. É certo que não seria possível sem a ajuda de algumas pessoas, às quais quero expressar os meus sinceros agradecimentos.

À minha orientadora, Professora Doutora Helena Manuela Pala Dias de Sousa, e ao meu coorientador, Professor Doutor Nelson Simões Oliveira, agradeço a disponibilidade, a orientação científica e todo o apoio prestado. Os orientadores desta dissertação, são membros integrados do Laboratório Associado LSRE-LCM financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC): Financiamento Base UIDB/50020/2020.

Ao Doutor Simão Marçal, responsável da empresa VSO – Valorização de subprodutos orgânicos, Lda, o meu profundo agradecimento pelo apoio prestado na recolha de amostras e pela disponibilização dos dados relativos aos substratos. O meu agradecimento à empresa Suínidinis, Lda, que me recebeu na sua exploração e permitiu a recolha de amostras. Na realização do último ensaio, o meu sincero agradecimento ao Sr. Manuel Simões Domingues e ao meu pai pela dedicação e contributo inestimável na construção do digestor anaeróbio. Também o agradecimento ao Instituto Politécnico de Leiria e à empresa Tagusgás, S.A. (Grupo Galp Gás Natural Distribuição, S.A.) pela cedência dos equipamentos necessários.

Por fim, agradeço à minha família pela paciência e compreensão nas minhas ausências e pelo apoio incondicional em todos os momentos.

A todos, muito obrigado!



Resumo

A produção de biogás através de um processo anaeróbio pode configurar um método sustentável de gestão e valorização de resíduos de suinicultura, como o chorume e o hidrolisado de suíno. Neste contexto, o objetivo deste estudo consistiu em investigar a viabilidade da codigestão anaeróbia destes resíduos, pois constituem substratos potencialmente muito atraentes para a produção de biogás.

Os resultados dos ensaios preliminares determinaram que o maior volume de biogás acumulado foi obtido através da codigestão anaeróbia com a proporção de 90,9 % chorume : 9,1 % hidrolisado (v/v), constituindo a composição estudada no seguimento do trabalho. Nos ensaios que avaliaram o efeito da esterilização dos substratos na produção de biogás, concluiu-se que o procedimento não constitui um pré-tratamento térmico efetivo. A eficiência da codigestão anaeróbia foi avaliada num ensaio a maior escala, onde se obtiveram remoções máximas de 35 % e 20 % de sólidos voláteis e sólidos totais, respetivamente. A carga orgânica aplicada no ensaio, em termos de sólidos voláteis, foi de 26 g/L. As concentrações de azoto amoniacal foram superiores aos valores referidos na literatura, tendo resultado um valor inicial e final de 5600 mg_N/L e de 5000 mg_N/L, respetivamente. Em relação aos ácidos orgânicos voláteis, ocorreu uma significativa diminuição da concentração do ácido acético, enquanto que a acumulação de ácido propiónico (3720 mg/L para 5140 mg/L) demonstrou uma inibição ao nível da degradação do propionato. O pH apresentou um valor médio de $8,11 \pm 0,13$, valor considerado elevado e que terá promovido a libertação de amónia livre. O rendimento de produção, em termos de sólidos voláteis, foi de 607 L_{Biogás}/kg e 431 L_{Metano}/kg, sendo a concentração média de metano de $72,79 \pm 0,08$ % (v/v).

Em suma, estes resultados indicam que a codigestão anaeróbia dos dois substratos permite uma produção de biogás e metano superior aos valores referidos na bibliografia para a monodigestão de chorume de suíno. Contudo, o processo anaeróbio revelou-se pouco eficiente devido ao efeito inibitório da acumulação de amónia e dos ácidos orgânicos voláteis. Sugerem-se assim medidas de melhoria, como por exemplo, a introdução de um terceiro substrato como fonte adicional de carbono que permita evitar os efeitos inibitórios, aumentando o rendimento de produção de biogás.

Palavras-chave: Biogás, codigestão anaeróbia, chorume de suíno, hidrolisado de suíno.



Abstract

The production of biogas through an anaerobic process can configure a sustainable method of management and recovery of swine waste, such as swine slurry and hydrolyzate. In this context, the aim of this study was to investigate the viability of anaerobic codigestion of these residues, as they are potentially very attractive substrates to produce biogas.

The results of the preliminary tests determined that the largest volume of accumulated biogas was obtained through anaerobic codigestion with a proportion of 90,9 % swine slurry : 9,1 % swine hydrolyzate (v/v), constituting the composition studied in the follow of this work. In the tests that evaluated the effect of sterilization of substrates on biogas production, it was concluded that the procedure does not constitute an effective thermal pretreatment. The efficiency of anaerobic codigestion was evaluated in a larger scale trial, where maximum removals of 35 % and 20 % of volatile solids and total solids were obtained, respectively. The organic load applied in the test, in terms of volatile solids, was 26 g/L. The concentrations of ammoniacal nitrogen were higher than the values reported in the literature, resulting in an initial and final value of 5600 mg_N/L and 5000 mg_N/L, respectively. Regarding volatile organic acids, there was a significant decrease in the concentration of acetic acid, while the accumulation of propionic acid (3720 mg/L to 5140 mg/L) demonstrated an inhibition in the level of propionate degradation. The pH showed an average value of $8,11 \pm 0,13$, a value considered high and which will have promoted the release of free ammonia. The production yield, in terms of volatile solids, was 607 L_{Biogas}/kg and 431 L_{Methane}/kg, with an average methane concentration of $72,79 \pm 0,08$ % (v/v).

In summary, these results indicate that the anaerobic codigestion of the two substrates allowed a production of biogas and methane higher than the values mentioned in the bibliography for the monodigestion of swine slurry. However, the anaerobic process proved to be inefficient due to the inhibitory effects of the accumulation of ammonia and volatile organic acids. Therefore, improvement measures are suggested, such as the introduction of a third substrate as an additional source of carbon which allows to avoid the inhibitory effects, increasing the biogas production yield.

Keywords: Biogas, anaerobic codigestion, swine slurry, swine hydrolyzate.

Lista de siglas e acrónimos

AOCL	Ácidos Orgânicos de Cadeia Longa
AOV	Ácidos Orgânicos Voláteis
CBO ₅	Carência Bioquímica de Oxigênio
CQO	Carência Química de Oxigênio
CHP	<i>Combinated Heat and Power</i>
ChS	Chorume de Suíno
coDA	coDigestão Anaeróbia
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>
DA	Digestão Anaeróbia
ETAR	Estação de Tratamento de Água Residual
FORSU	Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos
GEE	Gases de Efeito de Estufa
GN	Gás Natural
GNC	Gás Natural Comprimido
GNL	Gás Natural Liquefeito
GNV	Gás Natural Veicular
HdS	Hidrolisado de Suíno
PNEC	Plano Nacional Energia Clima
Mtep	Milhões de Toneladas Equivalentes de Petróleo
PNGR	Plano Nacional de Gestão de Resíduos
RGGR	Regime Geral de Gestão de Resíduos
RNC	Roteiro para a Neutralidade Carbónica
SF	Sólidos Fixos
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
SPOA	Subprodutos de Origem Animal
TRS	Tempo de Retenção de Sólidos
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UE	União Europeia

Lista de figuras

Figura 1 - Evolução da produção de biogás na Europa.....	4
Figura 2 - Número de instalações de biogás	6
Figura 3 - Efetivo de suínos em Portugal	7
Figura 4 - Efetivo de explorações de suínos em Portugal	7
Figura 5 - Sistema de tamisação e lagunagem numa exploração de suínos	8
Figura 6 - Depósitos de hidrólise numa exploração de suínos	10
Figura 7 - Trajetórias estimadas de energia renovável no consumo final de energia no setor do aquecimento e arrefecimento	17
Figura 8 - Etapas do processo de DA	21
Figura 9 - Efeito da temperatura na taxa de digestão anaeróbia	24
Figura 10 - Efeito do pH e da temperatura no equilíbrio entre a amónia e o ião amónio ..	27
Figura 11 - Classificação dos pré-tratamentos utilizados na DA.....	40
Figura 12 - Produção de biogás depois do pré-tratamento térmico	44
Figura 13 - Classificação de digestores anaeróbios	45
Figura 14 - Digestor tradicional chinês	48
Figura 15 - Digestor rural indiano.....	48
Figura 16 - Digestor anaeróbio “ <i>pulsed</i> ”	49
Figura 17 - Digestor anaeróbio <i>CSTR</i>	50
Figura 18 - Digestor anaeróbio Fluxo Pistão	51
Figura 19 - Configuração de dois estágios do tipo <i>CSTR</i>	51
Figura 20 - Digestor anaeróbio de contacto	52

Figura 21 - (a) Filtro anaeróbio; (b) Digestor anaeróbio <i>UASB</i>	53
Figura 22 - Potenciais aplicações para o biogás.....	55
Figura 23 - Principais tecnologias para tratamento e purificação de biogás.....	59
Figura 24 - Esquema do processo de purificação por adsorção	64
Figura 25 - Esquema do processo de purificação por absorção	65
Figura 26 - Esquema do processo de separação por membrana	66
Figura 27 - Temperaturas de ebulição do CH ₄ e CO ₂ em função da pressão	68
Figura 28 - Recolha de amostra de hidrolisado e chorume de suíno	70
Figura 29 - Equipamento utilizado na caracterização da fração gasosa	71
Figura 30 - Ensaio laboratoriais com utilização de seringas de 100 ml	73
Figura 31 - Esterilização de amostra de substrato em autoclave.....	75
Figura 32 - Fases de construção do digestor anaeróbio	76
Figura 33 - Ensaio laboratorial com sistema de produção e medição de biogás.....	79
Figura 34 - Efeito da proporção ChS : HdS na produção de biogás (volume de alimentação = 22 ml)	83
Figura 35 - Efeito da proporção ChS : HdS na produção de biogás (volume de alimentação = 11 ml)	84
Figura 36 - Efeito da esterilização/pré-tratamento térmico na produção de biogás.....	86
Figura 37 – Relação da produção diária de biogás com o pH durante a coDA	96
Figura 38 - Produção acumulada de biogás / metano durante a coDA	99

Lista de tabelas

Tabela 1 - Objetivos gerais e específicos do presente trabalho	3
Tabela 2 - Legislação aplicável aos SPOA	14
Tabela 3 - Principais grupos de bactérias metanogénicas	23
Tabela 4 - Níveis de estabilidade da DA em função da concentração de AOV	26
Tabela 5 - Valores limites para a concentração de metais pesados	28
Tabela 6 - Comparação C / N de vários substratos	29
Tabela 7 - Exemplo de agrupamento de substratos por composição bioquímica	34
Tabela 8 - Composição química do Biogás	35
Tabela 9 - Comparação de rendimentos de biogás na coDA de vários substratos	37
Tabela 10 - Comparação dos vários digestores	47
Tabela 11 - Principais impurezas no biogás e seus efeitos	54
Tabela 12 - Comparação da capacidade calorífica entre combustíveis	57
Tabela 13 - Diretrizes para tratamento e purificação do biogás	58
Tabela 14 - Vantagens e desvantagens dos principais processos utilizados na remoção de água do biogás	60
Tabela 15 - Vantagens e desvantagens dos processos biológicos utilizados na remoção de H ₂ S do biogás	62
Tabela 16 - Vantagens e desvantagens dos processos físico-químicos utilizados na remoção de H ₂ S do biogás	63
Tabela 17 - Vantagens e desvantagens dos processos de purificação de biogás	67
Tabela 18 - Ensaio realizados durante o procedimento experimental	72
Tabela 19 – Caracterização dos substratos estudados nos ensaios preliminares	85

Tabela 20 – Análise elementar das amostras de substrato e digerido	88
Tabela 21 – Carga orgânica, expressa em SV, aplicada ao digestor.....	89
Tabela 22 - Caracterização das amostras de substrato e de digerido (SV, SF e ST).....	90
Tabela 23 - Caracterização das amostras de substrato e digerido (CQO e CBO ₅).....	91
Tabela 24 - Caracterização das amostras de substrato e digerido (N-Kjeldahl e N-NH ₄). 92	
Tabela 25 – Concentração de AOV nas amostras de substrato e digerido	93
Tabela 26 – Valores de potencial redox e pH medidos durante a coDA	95
Tabela 27 – Concentrações de CH ₄ e CO ₂ medidas durante a coDA	98

Índice

Originalidade e direitos de autor.....	ii
Pensamento.....	iii
Agradecimentos.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Lista de siglas e acrónimos.....	viii
Lista de figuras.....	ix
Lista de tabelas.....	xi
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos e carácter inovador do trabalho.....	2
1.2. Organização do trabalho.....	3
2. Produção de biogás e sua contextualização no sector suinícola.....	4
2.1. A produção de biogás.....	4
2.2. A suinicultura - uma oportunidade para a produção de biogás.....	6
2.2.1. Chorume de suinicultura.....	8
2.2.2. Hidrolisado de suíno.....	9
3. Enquadramento legislativo.....	12
3.1. Gestão de resíduos.....	12
3.2. Roteiro para a Neutralidade Carbónica 2050.....	17
4. Digestão anaeróbia na produção de biogás.....	20
4.1. Processo microbiológico e bioquímico.....	20
4.1.1. Hidrólise.....	22
4.1.2. Acidogénese.....	22
4.1.3. Acetogénese.....	22
4.1.4. Metanogénese.....	23
4.2. Fatores condicionantes do processo.....	23
4.2.1. Temperatura.....	24

4.2.2.	pH.....	25
4.2.3.	Alcalinidade.....	25
4.2.4.	Ácidos orgânicos voláteis.....	25
4.2.5.	Ácidos orgânicos de cadeia longa.....	26
4.2.6.	Concentração de amônia.....	26
4.2.7.	Concentração de metais pesados.....	27
4.2.8.	Detergentes e Antibióticos.....	28
4.2.9.	Nutrientes e razão C / N.....	28
4.2.10.	Carga orgânica.....	30
4.2.11.	Tempo de Retenção.....	31
4.2.12.	Agitação.....	32
4.2.13.	Sólidos totais, humidade e tamanho das partículas.....	32
4.3.	Indicadores do processo.....	32
4.3.1.	Potencial redox.....	33
4.3.2.	Testes <i>BMP</i>	33
4.3.3.	Modelos matemáticos.....	33
4.4.	Substratos e produtos do processo.....	34
4.5.	A codigestão anaeróbia.....	36
4.6.	Pré-tratamento dos substratos orgânicos.....	39
4.6.1.	Pré-tratamentos físicos.....	40
4.6.2.	Pré-tratamentos térmicos.....	41
4.6.3.	Pré-tratamentos químicos.....	41
4.6.4.	Pré-tratamentos biológicos.....	42
4.6.5.	Pré-tratamentos combinados.....	43
4.6.6.	Pré-tratamentos em substratos de suinicultura.....	44
4.7.	Digestores Anaeróbios.....	45
4.8.	Valorização energética do biogás.....	54
4.8.1.	Características e aplicação do biogás.....	54
4.8.2.	Tecnologias de tratamento e purificação.....	58
5.	Materiais e métodos.....	70
5.1.	Origem dos substratos utilizados.....	70
5.2.	Caraterização das amostras.....	71

5.3.	Ensaiois laboratoriais.....	72
5.3.1.	Determinação do potencial de produção de biogás.....	73
5.3.2.	Efeito do pré-tratamento térmico.....	74
5.3.3.	Determinação da eficiência da coDA.....	76
6.	Análise e discussão de resultados.....	83
6.1.	Determinação do potencial de produção de biogás.....	83
6.2.	Efeito do pré-tratamento térmico.....	86
6.3.	Determinação da eficiência da coDA.....	87
6.3.1.	Análise elementar.....	88
6.3.2.	Carga orgânica aplicada ao digestor.....	89
6.3.3.	Eficiência de remoção de SV e ST.....	90
6.3.4.	Eficiência de remoção de CQO e CBO ₅	91
6.3.5.	Azoto-Kjeldahl e amoniacal.....	92
6.3.6.	Ácidos orgânicos voláteis.....	93
6.3.7.	Análise dos parâmetros de controlo e produção de biogás.....	94
6.3.8.	Rendimentos de produção de biogás e metano.....	99
7.	Conclusões e propostas futuras.....	101
	Referências bibliográficas.....	104
	Anexos.....	110
	Anexo A-1.....	111
	Anexo A-2.....	112
	Anexo B-1.....	113
	Anexo B-2.....	114
	Anexo C-1.....	115
	Anexo C-2.....	116



1. Introdução

Os problemas relacionados com a poluição ambiental e a segurança energética estabelecem-se como grandes desafios que a humanidade enfrenta atualmente, derivados de uma procura crescente de energia e consequente elevada exploração de combustíveis fósseis. As energias alternativas são assim fortemente impulsionadas pela necessidade de redução das emissões de gases de efeito de estufa (GEE) para atmosfera, que estão na base do aquecimento global e das alterações climáticas. Do mesmo modo, a volatilidade nos preços da energia tem exercido forte pressão na procura por fontes de energia renovável, que sejam simultaneamente amigas do ambiente e economicamente favoráveis (Siddique & Wahid, 2018).

Outro desafio prioritário, decorrente principalmente do aumento global da população e da industrialização, é uma gestão mais eficaz de resíduos. Considerando os resíduos um recurso e uma oportunidade económica, é necessário desenvolver abordagens inovadoras para a reciclagem eficaz de resíduos orgânicos. Neste contexto, a produção de bioenergia a partir de resíduos orgânicos pode compensar a procura de combustíveis fósseis e também reduzir a deposição em aterro. Esta bioenergia deverá desempenhar um papel importante para atingir os objetivos pretendidos pela política energética da União Europeia (UE), através, por exemplo, da produção de biogás por digestão anaeróbia (DA) (Strzalka, Schneider & Eicker, 2017).

A DA é um método bioquímico complexo onde decorre a degradação da matéria orgânica na ausência de oxigénio, resultando na produção de biogás. O processo tem tido lugar nas sociedades modernas, principalmente para estabilizar lamas em estações de tratamento de águas residuais (ETAR), e no tratamento de chorumes animais para produção de energia (Ferreira L. J., 2014). Permite uma gestão de resíduos otimizada, sendo atualmente uma das tecnologias mais utilizadas e implementadas a nível mundial na gestão de biomassa e resíduos, pois além de produzir biogás, resulta ainda um efluente rico em nutrientes (Samun *et al.*, 2017). Quando se verifica a coexistência de resíduos orgânicos diferentes no mesmo local geográfico, a DA permite uma gestão integrada. Trata-se então de um processo de degradação simultânea de dois ou mais substratos, a codigestão anaeróbia (coDA), que além de ser um método eficiente para a produção de biogás, poderá desempenhar um papel dinâmico na procura pela produção de energia renovável (Siddique & Wahid, 2018). Através de purificação, este biogás pode apresentar

uma constituição superior a 97 % (v/v) de metano, designado biometano (Hakawati *et al.*, 2017).

A crescente procura por alimentos, nomeadamente carne e produtos lácteos, intensificou a produção pecuária das últimas décadas. Consequentemente, a gestão de grandes quantidades de efluentes origina sérios problemas ambientais, sociais e económicos. Um dos setores pecuários mais relevantes é a produção de suínos. A suinicultura é uma das principais fontes de produção de odores e agentes patogénicos, emissões de GEE e contaminação das águas subterrâneas (Kafle & Kim, 2012). Os seus efluentes têm uma elevada carga orgânica e um excesso de nutrientes, maioritariamente macronutrientes principais como o Azoto (N), o Fósforo (P), e ainda alguns micronutrientes como o Zinco (Zn) e o Cobre (Cu). Desta forma, a valorização e gestão eficiente de fluxos de resíduos orgânicos nas explorações de suinicultura assumem cada vez maior relevo (Ferreira J., 2017). A presença de antibióticos neste tipo de efluentes, constitui uma fonte emergente de poluição, tendo também efeitos inibitórios na DA (Drosg, 2013). Os resíduos produzidos são essencialmente chorume e estrume, cadáveres de suínos, fetos e restos de tecidos animais (Síntese SPOA, 2018). De acordo com o Regulamento (CE) n.º 1069/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de outubro, estes resíduos são classificados como Subprodutos de Origem Animal (SPOA) da categoria 2, podendo ser utilizados como substratos em unidades de DA ou compostagem. Neste caso, conforme referido no âmbito do Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho, estes subprodutos não são alvo das exclusões previstas no mesmo, tratando-se, portanto também de resíduos. A matéria orgânica existente nestes resíduos pode assim ser convertida em biogás, através de DA, permitindo simultaneamente uma gestão eficaz dos efluentes (Kafle & Kim, 2012).

1.1. Objetivos e carácter inovador do trabalho

O presente trabalho surge neste âmbito, tendo como principal objetivo estudar o desempenho e eficácia do processo de coDA aplicada a fluxos residuais de explorações de suinicultura, nomeadamente chorume de suíno (ChS) e hidrolisado de suíno (HdS), como substrato e cosubstrato, respetivamente, para produção de biogás. Para o efeito, desenvolveu-se um estudo laboratorial em regime mesófilo (35 °C), com ensaios em descontínuo. O estudo realizado pretendeu ainda dar resposta aos objetivos específicos dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Objetivos gerais e específicos do presente trabalho.

Objetivos	Descrição
Geral	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Avaliar a produção de biogás através de coDA de ChS e HdS.
Específicos	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Avaliar o potencial de HdS como cosubstrato para produção de biogás; ➤ Estudar o efeito da esterilização dos substratos como pré-tratamento térmico; ➤ Estudar a eficiência da coDa de ChS e HdS.

O estudo do HdS para a produção de biogás, utilizado como cosubstrato juntamente com ChS de explorações de suínos, num processo de coDA, constitui uma novidade em estudos deste género. A utilização de ChS como substrato da DA para produção de biogás já se encontra amplamente estudada, enquanto que a informação experimental sobre a utilização de HdS é inexistente. O carácter inovador deste trabalho centra-se assim no desenvolvimento experimental da produção de biogás através da coDA de ChS com o referido HdS, visando a sua aplicação na própria exploração suinícola. O HdS será apenas estudado como cosubstrato, uma vez que a sua disponibilidade numa exploração é bastante inferior aos volumes de ChS gerados. Não foi identificada nenhuma unidade de produção de biogás que utilize HdS.

1.2. Organização do trabalho

Este trabalho encontra-se organizado em sete capítulos. No primeiro capítulo é apresentado o âmbito e definidos os objetivos do trabalho. No segundo capítulo é efetuado um enquadramento sobre a produção de biogás e a sua contextualização no sector suinícola. O terceiro capítulo refere os principais instrumentos legislativos aplicáveis à gestão de resíduos e aos SPOA. No quarto capítulo apontam-se de forma resumida alguns dos aspetos relevantes do processo de DA, abordando o estado da arte relativamente ao processo de produção de biogás através de coDA, bem como o destino do biogás e métodos utilizados na sua purificação. No quinto capítulo são apresentados os materiais e métodos. Em particular, é identificado o local de recolha das amostras e definida a estratégia para a realização dos ensaios laboratoriais. No sexto capítulo são analisados os resultados obtidos durante o procedimento experimental. Por fim, no capítulo sete são mencionadas as principais conclusões do trabalho e propostas para trabalho futuro.

2. Produção de biogás e sua contextualização no sector suinícola

2.1. A produção de biogás

Atualmente, a produção de biogás permanece muito reduzida. As projeções apontam que a utilização de biogás no mundo duplicará nos próximos anos, desempenhando um papel importante no mercado em desenvolvimento de energia renovável. Na Europa, a produção de biogás tem vindo a aumentar rapidamente, passando de um valor estimado em 6 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) em 2007, para um valor atual a rondar 25 Mtep. De acordo com a Figura 1, prevê-se que a produção de biogás seja de 40 Mtep em 2030 (Khan *et al.*, 2017).

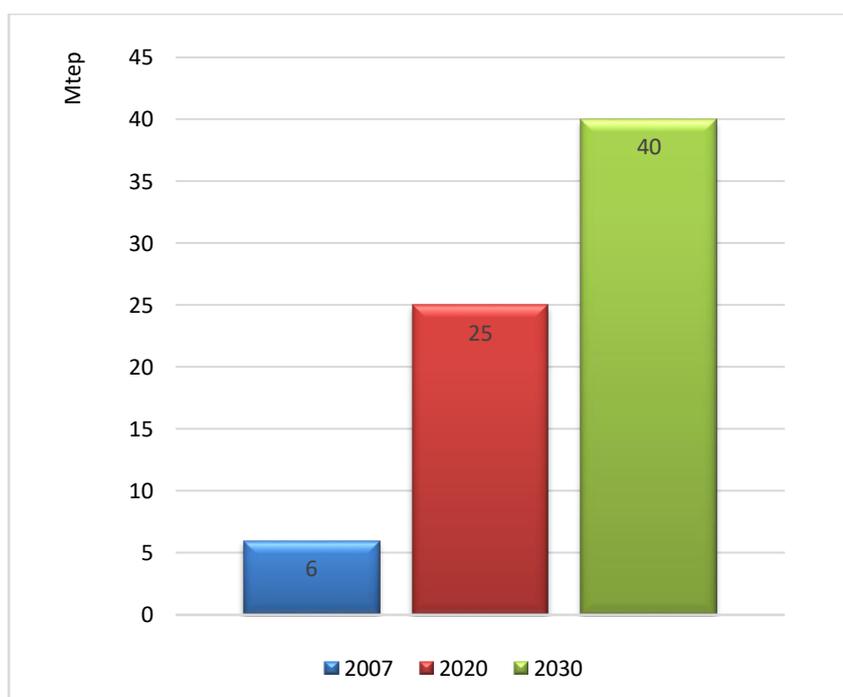


Figura 1 - Evolução da produção de biogás na Europa. Adaptado (Khan *et al.*, 2017).

Nos cenários de longo prazo da UE para 2050, atendendo ao objetivo de alcançar a neutralidade carbónica e manter o aquecimento global abaixo de 1,5 °C, a produção de biogás, biometano e hidrogénio "verde" terá de aumentar para valores entre 200 e 250 Mtep. Com este cenário, onde o futuro do gás terá de ser "verde", o aumento da produção de biogás através de DA levanta questões ambientais e de sustentabilidade. As terras

disponíveis para produzir mais biogás a partir da agricultura são limitadas, estando as políticas europeias direcionadas no sentido de dar preferência à DA de resíduos que não competem com as terras agrícolas usadas para a produção de alimentos. Prevê-se assim uma produção descentralizada, enraizada na economia local, incentivando a criação de empregos locais e ajudando as regiões a reduzir significativamente as emissões de dióxido de carbono (CO₂) de origem fóssil e a poluição do ar, através de uma abordagem de economia circular, mediante a valorização local de resíduos agropecuários e agroindustriais. Outro aspeto que concorre para a viabilidade desta economia circular, está no potencial do digerido produzido durante a DA, para utilização como corretor orgânico do solo. De qualquer modo, este modelo precisa ter em conta a dimensão da infraestrutura, que não pode ser demasiado pequena devido a fatores de viabilidade económica, e que por outro lado, ao ser muito grande pode apresentar uma ameaça do ponto de vista de sustentabilidade (Simon, 2020).

A perspetiva crescente da injeção de gases renováveis nas redes de gás natural (GN) nacionais, pressupõe que as instalações de produção de biogás devam estar localizadas nas proximidades desta infraestrutura, ou equipadas com postos de abastecimento de veículos no local. Existe, portanto, uma viabilidade enorme para o gás “verde” na Europa, quer para consumo local, quer para injeção direta na rede de GN. O gás “verde”, além do biometano, também pode ter a forma de hidrogénio, onde a eletrólise é acoplada a uma unidade de geração de eletricidade totalmente renovável (Turmes, 2018). Atualmente, na Dinamarca a rede de GN contabiliza uma cota de 10% de biometano injetado. A França estabeleceu recentemente o mesmo objetivo, propondo-se a injetar 10 % de biometano na rede de GN do país até 2030, atingindo os 100 % até 2050. A Alemanha tem a maior produção de biogás, com 10971 instalações de biogás em 2017, que juntamente com o Reino Unido, França e Itália constituem os principais mercados de biogás da Europa, conforme apresentado na Figura 2. Em Portugal, a produção de biogás tem uma expressão muito reduzida quando comparada com o contexto Europeu. De acordo com a Figura 2, no ano de 2017 contabilizava 64 unidades produtoras de biogás, na maioria em aterros sanitários e ETAR, sendo o biogás utilizado na própria instalação, para produção de energia elétrica e térmica (European Biogas Association, 2018). No ano de 2019, com uma potência instalada de 93 MW, a produção de energia elétrica em Portugal através de biogás foi de 244 GWh, representando 0,8 % do total de produção anual de energia elétrica renovável (Direção-Geral de Energia e Geologia, 2020).

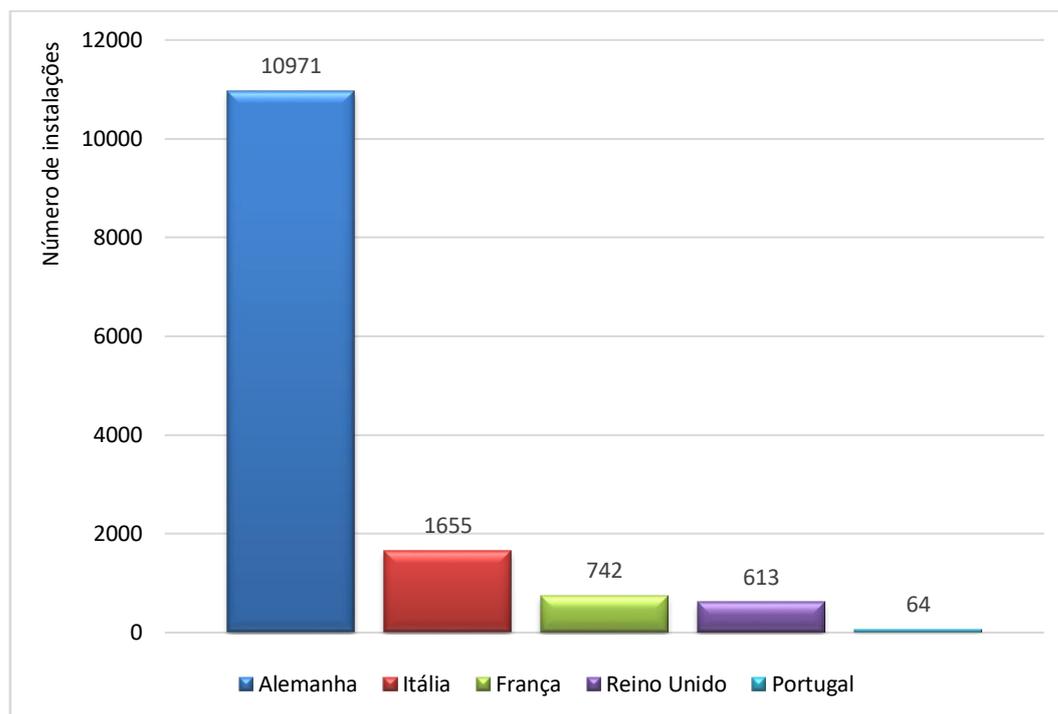


Figura 2 - Número de instalações de biogás. Adaptado (European Biogas Association, 2018).

Segundo a associação ibérica GASNAM, atualmente, o uso de biometano como combustível em veículos é já uma realidade em muitos países europeus, representando uma média de 17 % de todo o gás usado como combustível de transporte de pessoas e mercadorias. Esta associação realça ainda o potencial de descarbonização desta tecnologia, apontando que a utilização deste combustível em veículos a GN permitirá reduzir 15 milhões de toneladas de CO₂ em 2030. A nível mundial, estima-se que a utilização de biometano, como combustível veicular, passe de uma cota atual de 2 % para 27 % em 2050. (Khan *et al.*, 2017). A utilização de biometano nas próximas décadas é fortemente apontada a aplicações onde a eletrificação não é possível a curto prazo, como a indústria pesada, o transporte de longa distância e a aviação (Simon, 2019).

2.2. A suinicultura - uma oportunidade para a produção de biogás

Em 2019, existiam aproximadamente 148000000 suínos nos países da UE (Eurostat, 2020). Em Portugal, o sector da produção de suínos assume grande importância, com um registo de 2114820 animais e 4058 explorações suinícolas, no ano de 2019. De acordo com as Figuras 3 e 4, a Direção-Geral de Alimentação e Veterinária reporta que a

zona de Lisboa e Vale do Tejo reúne o maior número de suínos, e a zona centro concentra o maior número de explorações suinícolas, respetivamente.

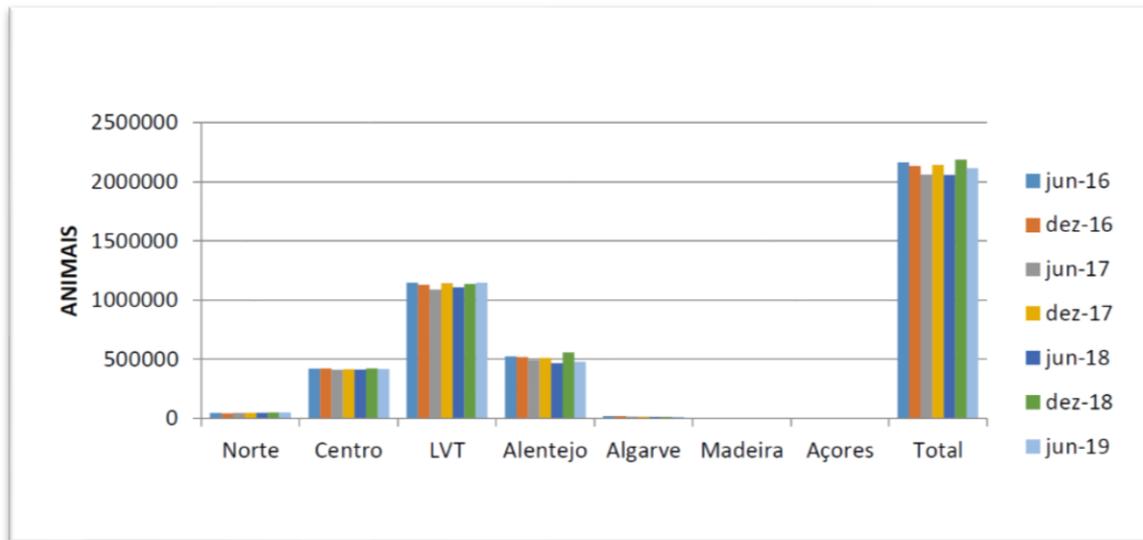


Figura 3 - Efeito de suínos em Portugal (Direção-Geral de Alimentação e Veterinária, 2020).

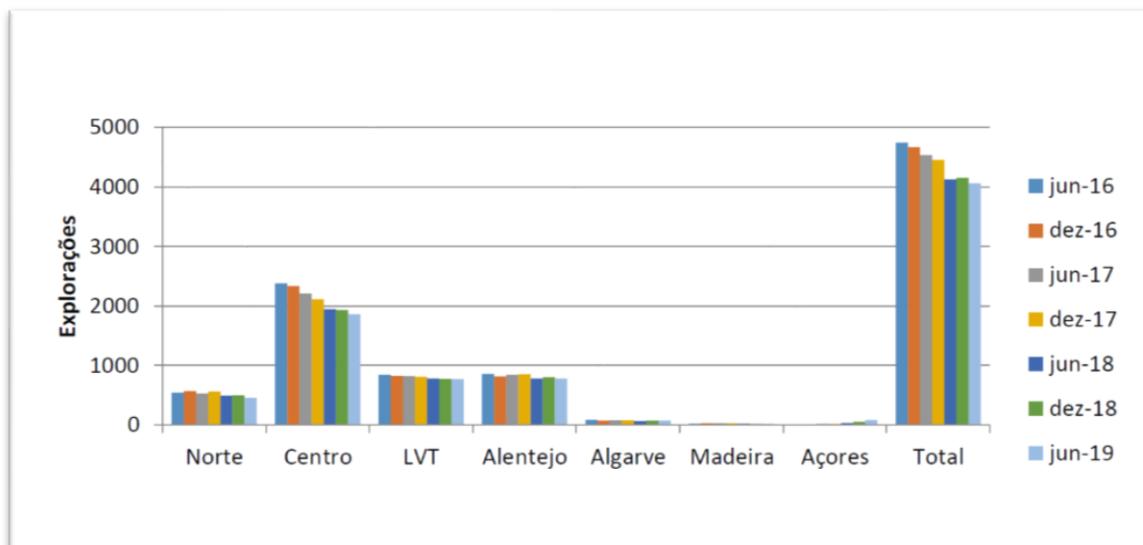


Figura 4 - Efeito de explorações de suínos em Portugal (Direção-Geral de Alimentação e Veterinária, 2020).

Consequentemente, a gestão de grandes quantidades de efluentes produzidos neste sector é preocupante, estando na origem de sérios problemas ambientais, sociais e económicos. Os principais resíduos produzidos são chorume, estrume, cadáveres de suínos, fetos e restos de tecidos animais resultantes dos partos (Síntese SPOA, 2018). Através de DA, a matéria orgânica presente nestes resíduos pode ser convertida em

biogás, permitindo simultaneamente uma gestão ambiental adequada e uma oportunidade do ponto de vista económico (Kafle & Kim, 2012).

2.2.1. Chorume de suinicultura

O ChS tem origem nos excrementos retirados do interior das explorações, sendo uma mistura líquida de fezes e urina de suínos, contendo também as águas de lavagem das instalações. Conforme mostra a Figura 5, normalmente o ChS é encaminhado para um processo de tamisação, seguindo posteriormente para um sistema de tratamento biológico por lagunagem. A tamisação consiste na extração de cerca de 30 % dos sólidos do efluente bruto. Além de permitir retirar matéria inorgânica do ChS, esta separação de sólidos resulta numa fração líquida que contém cerca de 80 % dos nutrientes do chorume inicial, podendo ser valorizada como fertilizante. Contém uma ampla gama de microrganismos, e elevados teores de N e P, sendo que uma utilização descontrolada como fertilizante pode representar uma ameaça para o meio ambiente, com poluição da água e do solo (Grudziński, Pietruszka & Sawicki, 2015). Apresenta um teor entre 1 e 6 % de matéria seca, permitindo que esta fração seja facilmente bombeada e submetida a tratamento. A lagunagem é um processo natural utilizado em locais onde o espaço para o tratamento não é um fator limitante, permitindo a estabilização do ChS. Trata-se de um processo simples, com custos de construção e manutenção reduzidos. No que diz respeito à fração sólida resultante, e de acordo com a matéria orgânica presente, pode ser utilizada para fins de correção de solo (Ferreira J. , 2017).



Figura 5 - Sistema de tamisação e lagunagem numa exploração de suínos.

O uso de ChS como substrato num processo de coDA controlado pode apresentar-se como um modo eficaz de gestão deste efluente. Do ponto de vista ambiental, a DA deste efluente, em detrimento do processo de lagunagem, evita a emissão descontrolada de metano (CH₄) proveniente da degradação natural do ChS, assim como limita a emissão de odores. No entanto, o seu elevado teor de N pode causar problemas nos digestores e inibição da produção de biogás. De outra perspetiva, a sua utilização pode ser vantajosa como agente tampão, evitando a descida no valor do pH, consequência da acidificação excessiva que pode ocorrer na digestão de alguns tipos de substratos (Tian *et al.*, 2015). Ferreira L. J. (2014) refere como adequado um valor de 5 dm³/animal.dia, a ter em consideração para estimar a produção de ChS em Portugal. Considerando esse valor para o número de suínos existentes em Portugal em 2019, pode estimar-se uma disponibilidade anual desta matéria de aproximadamente 3900000 m³.

2.2.2. Hidrolisado de suíno

O HdS tem origem nas explorações de suinicultura, a partir de fetos, oócitos, embriões, sémen, sangue, placentas e cadáveres de suínos que morrem devido a causas naturais, não sendo por isso adequados ao consumo humano (Síntese SPOA, 2018). A legislação da UE proíbe os suinicultores de enterrar animais mortos na exploração, surgindo assim alternativas sustentáveis. Com a implementação de um plano de eliminação de cadáveres através de hidrólise, conforme disposto nos instrumentos legislativos que definem as regras sanitárias relativas aos SPOA, não é necessário recorrer a transportes e gestores autorizados para eliminação de cadáveres. Este procedimento permite assim que a eliminação ocorra na própria exploração, a custos mais reduzidos e com menores riscos sanitários (Kirby *et al.*, 2018). De entre as fases do processo produtivo de uma suinicultura, a recria é de extrema importância podendo ocorrer elevados índices de mortalidade devido a fatores como temperatura, stress pós desmame, entre outros. A taxa de mortalidade média anual de suínos nas explorações em Portugal ronda os 3,5 %, resultando numa quantidade substancial de animais mortos anualmente (Parreiras, 2018). No processo de hidrólise, os referidos materiais gerados diariamente na exploração são reencaminhados para os depósitos preparados para o efeito. Estes depósitos são construídos em betão armado, como mostra a Figura 6, e revestidos com telas plásticas. Estão equipados com uma resistência elétrica controlada por uma sonda de temperatura que garante a monitorização e controlo térmico do conteúdo do depósito.



Figura 6 - Depósitos de hidrólise numa exploração de suínos.

Quanto à sua localização, estes depósitos devem ser de fácil acesso por parte de veículos de transporte de subprodutos e da entidade externa fiscalizadora para controlo e acompanhamento do processo. Antes de iniciar a deposição, o depósito é cheio com 1/4 de água e aquecido a cerca de 40 °C, de modo a promover a decomposição das matérias. Trata-se de uma hidrólise mesófila com um tempo de retenção hidráulico de 180 - 200 dias, em ambiente anaeróbio facultativo. O processo deve ser monitorizado, através da observação da temperatura e presença de água no interior do depósito. Quando se atinge a capacidade máxima do depósito, as entradas são fechadas hermeticamente e seladas, à exceção do tubo de respiração, que se mantém aberto com o filtro de carvão na sua extremidade. Ficará selado no mínimo três meses, e após esse período, o hidrolisado é avaliado devendo apresentar-se na forma líquida, com pequenas partículas inferiores a 3 mm. Entretanto, os subprodutos são introduzidos num segundo depósito, iniciando novo ciclo. Todo o processo é devidamente documentado através de registos de higienização, relatórios de inspeção dos depósitos, registo de quantidades diárias colocadas nos depósitos, entre outros (SAPOR - Sociedade Portuguesa, Lda, 2017).

Um estudo realizado a este subproduto, concluiu que o líquido resultante da hidrólise é muito salino, com abundância de fosfatos, cloretos, sulfatos e catiões como potássio (K), sódio (Na) e cálcio (Ca). Possui elevada carência química de oxigénio,

indicando uma forte presença de matéria orgânica. Por outro lado, não se detetou nenhum metal pesado como cádmio (Cd), crómio (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb) ou mercúrio (Hg), em quantidades que possam causar um risco potencial de contaminação ambiental (Coordinadora de organizaciones de agricultores y ganaderos, 2004). Outro estudo, determinou que do ponto de vista bacteriológico, os germes dos géneros *Salmonella* e *Shigella*, assim como *Escherichia coli*, desaparecem do tanque de hidrólise após duas semanas de início do estudo. A única persistência verificada foi das bactérias do género *Clostridium*, em que se inserem alguns microrganismos patogénicos para humanos e animais. Este género compreende até 83 espécies, sendo que algumas atuam naturalmente na decomposição de cadáveres, especialmente sob condições anaeróbias (Gutiérrez *et al.*, 2005).

O uso de HdS como cosubstrato num processo de coDA controlado pode apresentar-se como um modo eficaz de gestão deste resíduo. A aplicação local do processo permite uma redução de custos relacionada com a recolha do HdS para o exterior da exploração. Assegura assim uma diminuição na movimentação de veículos, produzindo ao mesmo tempo biogás que pode ser usado para gerar calor ou eletricidade na exploração, podendo ainda garantir a estabilização bioquímica do material, a destruição de microrganismos patogénicos e um digerido que pode ser valorizado como corretor orgânico do solo. Ainda do ponto de vista ambiental, a produção e utilização de biogás na própria exploração, poderá possibilitar o aproveitamento do biogás produzido nos depósitos de hidrólise. Nesse caso, a emissão de biogás para a atmosfera através do tubo de respiração, que se mantém aberto com o filtro de carvão na extremidade dos depósitos seria evitada.

A empresa VSO – Valorização de subprodutos orgânicos, Lda, atualmente com o processo de eliminação de cadáveres de suíno através de hidrólise implementado em várias explorações de suinicultura, refere que cada reprodutora origina em média 60 kg de cadáveres por ano e que 1 m³ de HdS contém cerca de 600 kg de cadáveres. Segundo a Federação Portuguesa de Associações de Suinicultores existem em Portugal cerca de 200000 reprodutoras de suíno. Perante estes dados, pode-se estimar um potencial de produção anual desta matéria de aproximadamente 20000 m³.

3. Enquadramento legislativo

O quadro legislativo em Portugal relativo à gestão de resíduos contribui para a preservação dos recursos naturais, uma vez que assenta na melhoria da eficiência da utilização destes, assim como na proteção do ambiente e da saúde humana. Prevê também várias outras medidas, entre elas, a definição de requisitos para que substâncias ou objetos resultantes de um processo produtivo possam ser considerados subprodutos e não resíduos. Estabelece assim critérios para que determinados resíduos deixem de ter o estatuto de resíduo, e também exceções como é o caso das matérias utilizadas no âmbito deste trabalho.

Recentemente, com a aprovação do Roteiro para a Neutralidade Carbónica (RNC) 2050, Portugal reformulou a sua política energética. A adoção sustentada das energias renováveis, em detrimento da utilização de combustíveis fósseis passa por uma transição energética que visa a descarbonização da sociedade. Neste contexto, e enquadrando com o presente trabalho, a valorização de resíduos de suinicultura através da produção de biogás por DA constitui um exemplo de uma solução técnica sustentável com bastante potencial. Pode então desempenhar um papel importante na descarbonização do sector suinícola, energético e em outros sectores da economia.

3.1. Gestão de resíduos

O Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro, que aprova o Regime Geral de Gestão de Resíduos (RGGR), alterado pelo Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho, define:

- Resíduos - “Qualquer substância ou objeto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos.”

- Biorresíduos - “Resíduos biodegradáveis de espaços verdes, nomeadamente os de jardins, parques, campos desportivos, bem como os resíduos biodegradáveis alimentares e de cozinha das habitações, das unidades de fornecimento de refeições e de retalho e os resíduos similares das unidades de transformação de alimentos.”

O Regulamento (UE) n.º 142/2011 da Comissão, de 25 de fevereiro de 2011, que aplica o Regulamento (CE) n.º 1069/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de outubro de 2009, define:

- Unidade de biogás - “Unidade em que os subprodutos animais ou produtos derivados constituem pelo menos parte da matéria que é submetida a degradação biológica em condições anaeróbias.”
- Resíduos da digestão - “Resíduos que resultam da transformação dos subprodutos animais levadas a cabo numa unidade de biogás.”

O Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho é aplicável às operações de gestão de resíduos destinadas a prevenir ou reduzir:

- A produção de resíduos;
- O carácter nocivo dos resíduos;
- Os impactes adversos da produção e gestão de resíduos;
- A diminuição dos impactes associados à utilização dos recursos.

A transposição da Diretiva n.º 2008/98/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de novembro veio estabelecer a obrigação de os Estados-Membros elaborarem planos de gestão de resíduos. Neste alinhamento, constituiu-se um instrumento de planeamento macro da política de resíduos, o Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR) 2014 – 2020, com o objetivo de promover a prevenção e gestão de resíduos considerando o ciclo de vida dos produtos, com foco numa economia cada vez mais circular e maior eficiência na utilização dos recursos naturais.

No Regulamento (CE) n.º 1069/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de outubro, subprodutos animais são definidos como: “corpos inteiros ou partes de animais mortos, produtos de origem animal e outros produtos que provenham de animais que não se destinam ao consumo humano, incluindo oócitos, embriões e sémen.” Estes SPOA não destinados ao consumo humano são provenientes principalmente do abate de animais para consumo humano (matadouros), durante a produção de géneros alimentícios (produtos lácteos e produtos transformados à base de carne) e durante a eliminação de animais que morreram nas instalações pecuárias ou que foram abatidos para controlo de doenças transmissíveis. Este regulamento estabeleceu controlos proporcionais relativamente à recolha, transporte, processamento, utilização e eliminação de todos os SPOA, incluindo

resíduos de origem animal, evitando que estes constituam um risco para a sanidade animal e para a saúde pública.

No sentido de evitar a duplicação de regras, os SPOA foram excluídos do âmbito de aplicação do Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho (RGGR), deixando de ser considerados resíduos, à exceção dos subprodutos animais destinados à incineração, à deposição em aterros ou à utilização numa unidade de biogás ou de compostagem. De seguida apresenta-se na Tabela 2, a legislação específica em vigor aplicável aos estabelecimentos que produzem SPOA, tais como explorações pecuárias, centros de abate/matadouros, unidades de preparação e fabrico de produtos à base de carne, assim como, de unidades de tratamento, eliminação e/ou valorização de SPOA.

Tabela 2 - Legislação aplicável aos SPOA.

Legislação	Sumário
Regulamento (CE) n.º 1069/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de outubro de 2009	Define regras sanitárias relativas a subprodutos animais e produtos derivados não destinados ao consumo humano, bem como a disciplina da obrigação de recolha dos cadáveres de animais que morram nos estabelecimentos em que estão detidos (estabelecimentos pecuários) e revoga o Regulamento (CE) n.º 1774/2002 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 3 de outubro de 2002 (relativo aos subprodutos animais).
Regulamento (UE) n.º 142/2011 da Comissão, de 25 de fevereiro de 2011	Aplica o Regulamento (CE) n.º 1069/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de outubro de 2009 e que aplica a Diretiva 97/78/CE do Conselho no que se refere a certas amostras e certos artigos isentos de controlo veterinário nas fronteiras ao abrigo da referida Diretiva.
Regulamento (UE) n.º 2015/9 da Comissão, de 6 de janeiro	Altera o Regulamento (UE) n.º 142/2011 da Comissão, de 25 de fevereiro de 2011 e prevê que os suinicultores em território nacional podem, entre outros, aplicar um plano de eliminação de cadáveres através de hidrólise com subsequente eliminação.
Decreto-Lei n.º 33/2017, de 23 de março	Adequa e atualiza a legislação nacional ao quadro normativo comunitário em vigor, bem como do respetivo regulamento de execução, Regulamento (UE) n.º 142/2011, da Comissão, de 25 de fevereiro de 2011, tendo já em conta o Regulamento (UE) n.º 2016/429, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 9 de março de 2016 (designado «Lei da Saúde Animal»).

No Regulamento (CE) n.º 1069/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de outubro de 2009, os SPOA são classificados nas seguintes três categorias específicas, que traduzem o nível de risco para a saúde pública e animal:

- Categoria 1 - Os SPOA englobados nesta categoria incluem animais ou partes de animais suspeitos de estarem infetados, ou que tenha sido oficialmente confirmada uma encefalopatia espongiforme transmissível, animais utilizados para fins científicos ou que foram submetidos a tratamento ilegal que possam causar riscos graves de saúde para seres humanos ou outros animais, subprodutos que contenham resíduos de substâncias e contaminantes ambientais que excedam os limites legais permitidos e biorresíduos alimentares importados de outros países;
- Categoria 2 - Os SPOA pertencentes a esta categoria incluem chorume e conteúdo do aparelho digestivo dos animais, subprodutos que contenham resíduos de substâncias autorizadas ou contaminantes ambientais que excedam os níveis legais permitidos, produtos com corpos estranhos não aptos para consumo humano, animais ou parte de animais mortos que não tenham sido abatidos para consumo humano e ainda fetos, oócitos, embriões e sêmen;
- Categoria 3 – Nesta categoria inserem-se as carcaças e partes de animais abatidos em matadouro para consumo humano que por motivos comerciais não se destinem ao consumo humano, carcaças e partes de animais que tenham sido rejeitadas na inspeção veterinária mas que não revelem sinais de doença transmissível a seres humanos ou animais, matérias animais provenientes do fabrico de produtos destinados a consumo humano, produtos de origem animal ou géneros alimentícios que os contenham que não se destinem ao consumo humano por razões comerciais, problemas de fabrico, defeitos de empacotamento ou outros defeitos dos quais não advenha nenhum risco para a saúde humana ou animal, matérias produzidas nos estabelecimentos de venda a retalho e ainda desperdícios de cozinha e de mesa, que não sejam provenientes de “*catering*” fornecido durante os meios de transporte internacional.

O presente regulamento preconiza em que condições os SPOA podem ser utilizados em outros setores, como é o caso das energias renováveis, fertilizantes e corretivos orgânicos do solo, desde que os riscos sanitários sejam minimizados. Assim, prevê que relativamente à eliminação e utilização de matérias das três categorias, estas

possam ser usadas como combustível, transformadas em biogás e ainda compostadas no caso da categoria 2 e 3.

Relativamente à categoria 2, na qual se integram os substratos a estudar no presente trabalho, deve proceder-se antecipadamente a um processamento de esterilização sob pressão. As unidades de biogás que recebam SPOA da categoria 2 e 3 devem estar equipadas com uma unidade de pasteurização/higienização, contudo no caso de transformarem unicamente matérias de categoria 2, provenientes de esterilização sob pressão, a unidade de pasteurização/higienização não é obrigatória.

O método de esterilização sob pressão é o método de processamento normalizado mais frequentemente utilizado em SPOA nas unidades existentes a nível nacional. Consiste na prévia redução das partículas a dimensões que não excedam os 50 mm e no seu aquecimento até atingirem uma temperatura central superior a 133 °C durante pelo menos 20 minutos sem interrupção e a uma pressão não inferior a 3 bar. O processamento pode ser efetuado em descontínuo ou contínuo. A legislação especifica ainda as normas a que os resíduos da digestão, resultantes de uma unidade de biogás devem obedecer, para que possam ser colocados no mercado e utilizados como fertilizantes orgânicos ou corretivos do solo. Os resíduos da digestão que não cumpram os requisitos estabelecidos serão novamente submetidos a transformação, à exceção da presença de *Salmonella* nos resíduos, sendo neste caso manuseados ou eliminados em conformidade com as instruções da Direção-Geral de Alimentação e Veterinária.

Quanto ao método de confinamento, designado «Hidrólise com subsequente eliminação», que está na origem do cosubstrato utilizado neste trabalho, o Regulamento (UE) n.º 1427/2011, especifica os seguintes requisitos:

- As matérias resultantes de um método de confinamento podem ser utilizadas ou eliminadas apenas no Estado-Membro em que esse método de confinamento é autorizado pela autoridade competente;
- Para este processo, apenas podem ser utilizadas as matérias de categoria 2 e 3 provenientes de suínos;
- Este método só é aplicável à eliminação de animais da espécie suína originários da mesma exploração.

3.2. Roteiro para a Neutralidade Carbónica 2050

A Resolução do Conselho de Ministros 107/2019 veio aprovar o RNC 2050, que constitui a Estratégia nacional de desenvolvimento a longo prazo com baixas emissões de GEE à Comissão Europeia, de acordo com o Regulamento da UE 2018/1999 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de dezembro de 2018, relativo à Governança da União da Energia e da Ação Climática. De acordo com o roteiro, a década 2021 - 2030 será fundamental para o alinhamento da economia nacional com uma trajetória de neutralidade carbónica, com foco na redução de emissões de GEE, na utilização de energia renovável e na eficiência energética.

Em articulação com esta estratégia, surge o Plano Nacional Energia Clima (PNEC) para o horizonte 2030, que será o principal instrumento de política energética e climática para a década 2021 - 2030. O plano define as metas a atingir para a década e os objetivos nacionais numa lógica de integração de energia e clima, como 47 % da energia a ser produzida a partir de fontes renováveis em 2030. A nível setorial, de acordo com a Figura 7, no setor do aquecimento e arrefecimento perspetiva-se um aumento da percentagem de utilização de energias renováveis, duplicando mesmo no caso do aquecimento. Os gases renováveis, nomeadamente o biometano e o hidrogénio, constituem uma alternativa viável para a substituição dos combustíveis fósseis neste setor (PNEC, 2019).

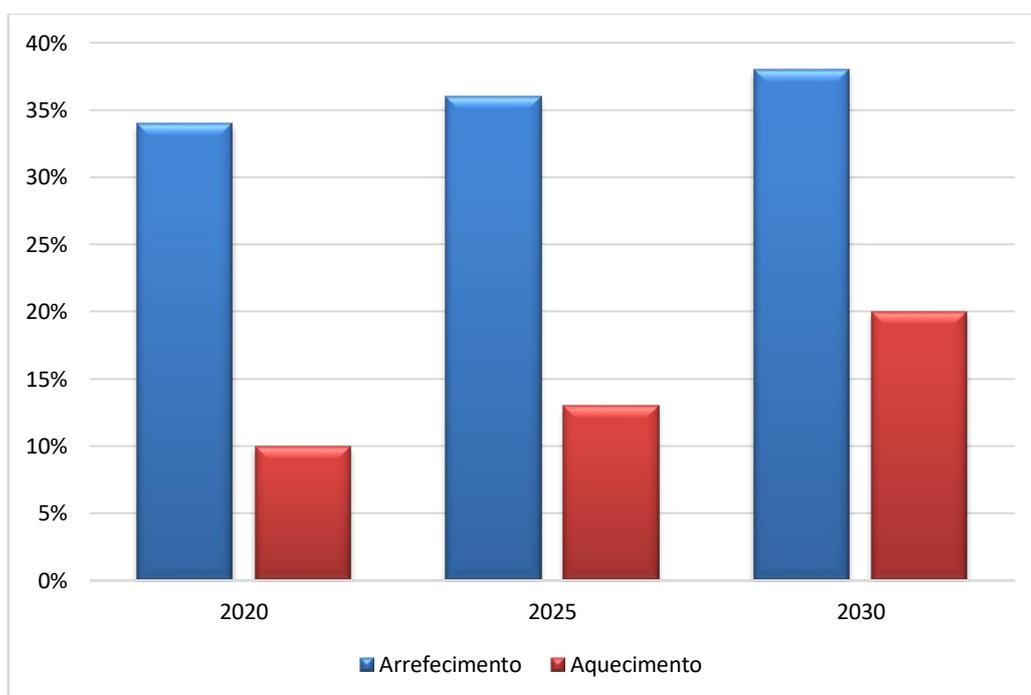


Figura 7 - Trajetórias estimadas de energia renovável no consumo final de energia no setor do aquecimento e arrefecimento. Adaptado (PNEC, 2019).

Este plano preconiza ainda que estes gases renováveis apresentam potencial para desempenhar um papel importante na descarbonização de setores da economia que atualmente dispõem de poucas opções tecnológicas alternativas e onde a eletrificação no curto-médio prazo poderá traduzir-se em custos significativos, como é o caso dos transportes marítimos. A produção de gases renováveis como o biometano e o hidrogénio tem também o potencial de inversão do paradigma energético importador português. As atuais infraestruturas de receção, armazenamento, transporte e distribuição de GN podem desempenhar um importante papel ao permitir a introdução, distribuição e consumo destes gases renováveis, nos vários setores da economia, permitindo alcançar níveis mais elevados de incorporação de fontes renováveis no consumo final de energia. Com a publicação da regulamentação técnica e económica prevista no âmbito do Decreto-Lei n.º 231/2012, de 26 de outubro, relativa à definição dos requisitos técnicos, de qualidade e de segurança do biogás, o PNEC previu a implementação de um conjunto de mecanismos que têm como objetivos a regulamentação da injeção de gases renováveis na rede nacional de GN, a implementação de um sistema de garantias de origem para os gases renováveis, entre outros (PNEC, 2019). Neste contexto, o Decreto-Lei n.º 62/2020, de 28 de agosto, estabelece o regime aplicável à injeção de outros gases na rede nacional de GN. Cria ainda as condições regulatórias para a definição das quotas de incorporação de gases de origem renovável e de gases de baixo teor de carbono, com vista à descarbonização. Neste documento, a produção destes gases surge como uma atividade liberalizada, com baixos requisitos administrativos e com regulação adequada à garantia da segurança do abastecimento do Sistema Nacional de Gás. No entanto, o produtor poderá destinar o seu produto a qualquer fim, como o autoconsumo, injeção na rede pública de gás, fornecimento por cisterna a qualquer consumidor industrial ou particular, exportação, aplicação ao setor dos transportes, entre outros. Quanto aos operadores das infraestruturas da rede nacional de transporte, infraestruturas de armazenamento e terminais de gás natural liquefeito (GNL) e da rede nacional de distribuição é estabelecida a missão de desenvolver os investimentos necessários para a crescente incorporação de gases de origem renovável.

Ainda no que diz respeito ao papel dos gases renováveis em outros setores, destacam-se linhas de atuação e medidas de ação como, a promoção de produção de energia nas instalações de gestão de resíduos através da recuperação de gases dos aterros e biogás proveniente de DA, a promoção da instalação de pontos de abastecimento de combustíveis gasosos renováveis para frotas de transportes públicos, municipais e navios e o incentivo à investigação com a criação de um laboratório para os gases renováveis que contribua para o desenvolvimento de conhecimento científico e tecnológico.

No setor agropecuário, o PNEC acentua a importância da descarbonização da atividade pecuária, com foco na valorização de efluentes pecuários, remetendo para a nova Estratégia Nacional para os Efluentes Agropecuários e Agroindustriais (ENEAPAI 2025). Esta estratégia tem como objetivo disponibilizar uma solução técnica, econômica e ambientalmente sustentável para os produtores, principalmente para os suinicultores na região de Leiria e Oeste, devido à sua grande concentração nesta área. A promoção de soluções integradas de tratamento dos efluentes agropecuários e agroindustriais revê-se de extrema importância para a redução de emissões de GEE no setor, assim como a substituição de fertilizantes azotados por orgânicos. Para este setor, o PNEC prevê ainda a promoção da instalação de equipamentos para produção de energia térmica/elétrica a partir do aproveitamento de biomassa e de biogás nas explorações agrícolas e florestais (PNEC, 2019).

4. Digestão anaeróbia na produção de biogás

A DA consiste num processo controlado de degradação bioquímica de matéria orgânica na ausência de oxigénio. Esta conversão de matéria orgânica é realizada por microrganismos, resultando biogás e um efluente com elevado teor de sólidos, designado digerido (Gashaw, 2014).

O processo anaeróbio de produção de biogás ocorre naturalmente no meio ambiente, em corpos de água estagnada como lagos, pântanos e sistemas digestivos de ruminantes, constituindo uma fonte de CH₄ (Baweja, Baredar & Lal, 2018).

No século X a.C., a DA foi utilizada pelos assírios para o aquecimento de água para banhos. Mais tarde, no século XVII, na Europa voltou a surgir com a mesma finalidade, tendo sido compreendido que a decomposição da matéria orgânica produzia gases inflamáveis. A primeira aplicação em grande escala acontece na década de 1890, no Reino Unido, com a utilização do processo anaeróbio no tratamento de águas residuais. No século passado, nos anos 30, com o desenvolvimento na área da microbiologia, a comunidade científica concluiu que o processo de produção de biogás resultava da interação de populações de bactérias anaeróbias. Passados cerca de 40 anos, na década de 1970, com a crise energética verificou-se uma aposta na DA como uma fonte de energia alternativa nos Estados Unidos da América, resultando na construção do primeiro digestor anaeróbio agrícola. Desde essa altura, também na Europa este tipo de instalações tem vindo a evoluir, sendo que atualmente o desenvolvimento da tecnologia de DA é principalmente aplicável no tratamento de resíduos industriais e águas residuais (Ostrem, 2004). Presentemente, a investigação nesta área foca-se nos estudos de otimização do processo, ao nível do impacto das comunidades microbianas, tendo em conta a operação dos digestores, o ambiente local ou o substrato (Ren *et al.*, 2017).

4.1. Processo microbiológico e bioquímico

A DA é composta por uma série de processos biológicos complexos que ocorrem principalmente na ausência de oxigénio, em condições controladas, e em digestores nos quais as interações de vários microrganismos permitem a degradação de matéria orgânica. Neste processo, existem quatro principais etapas bioquímicas envolvidas, nomeadamente, hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese, de acordo com a Figura 8 (Mehariya *et al.*, 2018). Nas etapas iniciais, atuam variadas espécies de bactérias que são aeróbias

ou facultativas. Somente na última etapa, o processo é estritamente anaeróbio, ocorrendo o passo decisivo na decomposição da matéria orgânica que leva à produção de CH₄, por um consórcio de bactérias metanogénicas (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012). Os microrganismos que participam na DA podem ser divididos em dois grupos: bactérias e arqueias. As bactérias decompõem substratos complexos em ácidos orgânicos voláteis (AOV), CO₂ e hidrogénio (H₂), enquanto as arqueias são responsáveis pela produção de CH₄ (Ren *et al.*, 2017). Estes últimos microrganismos, também designados metanogénicos, requerem um ambiente livre de oxigénio. Outras espécies de bactérias, anaeróbias facultativas sobrevivem em ambientes com ou sem oxigénio. Assim, o oxigénio que eventualmente possa entrar no sistema é rapidamente consumido por estas bactérias, evitando a inibição dos microrganismos metanogénicos. A DA permite ainda a estabilização bioquímica, a destruição de microrganismos patogénicos e a limitação da emissão de odores provenientes da matéria orgânica em decomposição (Baweja, Baredar & Lal, 2018).

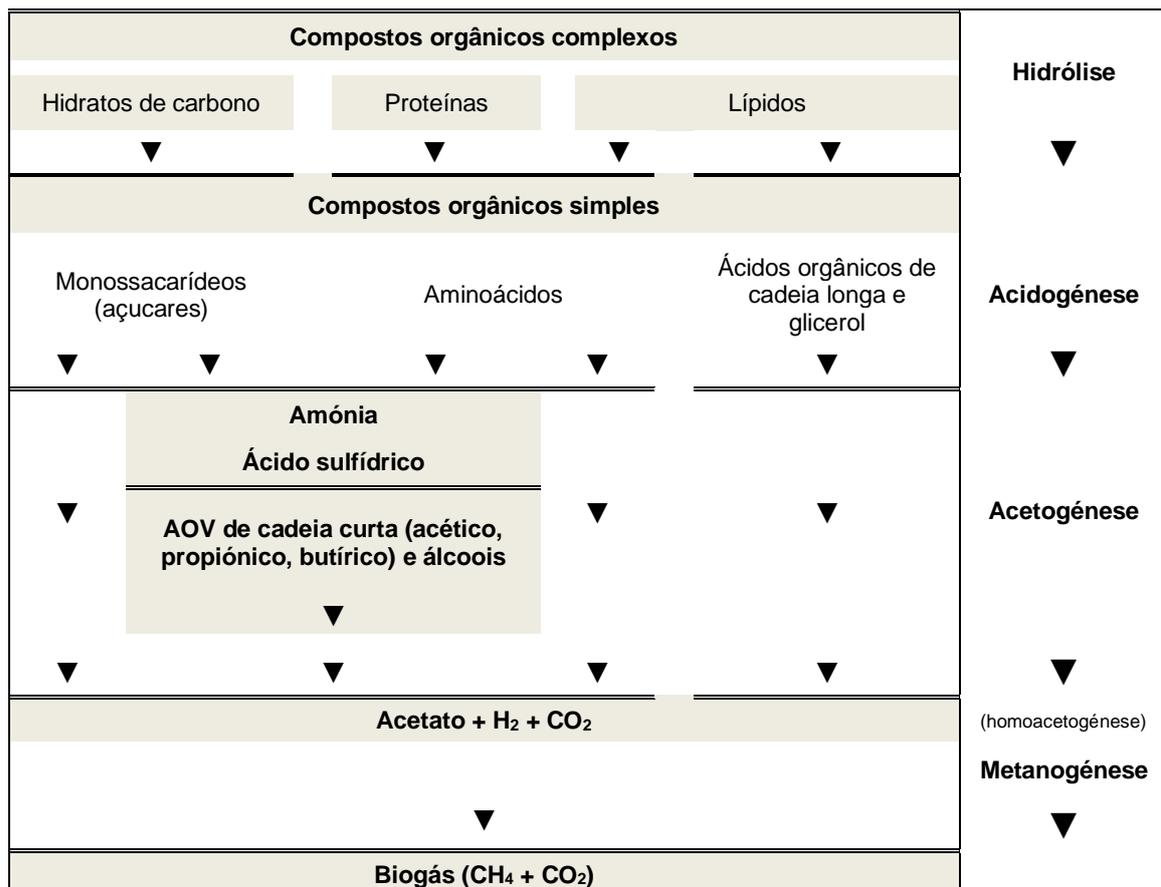


Figura 8 - Etapas do processo de DA.

4.1.1. Hidrólise

O processo de DA inicia-se com a hidrólise da matéria-prima, onde enzimas hidrolíticas extracelulares degradam compostos orgânicos complexos, convertendo-os em compostos mais simples. As proteínas são hidrolisadas a aminoácidos, os lípidos a ácidos orgânicos cadeia longa e glicerol, e os hidratos de carbono (açúcares) a monossacarídeos (Neshat *et al.*, 2017). Os hidratos de carbono, sendo polímeros orgânicos insolúveis, são decompostos em derivados solúveis, tornando-se disponíveis para outras bactérias (Baweja, Baredar & Lal, 2018). A lenhocelulose e a lenhina são compostos muito difíceis de decompor pelas bactérias, sendo a sua hidrólise muito lenta. Esta etapa é geralmente considerada como limitante da taxa de degradação de substratos orgânicos complexos (Armah & Armah, 2017).

4.1.2. Acidogénese

Nesta fase decorre a decomposição das moléculas menores obtidas na hidrólise, através de um processo de fermentação. As bactérias acidogénicas ou fermentativas, constituídas por uma série de estirpes bacterianas anaeróbias obrigatórias e facultativas convertem os açúcares e aminoácidos em CO₂, H₂, amónia e ácidos orgânicos de cadeia curta, tais como, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, bem como álcoois. O H₂ e o ácido acético produzidos nesta fase podem ser diretamente metabolizados pelos microrganismos metanogénicos (Baweja, Baredar & Lal, 2018). Este consumo de H₂ possibilita uma concentração muito baixa, que se traduz num bom indicador de estabilidade e equilíbrio do sistema. Sendo os microrganismos metanogénicos bastante sensíveis, uma eventual diminuição do pH no sistema resulta na sua inibição, deixando de existir o consumo de H₂. O resultado é um aumento da pressão parcial de H₂, que conduz a uma diminuição da produção de acetato, precursor essencial para a produção de CH₄ (Adekunle & Okolie, 2015).

4.1.3. Acetogénese

As bactérias acetogénicas sintróficas metabolizam os álcoois e os ácidos orgânicos de cadeia curta em acetato, CO₂ e H₂, substratos essenciais para a produção de CH₄. Estas conversões biológicas dependem da concentração parcial de H₂ que se deve manter baixa, derivada da transferência sintrófica de H₂ das bactérias acetogénicas sintróficas produtoras de H₂ para os microrganismos metanogénicos consumidores de H₂. Estes microrganismos vivem assim em simbiose, mantendo uma relação de consumo e produção de alimento equilibrada entre si. As bactérias acetogénicas desempenham assim um papel fundamental no estabelecimento da associação sintrófica com os microrganismos metanogénicos. As bactérias acetogénicas homoacetogénicas, por sua vez, através do consumo de H₂ e CO₂,

produzem acetato, e encontram-se em pequeno número no sistema anaeróbio (Mehariya *et al.*, 2018).

4.1.4. Metanogénese

A metanogénese constitui a última e mais limitante etapa do processo de DA. Estão presentes os microrganismos metanogénicos, que pertencem principalmente a três grupos de bactérias, acetoclásticas, hidrogenotróficas e metilotróficas, conforme apresentado na Tabela 3. Convertem os produtos das etapas anteriores em CH₄, CO₂ e água. São estritamente anaeróbias e representam 25 a 35 % dos microrganismos presentes na DA (Aslanzadeh, 2014).

Tabela 3 - Principais grupos de bactérias metanogénicas. Adaptado (Aslanzadeh, 2014).

	Acetoclásticas	Hidrogenotróficas	Metilotróficas
Consumo	Acetato	H ₂ + CO ₂	Metanol
	▼	▼	▼
Produção	CH ₄ + CO ₂	CH ₄	CH ₄ + H ₂ O

As acetoclásticas e hidrogenotróficas, responsáveis pela oxidação sintrófica de acetato e H₂, são conhecidas como as dominantes na produção de CH₄, sendo as acetoclásticas responsáveis por 70 % do rendimento total de CH₄ dos sistemas de DA. Enquanto as acetoclásticas são muito sensíveis às flutuações ambientais e à acumulação de AOV, as hidrogenotróficas são robustas e podem oxidar CO₂ em CH₄, usando H₂ como doador primário de elétrons. Existem ainda comunidades hidrogenotróficas na DA que utilizam o formato como doador de elétrons (Mehariya *et al.*, 2018).

4.2. Fatores condicionantes do processo

Como processo biológico complexo e sensível, a DA é influenciada pela interação entre a comunidade biológica e fatores ambientais que garantem uma melhor estabilidade e eficiência do processo, tais como, temperatura, pH, alcalinidade, AOV, ácidos orgânicos de cadeia longa (AOCL), concentração de amónia, concentração de metais pesados, presença de detergentes e antibióticos, nutrientes, razão C/N, carga orgânica, tempo de retenção, agitação, sólidos totais (ST), humidade e tamanho das partículas (Neshat *et al.*, 2017).

4.2.1. Temperatura

A estabilização do processo de DA exige a manutenção de uma temperatura constante. A temperatura controla a função dos microrganismos no processo, pelo que uma seleção adequada da gama de temperatura de operação é de extrema importância (Gashaw, 2014). De acordo com a Figura 9, os processos de DA podem ser operados de acordo com três faixas de temperatura diferentes: psicrófila (25 °C), mesófila (aproximadamente 35 °C) e termófila (aproximadamente 55 °C) (Siddique & Wahid, 2018).

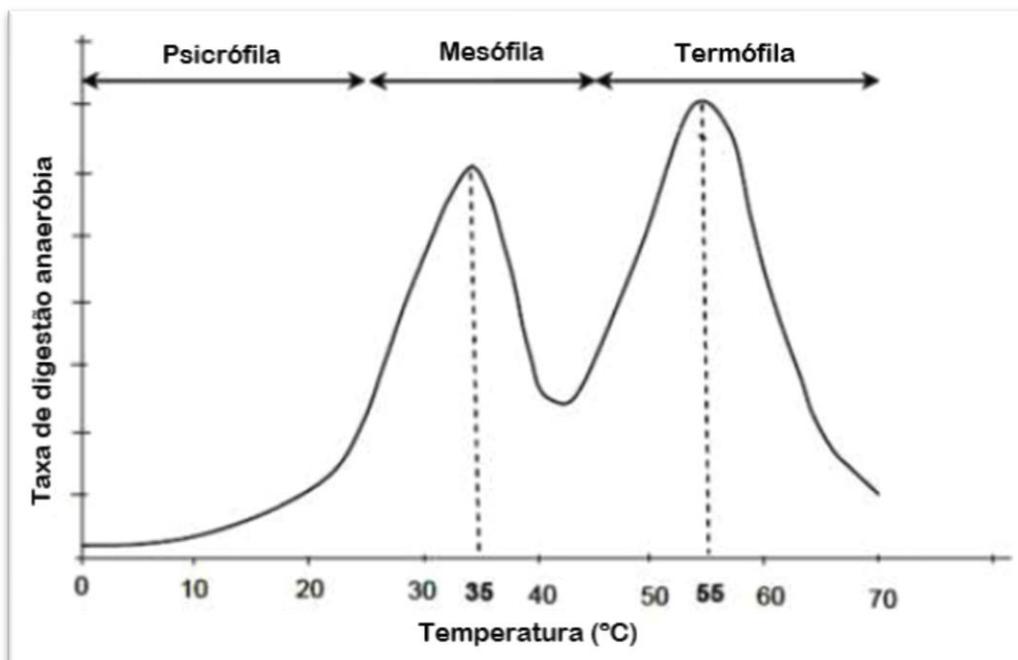


Figura 9 - Efeito da temperatura na taxa de digestão anaeróbia. Adaptado (Armah & Armah, 2017).

Na gama de temperatura mais elevada, o metabolismo dos microrganismos metanogénicos pode lidar com taxas de cargas orgânicas mais elevadas, pois uma temperatura ótima acelera a atividade metabólica das comunidades microbianas no digestor (Mehariya *et al.*, 2018). Assim, em regime termófilo, a produção de biogás é maior, porém, as bactérias termófilas são muito mais sensíveis às influências do ambiente, nomeadamente a variações de temperatura e de pH, o que pode contribuir globalmente para uma diminuição da estabilidade do processo de DA (Armah & Armah, 2017). Deste modo, e uma vez que requer um menor *input* energético, a gama de temperatura mesófila é normalmente considerada a gama de operação ótima (Gashaw, 2014).

4.2.2. pH

O pH é um parâmetro com bastante influência no processo de DA, afetando a solubilização da matéria orgânica e o crescimento dos microrganismos (Armah & Armah, 2017). Durante a DA, um meio demasiado alcalino ou ácido prejudica o processo, uma vez que inibe a atividade das bactérias metanogénicas, que necessitam de um ambiente neutro ou levemente alcalino. Um pH inferior ao ideal afeta muito o rendimento de CH₄ (Baweja, Baredar & Lal, 2018). Embora as bactérias metanogénicas possam tolerar uma ampla faixa de pH, o pH neutro (6,8 a 7,3) é mais favorável ao seu melhor metabolismo e crescimento, permitindo um melhor fluxo microbiano. Nas fases iniciais, hidrólise e acidogénese, onde as bactérias preferem valores de pH dentro da faixa de 5,5 e 6,5, pode existir uma redução do pH no digestor como consequência da produção de ácidos, podendo conduzir à inibição da atividade dos microrganismos metanogénicos (Mehariya *et al.*, 2018). A estabilização do pH na DA é sobretudo influenciada pela composição do substrato, e por sua vez pela quantidade de CO₂ e AOV produzidos (Gashaw, 2014).

4.2.3. Alcalinidade

A alcalinidade é a medida da quantidade de carbonato na solução, resultante do CO₂ produzido durante a DA. Representa a capacidade do digestor em neutralizar ácidos formados durante a digestão ou presentes no substrato, através da reação destes com o carbonato, o que permite um controlo de acidez do meio. O desempenho do sistema depende muito desta capacidade tampão, podendo ser obtida com a adição de um agente tampão. Os produtos químicos mais utilizados são hidrogenocarbonato de sódio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio e sulfureto de sódio. Trata-se, portanto, de um parâmetro que estabiliza as variações de pH resultantes da hidrólise de substrato altamente biodegradável, e que pode alterar a concentração de amónia livre (Gashaw, 2014).

4.2.4. Ácidos orgânicos voláteis

Os microrganismos presentes na DA podem ser sujeitos a diferentes fontes de toxicidade, principalmente a acumulação de AOV e amónia. Os AOV resultam da fermentação dos compostos provenientes da hidrólise. Quando a atividade dos microrganismos metanogénicos é inferior à atividade das bactérias acetogénicas, ocorre uma acumulação de AOV no meio bacteriano. A presença de AOV em elevadas concentrações conduz à inibição do processo. As perturbações do pH irão interferir nas atividades e funcionalidade microbianas (Rashama, Ijoma & Matambo, 2019). De acordo com a Tabela 4, concentrações de ácido acético, propiónico e butírico superiores a 4000 mg/L, 1000 mg/L e 50 mg/L, respetivamente, indicam elevada probabilidade de instabilidade no sistema (Drosg, 2013).

Tabela 4 - Níveis de estabilidade da DA em função da concentração de AOV. Adaptado (Drosg, 2013).

Sistema	Ácidos Orgânicos Voláteis		
	Ácido acético	Ácido propiônico	Ácido butírico
Estável	Até 1000 mg/L	Até 250 mg/L	Até 50 mg/L
Início de instabilidade	1000 a 4000 mg/L	250 a 1000 mg/L	--
Instável	A partir de 4000 mg/L	A partir de 1000 mg/L	A partir de 50 mg/L

O ácido propiônico é considerado o produto intermediário mais importante da DA de resíduos orgânicos complexos, constituindo um dos melhores indicadores de um sistema de DA estável. A sua acumulação quase sempre leva à falha do processo. A taxa de degradação do ácido propiônico é relativamente lenta pois envolve reações enzimáticas únicas e a sua oxidação é termodinamicamente desfavorável na DA (Borowski & Kubacki, 2015).

4.2.5. Ácidos orgânicos de cadeia longa

Os AOCL são os principais subprodutos do processo de degradação dos lípidos, sendo convertidos em H₂ e acetato durante a acidogênese (Morales-Polo, Cledera-Castro & Soria, 2018). Em elevadas concentrações resultam numa diminuição do pH e na subsequente inibição dos microrganismos metanogénicos. No entanto, a concentração inibitória pode variar com base no comprimento da cadeia de carbono e no seu grau de saturação. Por exemplo, o ácido oleico pode inibir a produção de CH₄, mesmo em baixas concentrações de 3 - 300 mg/L. As concentrações inibitórias de outros AOCL podem variar numa gama de 130 - 1000 mg/L (Mehariya *et al.*, 2018). Além disso, estes ácidos são responsáveis pela formação de espumas em temperaturas mais elevadas (Siddique & Wahid, 2018).

4.2.6. Concentração de amónia

No processo anaeróbio, a concentração de amónia aumenta, devido à digestão de N, aumentando o valor de pH no meio (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012). A amónia resulta da degradação da matéria orgânica azotada e aparece sob a forma de amónia livre (NH₃) e ião amónio (NH₄⁺), em equilíbrio no líquido em digestão (Parajuli, 2011). As concentrações de amónia abaixo de 200 mg/L beneficiam a DA, uma vez que o N é um nutriente essencial para os microrganismos (Gashaw, 2014). Por outro lado, embora o

azoto amoniacal seja responsável por manter a alcalinidade, quando a sua concentração excede cerca de 3000 mg/L, a atividade na metanogénese é inibida (Kafle & Kim, 2012). A amónia na forma livre, é mais tóxica para os microrganismos metanogénicos do que o ião amónio, visto que tem a capacidade de penetrar na célula através da membrana celular. O equilíbrio entre a amónia e o ião amónio é determinado por fatores, como o pH e a temperatura, de acordo com a Figura 10 (Parajuli, 2011).

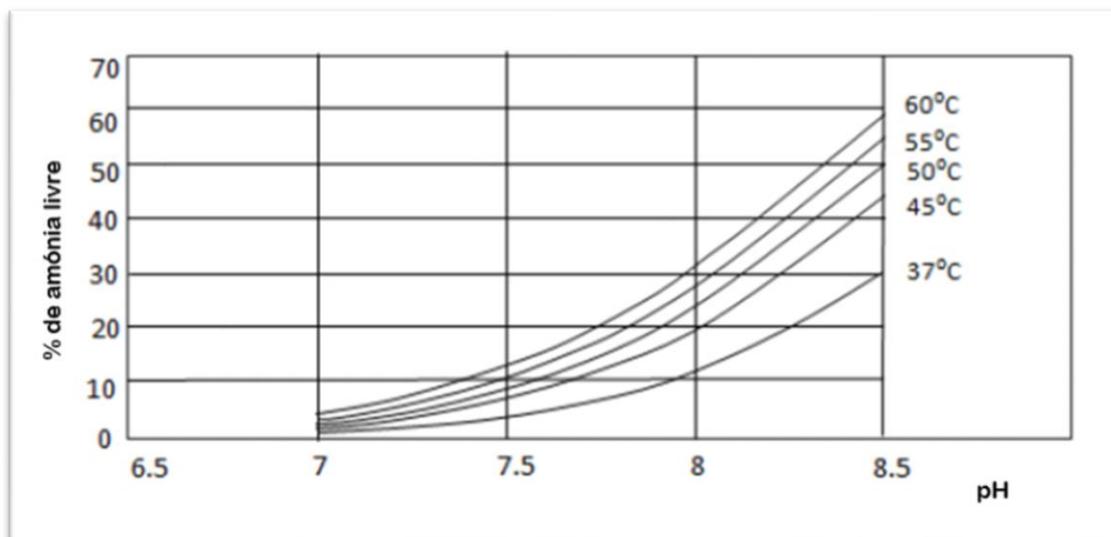


Figura 10 - Efeito do pH e da temperatura no equilíbrio entre a amónia e o ião amónio. Adaptado (Parajuli, 2011).

Como se pode observar, o aumento de pH e temperatura influencia este balanço, determinando um aumento da concentração de amónia livre, resultando num ambiente tóxico para os microrganismos anaeróbios. Face ao exposto, a gama de operação em condições mesófilas, conduz a uma produção mais estável de biogás em relação ao processo termófilo, que é mais sensível à inibição por amónia (Parajuli, 2011).

4.2.7. Concentração de metais pesados

Os microrganismos podem ainda ser sujeitos a outras fontes de toxicidade, como a presença de metais pesados (Rashama, Ijoma & Matambo, 2019). Os metanogénicos são os mais suscetíveis, interrompendo a sua função enzimática (Morales-Polo, Cledera-Castro & Soria, 2018). Contudo, em quantidades pequenas, metais pesados como Cu, Cd, Zn, Ni, Pb e Cr são essenciais para o crescimento dos microrganismos (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012). Apesar da toxicidade por metais pesados ser um fenómeno complexo e

pouco conhecido, devido aos diferentes níveis de toxicidade, dependência da temperatura, potencial redox do substrato, e outros fatores, a bibliografia faz referência a valores limite de concentração sem toxicidade para o processo, estabelecidos na Tabela 5. Os metais pesados podem ser medidos em amostras removidas do digestor, sendo esta monitorização necessária apenas em substratos onde são esperadas concentrações elevadas destes elementos, como é o caso dos resíduos orgânicos (Drosg, 2013).

Tabela 5 - Valores limites para a concentração de metais pesados. Adaptado (Drosg, 2013).

Metal	Valor limite (mg/L)
Cu	40
Cd	20
Zn	150
Ni	10
Pb	340
Cr	100

4.2.8. Detergentes e Antibióticos

Detergentes, antibióticos e solventes orgânicos constituem também uma fonte de toxicidade para os microrganismos que realizam o processo de DA (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012). A maioria dos detergentes e produtos químicos são desenvolvidos para matar microrganismos, daí que a sua presença no processo terá um efeito negativo. Os antibióticos podem estar presentes no estrume e em outros resíduos de animais, como é o caso dos substratos estudados neste trabalho. Além de constituírem uma fonte emergente de poluição, alguns antibióticos podem ter efeitos inibitórios na DA. Geralmente, as concentrações de antibióticos e desinfetantes nos substratos não são monitorizadas, sendo recomendável a utilização de produtos de baixa toxicidade, salvaguardando em particular o processo de DA, assim como o meio ambiente de um modo geral (Drosg, 2013).

4.2.9. Nutrientes e razão C/N

Os microrganismos anaeróbios requerem que a matéria orgânica utilizada na DA contenha os nutrientes necessários para satisfazer o seu desenvolvimento e para a produção estável de biogás. Apesar destes nutrientes estarem quase sempre disponíveis no substrato, por vezes há necessidade de adicionar alguns, resultando num melhor

desempenho do digestor e conseqüentemente maior produção de biogás (Baweja, Baredar & Lal, 2018). Os macronutrientes necessários são o carbono (C), azoto (N), fósforo (P) e enxofre (S). O N, fornecido na forma de amoníaco ou aminoácidos, é essencial para síntese de proteínas e crescimento dos microrganismos; o C funciona como fonte de energia e como elemento para a síntese de inúmeras estruturas celulares, tal como o P, que é necessário também para acelerar a taxa metabólica dos microrganismos (Mehariya *et al.*, 2018). Na DA, a proporção de C : N : P : S = 600 : 15 : 5 : 1 é suficiente para os microrganismos. Os micronutrientes, como o ferro (Fe), níquel (Ni), molibdênio (Mo), cobalto (Co), selênio (Se) e cobre (Cu), apenas são necessários em quantidades menores, sendo essenciais para a atividade enzimática (Weiland, 2010). A adição de Fe ao sistema, aumenta significativamente a conversão do ácido butírico e a atividade dos microrganismos metanogênicos (Ren, et al., 2017).

A razão C/N relaciona a quantidade de C e N presente na matéria-prima. Durante a DA, os microrganismos utilizam o C 25 a 30 vezes mais rápido do que o N (Gashaw, 2014). O N induz a produção de enzimas necessárias ao processo que permite a degradação do C. As relações C/N ótimas nos digestores anaeróbios estão entre 20 e 30, podendo ser alcançadas através da mistura de materiais de altas e baixas relações C/N, ou seja, através da coDA de diferentes fluxos de resíduos (Baweja, Baredar & Lal, 2018). A produção de biogás é maximizada quando a razão C/N dos substratos é a ideal, fornecendo os nutrientes suficientes aos microrganismos presentes no processo de digestão. A Tabela 6 apresenta relações C/N de vários substratos utilizados na DA (Siddique & Wahid, 2018).

Tabela 6 - Comparação C/N de vários substratos. Adaptado (Sankina, Chernysh & Sankin, 2017).

Comparação de valores C/N	Substrato	Rácio C/N
C/N Baixos	Estrume de porco	6,2 – 12,5
	Estrume de aves	7,3 – 9,65
	Resíduos de comida	2 - 18
	Resíduos de jardinagem	12
C/N Elevados	Palha de aveia	50
	Resíduos de milho	50
	Palha de trigo	100 - 150
	Resíduos de cana de açúcar	140 - 150

Valores baixos da razão C/N afetam negativamente o processo, uma vez que o N promove a produção de amónia, resultando num aumento da sua concentração e consequentemente no aumento do pH, que exerce um efeito tóxico nos microrganismos metanogénicos com a inibição do seu crescimento, resultando na acumulação de AOV (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012).

A razão C/N alta indica uma deficiência de azoto nos substratos, afetando o crescimento dos microrganismos e a síntese de proteínas. São produzidas grandes quantidades de AOV na acidogénese, reduzindo o valor de pH e inibindo os microrganismos metanogénicos, resultando numa menor produção de CH₄ (Neshat *et al.*, 2017).

4.2.10. Carga orgânica

A decomposição eficiente da matéria orgânica num processo de DA depende da quantidade de sólidos adicionados ao digestor, por unidade de volume, por dia. Esta taxa é um parâmetro chave para a atividade ótima das bactérias (Neshat *et al.*, 2017). Pode ser expressa em função da CQO ou dos sólidos voláteis (SV) em kg/m³ do volume do digestor por dia (Armah & Armah, 2017). A carga orgânica máxima mede a capacidade do consórcio microbiano em converter os substratos nos correspondentes produtos, sendo definida como o quociente entre o caudal mássico de sólidos biodegradáveis alimentados e o volume de reator, de acordo com a **equação 4.1**.

$$CO = \frac{m_{SV}}{V} \quad (\text{equação 4.1})$$

Sendo:

CO – Carga Orgânica (Kg_{sv}/(m³.dia));

m_{sv} – Caudal mássico de SV (Kg_{sv}/dia);

V – Volume do digestor (m³).

O caudal mássico é determinado pelo caudal volumétrico da alimentação e pela sua concentração em sólidos biodegradáveis. Com o objetivo de obter o máximo rendimento na produção de biogás, a carga orgânica permite determinar a massa de SV a ser adicionada a um digestor por dia, dependendo do seu volume. A utilização de valores de carga orgânica mais elevados requer menos energia e favorece variadas espécies de bactérias, reduzindo ainda o tamanho e custos associados ao digestor. No entanto, o

aumento da carga orgânica além de um intervalo específico pode prejudicar a estabilidade do processo de DA, uma vez que existe uma maior atividade das bactérias hidrolíticas e acidogênicas face aos microrganismos metanogênicos, resultando numa maior produção de AOV e acidificação do meio (Rashama, Ijoma & Matambo, 2019).

4.2.11. Tempo de Retenção

O período durante o qual o substrato e os microrganismos devem permanecer no digestor para que ocorra a degradação desejada é designado por tempo de retenção. O tempo de retenção do substrato, ou seja, o tempo que a matéria orgânica necessita para se degradar no digestor anaeróbio desde a sua entrada até à sua saída, é denominado como tempo de retenção hidráulica (TRH). De outro modo, o tempo de retenção de sólidos (TRS) é normalmente utilizado para definir o período que os microrganismos permanecem no digestor. Em configurações de digestores em que não existe qualquer dispositivo para reter os microrganismos, estes saem dos digestores na mesma taxa que o substrato a ser degradado, considerando-se TRH igual a TRS (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012). O TRH é a razão entre o volume útil do reator e o caudal afluyente, equacionada unicamente para sistemas líquidos, através da **equação 4.2**.

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad (\text{equação 4.2})$$

Sendo:

TRH – Tempo de Retenção Hidráulico (d);

V – Volume do digestor (m³);

Q – Caudal do afluyente ao digestor (m³/d).

O TRH influencia diretamente a produção de biogás e está relacionado também com a carga orgânica. Quanto maior for a carga orgânica maior será o TRH. A taxa de digestão, o fluxo microbiano e a razão C/N do digerido são também influenciados por este parâmetro, uma vez que a atividade metabólica de microrganismos pode ser inibida pela falta de nutrientes, devido a um TRH longo. A DA é mais eficiente com a otimização do TRH para cada substrato (Mehariya *et al.*, 2018). Num processo anaeróbio em regime mesófilo, o TRH varia de 15 a 30 dias, enquanto num termófilo pode variar entre 12 a 14 dias (Armah & Armah, 2017).

4.2.12. Agitação

A agitação do digestor anaeróbio deve ser realizada de forma adequada, podendo ser realizada através da recirculação exterior das lamas, agitação mecânica interna ou injeção interna do biogás (Gashaw, 2014). Previne a formação de lamas no fundo do digestor e de camadas de espuma superficiais, que dificultam a libertação do biogás. O aumento mecânico dos fluxos através de uma agitação suave contribui para o aumento da homogeneidade da biomassa, dos substratos e outros nutrientes, assim como a equalização da temperatura no digestor (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012). Em resultado, o processo degradativo é mais rápido, permitindo tempos de retenção mais baixos e maiores rendimentos de produção de CH₄. Por outro lado, podem existir distúrbios no meio bacteriano se a agitação for exagerada, afetando conseqüentemente a produção de biogás (Armah & Armah, 2017).

4.2.13. Sólidos totais, humidade e tamanho das partículas

O teor de ST e a humidade são parâmetros que influenciam o processo de DA, e conseqüentemente a produção de biogás (Mehariya *et al.*, 2018). Um alto teor de humidade geralmente facilita a DA, contudo o equilíbrio destes parâmetros deve ser mantido através de um teor máximo de sólidos de 30 % e teor mínimo de humidade de 70 %. Altos índices de água dissolvem a matéria orgânica facilmente degradável (Gashaw, 2014). No entanto, quanto menos água for adicionada ao processo, menor o volume ocupado no digestor, e conseqüentemente menores serão os custos de investimento. A diminuição em demasia da quantidade de água adicionada ao processo bioquímico pode levar à sua instabilidade ou inibição (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012).

O processo de DA para produção de biogás também sofre a influência do tamanho das partículas dos substratos. Partículas de maiores dimensões podem causar entupimentos no sistema e dificultar o processo de digestão (Siddique & Wahid, 2018). No caso de partículas menores, a área superficial específica aumenta, favorecendo uma operação mais rápida das bactérias na etapa de hidrólise, resultando num aumento da produção de biogás (Gashaw, 2014).

4.3. Indicadores do processo

A variação dos parâmetros do processo anaeróbio acima descritos deve ser monitorizada, sendo preponderante na otimização da técnica de produção de biogás. Para o efeito, estes parâmetros permitem construir um conjunto de indicadores de controlo e estabilidade (Gashaw, 2014). Alguns dos indicadores utilizados na DA são o potencial

redox, os testes *Biomethane Potencial (BMP)*, os modelos matemáticos, a eficiência de remoção de sólidos, o rendimento de produção de CH₄ e a razão acidez/alcalinidade.

4.3.1. Potencial redox

O potencial redox representa a capacidade que o meio tem em efetuar trocas de elétrons, sendo medido por um eletrodo redox que determina a tensão entre substâncias oxidantes (doadores de elétrons) e substâncias redutoras (recetores de elétrons), que são dissolvidas no conteúdo do digestor. Permite identificar os tipos de reações que ocorrem no interior do digestor e reage mais rapidamente a um desequilíbrio iminente do processo do que, por exemplo, a razão acidez/alcalinidade. Através de medição e comparação com a bibliografia, é possível monitorizar a estabilidade do processo. Os microrganismos anaeróbios precisam de um potencial redox negativo para o seu metabolismo. Na etapa de hidrólise, o consumo do oxigénio associado às bactérias anaeróbias facultativas permite baixar o potencial redox, necessário para o metabolismo dos microrganismos metanogénicos. A monitorização deste parâmetro no processo em contínuo de DA à escala industrial não é de prática comum, devido principalmente a problemas relacionados com a incrustação do eletrodo, que necessita de ser limpo com frequência (Drosg, 2013).

4.3.2. Testes BMP

O estudo prévio de substratos através de testes *Biomethane Potencial (BMP)* e a análise das propriedades químicas do digerido constituem uma estratégia comum para avaliar a estabilidade e a eficiência da DA (Siddique & Wahid, 2018). Estes testes permitem avaliar o rendimento final de CH₄ de um processo de DA e também avaliar as taxas de degradação (Carrere, *et al.*, 2015). O método *VDI 4630* constitui o procedimento padrão alemão, sendo o mais amplamente utilizado (Pham *et al.*, 2013). De modo a estudar o processo de DA, a longo prazo, podem ser efetuados procedimentos em contínuo, em escala laboratorial e em escala piloto (Montgomery & Bochmann, 2014).

4.3.3. Modelos matemáticos

A utilização de modelos matemáticos na DA ajuda a minimizar a possibilidade de desequilíbrio e instabilidade no processo de digestão, e melhorar a otimização do processo de produção de biogás em escala de laboratório e em instalações em grande escala. Um modelo dinâmico, como o modelo de DA n^o1 (*ADM1, Anaerobic Digestion Model No 1*) desenvolvido pelo grupo *International Water Association (IWA)*, tem a capacidade de estimar parâmetros como a produção de AOV, acumulação de amónia, produção de CH₄, ST e SV e alcalinidade (Siddique & Wahid, 2018). Contudo, segundo Batstone *et al.* (2015), os modelos matemáticos atuais não fazem uma avaliação eficiente das propriedades

complexas do processo de digestão, sendo necessário o desenvolvimento de um modelo matemático mais apropriado para a industrialização efetiva da produção de biogás, principalmente através da digestão simultânea de dois ou mais substratos, devido às diferentes complexidades destes.

4.4. Substratos e produtos do processo

No processo de DA, o controle operacional e o rendimento de CH₄ dependem das características das matérias-primas utilizadas (Mehariya *et al.*, 2018). Os substratos usados na DA podem ser de diversas origens, como lamas de ETAR, fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU), algas marinhas, resíduos não comestíveis de culturas alimentares, resíduos resultantes da atividade agropecuária (estrupe de vacas, suínos, aves e outros), resíduos de óleos e gorduras animais, e efluentes resultantes da atividade industrial, como a indústria de bebidas, produtos alimentares, matadouros, químicos, leite, e outros (Deublein & Steinhauser, 2008). As composições químicas dos substratos dependem das suas fontes, sendo que, para avaliar a sua biodigestibilidade e biodisponibilidade, o agrupamento de substratos por composição bioquímica pode ser útil, como exemplificado na Tabela 7. Os hidratos de carbono são comuns em todos os substratos, embora em maior quantidade em derivados de plantas. Outros substratos apresentam grande concentração de proteínas, como os resíduos da atividade agropecuária e da indústria de etanol. Alto teor de gordura pode ser encontrado em substratos resultantes da atividade da indústria alimentar (Siddique & Wahid, 2018).

Tabela 7 - Exemplo de agrupamento de substratos por composição bioquímica. Adaptado (Deublein & Steinhauser, 2008, Siddique & Wahid, 2018).

Composição	Hidratos de carbono	Proteínas	Lípidos
Substratos	Algas marinhas	Estrume de porco	Resíduos de óleos e gorduras animais
	Resíduos de milho	Estrume de aves	
	Palha de aveia e de trigo	Resíduos de matadouro	

No início do processo, o substrato deve ser misturado com um inóculo que forneça uma comunidade biológica capaz de facilitar o desenvolvimento da DA. A relação do inóculo com o substrato, em termos de proporção, é designada razão de inóculo do substrato (I/S) (Baweja, Baredar & Lal, 2018), e de acordo com diversos estudos, o seu valor ideal é de cerca de 20 % de inóculo relativamente ao substrato, podendo variar de

acordo com a quantidade de SV do substrato. A otimização desta razão pode diminuir o período de digestão, melhorar a capacidade de tampão do sistema e aumentar o rendimento de produção de CH₄. A seleção de uma estirpe individual ou cultura mista é feita de acordo com os objetivos e compatibilidade do processo. No entanto, a utilização de uma cultura mista é mais comum, realizando a inoculação a partir do digerido de um digestor em operação (Mehariya *et al.*, 2018).

Os produtos finais da DA são biogás e um efluente com elevado teor de sólidos, designado digerido. O biogás resulta da biodegradação da matéria orgânica pelos microrganismos em condições anaeróbias (Gashaw, 2014). É uma mistura gasosa combustível, e a sua composição química varia com o tipo de biomassa e com os vários parâmetros de operação utilizados no processo de DA (Weiland, 2010). O biogás típico contém 40 - 75 % (v/v) de CH₄, 25 - 55 % (v/v) de CO₂ e vestígios de outros gases, tais como, H₂, oxigénio (O₂), azoto (N₂), sulfureto de hidrogénio (H₂S), água e amónia, conforme representado na Tabela 8 (Kadam & Panwar, 2017). Além disso, contém também partículas de poeira, siloxanos, compostos aromáticos e halogenados, embora em quantidades muito reduzidas (Khan *et al.*, 2017). O biogás pode ser utilizado para produção de energia térmica ou elétrica, ou pode ser submetido a um processo de *upgrading* para biometano (Tabatabaei *et al.*, 2019).

Tabela 8 - Composição química do Biogás. Adaptado (Kadam & Panwar, 2017).

Gás	Constituição do biogás (% v/v)
CH ₄	40 - 75
CO ₂	25 - 55
H ₂ S	50 – 5000 ppm
NH ₄	0 - 1
H ₂ O	0 - 10
N ₂	0 - 5
O ₂	0 - 2
H ₂	0 - 1

O digerido é uma mistura de substâncias não degradadas e a própria comunidade bacteriana. A sua aplicação direta na agricultura está dependente do cumprimento dos requisitos de qualidade estabelecidos na legislação. Normalmente o digerido é desidratado, sendo a fração líquida reencaminhada em parte para a DA e outra para o

processo de tratamento em ETAR. Quanto à fração sólida, é valorizada através da incorporação num processo de estabilização como a compostagem, dando origem a um composto. Este produto tem enorme valor agronómico e ambiental, podendo ser usado como corretor orgânico do solo, pois melhora a sua textura e trabalhabilidade, contendo nutrientes como N e K (Baweja, Baredar & Lal, 2018).

4.5. A codigestão anaeróbia

Apesar da DA ser uma tecnologia bem estabelecida, a digestão de apenas um substrato traduz-se comumente no desenvolvimento de condições ambientais que conduzem à inibição da etapa da metanogénese e consequente falha do processo. O crescimento de microrganismos para produção de biogás requer que as matérias orgânicas cumpram determinados requisitos nutricionais, que nem sempre são garantidos através de um único substrato (Kafle & Kim, 2012). A melhoria das características do material a digerir pode ser assegurada pela codigestão. A coDA é considerada a digestão instantânea da mistura de dois ou mais substratos, constituindo um método pragmático para otimização dos processos de digestão, resolvendo, entre outros, eventuais problemas relacionados com as características do substrato. O principal objetivo do processo de coDA é melhorar a produção de biogás e CH_4 , recorrendo a um equilíbrio de nutrientes (Siddique & Wahid, 2018).

Substratos como estrume e chorume de animais são ricos em proteínas, apresentando quantidades mais elevadas de N e consequentemente uma razão C/N quase sempre baixa (Armah & Armah, 2017). Estes substratos contêm vários nutrientes e elevada capacidade tampão, favorecendo a codigestão com substratos que apresentem alto teor de C. O resultado é uma relação C/N mais equilibrada, que diminui o risco de acidificação e evita a inibição por acumulação de amónia, resultante de altas concentrações de N (Kafle & Kim, 2012). Na Tabela 9 estão representados alguns processos de coDA, utilizando diversos substratos, onde se pode comparar os rendimentos de biogás obtidos, na gama de temperatura mesófila.

Tabela 9 - Comparação de rendimentos de biogás na coDA de vários substratos.

Substratos	Rendimento de biogás (L/kg _{SV})	Referências bibliográficas
Estrume de porco e resíduos de óleos vegetais	650	(Hidalgo <i>et al.</i> , 2015)
Estrume de aves e lamas de ETAR	376	(Borowski & Weatherley, 2013)
Estrume de porco e lamas de ETAR	400	(Borowski, Domanski & Weatherley, 2013)
Estrume de porco e glicerol	780	(Astals, Nolla-Ardèvol & Mata-Alvarez, 2012)

Outras vantagens do processo de coDA são a redução das emissões de GEE e odores, a destruição de agentes patogénicos e os custos de processamento. Em termos económicos, o tratamento de resíduos por coDA também pode ser vantajoso, porque nem sempre as quantidades de resíduos orgânicos geradas, consideradas individualmente, são suficientes para viabilizar a construção de uma instalação de DA (Tabatabaei *et al.*, 2019). Existe assim grande interesse em investigar o processo, usando várias misturas de resíduos industriais, agrícolas e municipais, sendo o objetivo favorecer a sinergia e otimizar a produção de biogás, através de uma proporção adequada de cosubstrato (Tasnim, Iqbal & Chowdhury, 2017). Como não existem conjuntos de dados precisos, disponíveis para cada combinação de matéria-prima, de modo a replicar com confiança o processo e proteger um digester de falhas, a determinação da proporção ideal de alimentação deve ser investigada para cada caso específico, definindo também o teor de SV ou a relação C/N, como o melhor critério para a determinação da proporção (Mehariya *et al.*, 2018). Atualmente na Europa, apenas 10 % das instalações de DA aplicam o processo de coDA. Na maioria destes casos, os estrumes animais e resíduos agroindustriais são utilizados como substratos, enquanto a FORSU compõe o cosubstrato adicionado. Algumas desvantagens são, no entanto, apontadas à coDA, como a necessidade de transporte de vários tipos de resíduos para a instalação e a disponibilidade sazonal de diferentes resíduos em diferentes regiões (Tabatabaei *et al.*, 2019).

Relativamente à suinicultura, a aplicação da DA com recurso ao ChS está bem documentada na literatura, reportando uma produção de biogás específica entre 300 e 550 L/kg_{SV} (Nagy & Wopera, 2012). Normalmente, o processo de produção de biogás nas

explorações decorre através de sistemas de baixo custo, como é o caso de sistemas de lagoa coberta. Os baixos rendimentos de biogás da DA de ChS são de um modo geral retratados pela literatura, devido ao seu baixo teor de ST, apresentando uma percentagem de água normalmente acima dos 96 %, e um elevado teor de N, que resulta na acumulação de amónia e na inibição do processo. Contudo, perspectiva-se que a produção de biogás com base neste tipo de fluxos animais tenha cada vez mais relevância no futuro, devido à possibilidade de reduzir o risco ambiental e, ao mesmo tempo, fornecer biogás para as necessidades locais de energia (Nasir, Ghazi & Omar, 2012). A utilização dos diferentes fluxos disponíveis nas explorações suinícolas através de coDA, permitirá melhorar o equilíbrio de nutrientes da alimentação e a capacidade tampão do digestor, com respetivo aumento da produção de biogás (Nagy & Wopera, 2012). Do ponto de vista socio-económico, poderá permitir uma redução considerável nos custos de tratamento de resíduos e a obtenção de biogás com matéria-prima a baixo custo (Silva *et al.*, 2016). No que respeita à ecologia poderá afirmar-se como uma tecnologia eficaz na diminuição do volume de resíduos a ser exportado das explorações suinícolas, na estabilização de resíduos, na redução de odores e do risco de contaminação do solo e da água (Hassan *et al.*, 2017).

A coDA de chorumes de suinicultura com resíduos de diferentes origens, normalmente lamas de ETAR e resíduos de alimentos, já é de ampla aplicação e com resultados satisfatórios no que diz respeito ao aumento no rendimento de biogás (Nasir, Ghazi & Omar, 2012). Contudo, nestes casos existe sempre a necessidade de efetuar o transporte destes substratos com as inerentes desvantagens, tanto a nível ambiental como económico. Existem assim poucas referências na literatura relativamente à codigestão de ChS com outros substratos provenientes do mesmo local, como é o caso dos animais mortos. A possibilidade de usar o processo de DA na própria exploração para digerir cadáveres tem sido pouco considerado. Existem, portanto, poucas referências associadas à DA desta matéria, principalmente proveniente da hidrólise de cadáveres, sobre a qual não se encontrou qualquer estudo. Como tal, do que foi possível apurar, nenhum estudo anterior investigou a coDA de ChS e HdS. Os cadáveres de suíno contêm alto teor de matéria orgânica, proteína e lipídios, podendo estabelecer-se como um cosubstrato útil para o processo de coDA (Edstrom, Nordberg & Thyselius, 2003). Weiland (2010), num trabalho sobre o estado da arte e perspectivas da produção de biogás, evidencia que substratos com alto conteúdo de gorduras, são potencialmente muito vantajosos para a produção de biogás, no entanto Siddique & Wahid (2018) referem que as altas concentrações de lípidos podem criar problemas nos digestores anaeróbios, devido a uma possível concentração de amónia e AOCL, resultando na inibição dos microrganismos.

Posto isto, e no sentido de maximizar o processo de coDA, é evidente a necessidade em investigar a utilização do HdS como cosubstrato.

4.6. Pré-tratamento dos substratos orgânicos

Tal como a coDA, a aplicação de pré-tratamento aos substratos pode constituir uma importante estratégia na otimização do processo de produção de biogás (Shah *et al.*, 2014). A estratégia visa melhorar o processo, transformando estruturas complexas de alguns substratos em compostos mais facilmente biodegradáveis para os microrganismos, podendo resultar num aumento da velocidade de degradação dos substratos (Armah & Armah, 2017). Estas modificações físico-químicas dos substratos têm como objetivos aumentar a carência química de oxigénio (CQO) e carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), libertar os nutrientes intracelulares dos substratos e aumentar a produção de biogás (Neshat *et al.*, 2017).

Neste sentido, inúmeras abordagens de pré-tratamento podem ser utilizadas, como métodos físicos, térmicos, químicos, biológicos e combinados (Mehariya *et al.*, 2018), conforme classificação apresentada na Figura 11. O pré-tratamento combinado é apontado como a estratégia mais utilizada, por constituir na maioria dos estudos, a melhor opção para aumentar a biodegradabilidade dos substratos (Shah *et al.*, 2014). Contudo, a seleção do método de pré-tratamento depende fortemente da composição do substrato, não existindo nenhuma tecnologia específica para todos os sistemas e substratos utilizados na DA. A definição da tecnologia de pré-tratamento mais adequada à composição do substrato, de modo a aumentar a disponibilidade é, portanto, um grande desafio. Na seleção, é fundamental considerar também os custos de energia, pois na maioria dos casos, os pré-tratamentos que requerem mais energia são os que têm um impacto maior na taxa de degradação e na produção de biogás (Montgomery & Bochmann, 2014).

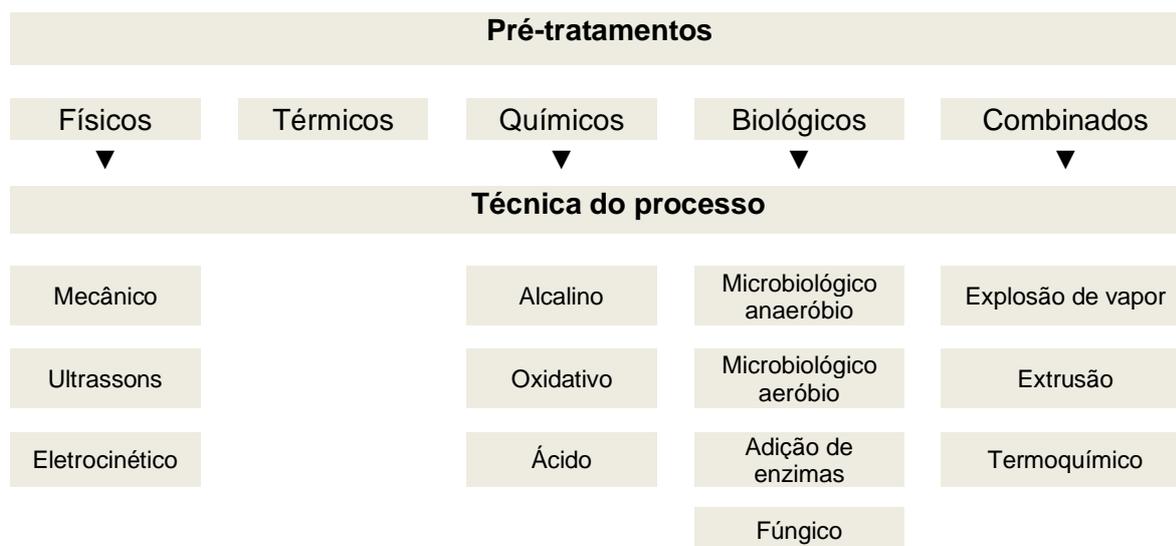


Figura 11 - Classificação dos pré-tratamentos utilizados na DA. Adaptado (Montgomery & Bochmann, 2014).

A maioria dos resíduos utilizados como substratos na DA, destacando os resíduos animais provenientes da atividade pecuária, por integrarem o âmbito do presente estudo, podem ser constituídos por uma parte de matéria lenhocelulósica. Os microrganismos não conseguem degradar facilmente estruturas complexas, como é o caso da celulose, hemicelulose e lenhina dos substratos lenhocelulósicos, tornando a hidrólise dessa matéria um processo lento e difícil. Para este tipo de substratos, são usados principalmente os pré-tratamentos térmicos, químicos e termoquímicos (Rafique *et al.*, 2010).

4.6.1. Pré-tratamentos físicos

Os pré-tratamentos físicos incluem principalmente tratamentos mecânicos, sendo ainda considerados os ultrassons e a desintegração eletrocinética (Shah *et al.*, 2014).

O **pré-tratamento mecânico** consiste na libertação do composto celular e aumento da área superficial específica, através da decomposição ou trituração das partículas sólidas do substrato. Possibilita uma melhoria do processo anaeróbio, pois o aumento da área superficial fornece um melhor contato entre o substrato e as bactérias anaeróbias (Ren *et al.*, 2017). É um pré-tratamento importante para substratos lenhocelulósicos, onde um tamanho de partícula de 1 a 2 mm é essencial à hidrólise eficaz da lenhocelulose. É realizado por moinhos, podendo ocorrer em moinhos de martelos e/ou moinhos de faca, dependendo se se pretende moer e/ou cortar o substrato. À escala industrial, os problemas

de processamento de substratos muito fibrosos, volumosos ou não homogêneos, podem ser evitados pela combinação das operações de corte e de moagem. Este pré-tratamento apresenta um baixo custo operacional e uma degradação mais completa da matéria orgânica, contudo os moinhos podem ser danificados pelos materiais inertes presentes no substrato, como pedras ou pedaços de metal, resultando em reparações de elevado custo (Montgomery & Bochmann, 2014).

Algumas tecnologias de pré-tratamento, como os **ultrassons** e a **desintegração eletrocinética**, são adequadas a outros substratos, para além do material lenhocelulósico. Em substratos como as lamas de ETAR, estes pré-tratamentos criam condições mais favoráveis para uma melhor biodegradação e produção de biogás. Podem ser também usados como pós-tratamento para tratar o efluente líquido de digestores anaeróbios, por exemplo, para ajudar na separação sólido-líquido (Montgomery & Bochmann, 2014).

4.6.2. Pré-tratamentos térmicos

O processo de hidrólise de compostos orgânicos pode ser promovido utilizando o pré-tratamento térmico, no qual a citomembrana dos materiais constituintes do substrato é desintegrada. Resulta um aumento linear da produção cumulativa de biogás e um aumento exponencial da eficiência de remoção de SV (Ren *et al.*, 2017). Normalmente, o substrato é aquecido entre 125 a 190 °C, sob pressão e mantendo a temperatura até 1 hora. A elevada necessidade energética deste pré-tratamento, derivada da alta temperatura requerida, reduz a rentabilidade geral do processo, contudo pode ser compensada com o aumento da produção de biogás. É mais adequado em locais onde existe um suprimento de calor residual. O pré-tratamento térmico pode ser utilizado em alguns substratos, como é o caso dos SPOA que requerem higienização (1 hora a 70 °C) ou esterilização (20 minutos a 133 °C) antes da DA. Assim, além do cumprimento de requisitos legais, este pré-tratamento pode aumentar a taxa de degradação anaeróbia (Montgomery & Bochmann, 2014).

4.6.3. Pré-tratamentos químicos

Este pré-tratamento é frequentemente usado para quebrar as ligações de materiais lenhocelulósicos, que são resistentes à hidrólise devido à sua estrutura e composição (Shah *et al.*, 2014).

Um método eficaz de **pré-tratamento alcalino** consiste no uso de reagentes como o hidróxido de sódio (NaOH) (Siddique & Wahid, 2018). Os **pré-tratamentos oxidativos**

envolvem a utilização de oxigénio a temperaturas de 260 °C e pressões de 10 MPa, apresentando desvantagens como odores, corrosão e elevado consumo de energia (Harris & McCabe, 2015). O **pré-tratamento ácido** não é suficiente para degradar materiais lenhocelulósicos, sendo normalmente utilizado em combinação com o calor, num processo combinado designado termoquímico (Montgomery & Bochmann, 2014).

4.6.4. Pré-tratamentos biológicos

Comparativamente com os pré-tratamentos anteriores, os biológicos são ecológicos, consomem menos energia, e não produzem ou requerem nenhum produto químico tóxico. Contudo, são sensíveis a fatores ambientais e traduzem-se num processo lento (Siddique & Wahid, 2018).

O pré-tratamento microbiológico pode ser **anaeróbio**, também conhecido como pré-acidificação, digestão em dois estágios ou fermentação escura. A hidrólise e acidogénese decorrem num primeiro estágio e a produção de CH₄ num segundo estágio. Esta etapa de pré-acidificação promove um ambiente ideal para as enzimas hidrolíticas que funcionam melhor numa gama de pH entre 4 e 6, resultando em taxas de digestão superiores. É um método eficaz para uma variedade de substratos diferentes, e as taxas de digestão mais rápidas podem compensar o custo do reator adicional. Além disso, são obtidas maiores concentrações de CH₄ no biogás, baixando os custos de *upgrading* do biogás para biometano. Por tudo isto, esta configuração tem vindo a ser utilizada cada vez mais em grande escala. O pré-tratamento microbiológico também pode ser **aeróbio**, onde alguns microrganismos aeróbicos produzem enzimas degradadoras de celulose, hemicelulose e lenhina rapidamente e em grandes quantidades, que solubilizam o substrato. Trata-se de um método consideravelmente mais rápido, mas com a desvantagem de grande parte da matéria orgânica que pode ser degradada em CH₄, ser degradada em CO₂ se a fase de pré-tratamento for muito longa. A acidificação durante o pré-tratamento pode ser evitada com a adição de hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃) como tampão (Montgomery & Bochmann, 2014). Através de um digestor anaeróbio de pré-tratamento é possível ainda a combinação destes dois últimos processos, promovendo um método designado micro-arejamento. Esta pequena injeção de oxigénio é benéfica para as bactérias hidrolíticas facultativas, promovendo uma melhor hidrólise e resultando num aumento da produção de CH₄ (Mehariya *et al.*, 2018).

Os pré-tratamentos biológicos podem consistir também na **adição de enzimas**, de modo a promover a hidrólise do substrato e aumentar a taxa da DA (Ren *et al.*, 2017). Embora as enzimas que decompõem o material já existam nos digestores anaeróbios, pois

são produzidas pelos microrganismos da DA, podem ser adicionadas misturas de enzimas para melhorar a degradação dos compostos orgânicos. Este processo consiste no pré-tratamento por adição de enzimas, e pode ser efetuado de três maneiras diferentes: por adição direta a um digestor anaeróbio de estágio único; por adição ao reator de hidrólise e acidificação, o primeiro estágio de um sistema de dois estágios; ou por adição a um reator de pré-tratamento enzimático dedicado (Montgomery & Bochmann, 2014). Em termos económicos, a adição de enzimas tem como impacto um aumento nos custos de produção, mas entre as diferentes estratégias de pré-tratamento é o mais benéfico, com consumo insignificante de energia e menor custo operacional. Uma desvantagem é a geração de odores (Mehariya *et al.*, 2018).

O **pré-tratamento fúngico** é um método que recorre a determinados fungos para remover poluentes inibidores da DA, como é o caso de toxinas fenólicas presentes em águas residuais. Esses poluentes podem inibir a DA ou causar problemas durante o uso do digerido, podendo esta estratégia também ser aplicada como pós-tratamento, removendo poluentes do digerido (Montgomery & Bochmann, 2014).

4.6.5. Pré-tratamentos combinados

Os processos combinados não podem ser classificados como pré-tratamentos mecânicos, térmicos ou químicos, pois utilizam uma combinação destes mecanismos. Por esta razão, tornam-se mais complexos, requerem um elevado consumo de energia, mas também são mais eficazes (Harris & McCabe, 2015).

O **pré-tratamento por explosão de vapor** consiste no aquecimento do substrato num sistema fechado, a uma temperatura tipicamente de 160 a 220 °C, com conseqüente aumento de pressão. Após um tempo de retenção de cerca de 5 a 60 minutos, a pressão é libertada repentinamente, fazendo com que a água intracelular evapore muito rapidamente. Aumenta a degradabilidade dos substratos ao romper as células e fibras circundantes. A **extrusão** é um processo adaptado de outras indústrias e combina os pré-tratamentos mecânicos e térmicos para a preparação de substratos a usar na produção de biogás. Nas extrusoras, os substratos são submetidos a alto cisalhamento, temperatura e pressão quando empurrados para fora de um orifício, resultando na quebra de fibras duras. Nos pré-tratamentos térmicos e químicos combinados, designados **termoquímicos**, diferentes tipos de bases e ácidos são usados na presença de calor. Embora este pré-tratamento tenha sido utilizado em escala piloto várias vezes, atualmente não existem aplicações em larga escala para produção de biogás (Montgomery & Bochmann, 2014).

4.6.6. Pré-tratamentos em substratos de suinicultura

Nos subprodutos animais constituídos por resíduos de suinicultura é normalmente associado o pré-tratamento térmico, pois permite o cumprimento do requisito legal de esterilização previamente à DA. O efeito deste pré-tratamento neste tipo de substratos está associado a resultados divergentes, reportando-se, por exemplo, que a produção de biogás a partir de substratos pré-tratados nem sempre é maior do que a obtida a partir de substratos não tratados. Em alguns casos, o pré-tratamento térmico pode causar a formação de compostos recalcitrantes, sendo assim considerado como tendo um efeito negativo com influência no rendimento de biogás (Carrere *et al.*, 2015) Em contrapartida, Rafique *et al.* (2010) investigaram o efeito da aplicação do pré-tratamento térmico, numa gama de temperatura entre 50 °C a 150 °C, no potencial de produção de biogás a partir de estrume de suíno, reportando que o pré-tratamento térmico aumentou a produção de biogás na faixa de temperatura de pré-tratamento entre 50 °C e 100 °C. O aumento máximo verificado foi de 28 % de produção acumulada de biogás, a uma temperatura de 100 °C, conforme representado na Figura 12. Concluiu-se assim neste estudo, uma tendência de melhoria na produção de biogás com o aumento da temperatura até 100 °C, devido ao aumento da acessibilidade e biodegradabilidade do substrato. Acima dessa temperatura, o potencial de biogás diminuiu rapidamente com o aumento da temperatura, indicando que a temperaturas mais elevadas não existe necessariamente maior produção de biogás. O estudo justifica este resultado com a diminuição da biodegradabilidade do substrato devido à possível formação de compostos orgânicos e tóxicos complexos, com o aumento da temperatura acima de 100 °C.

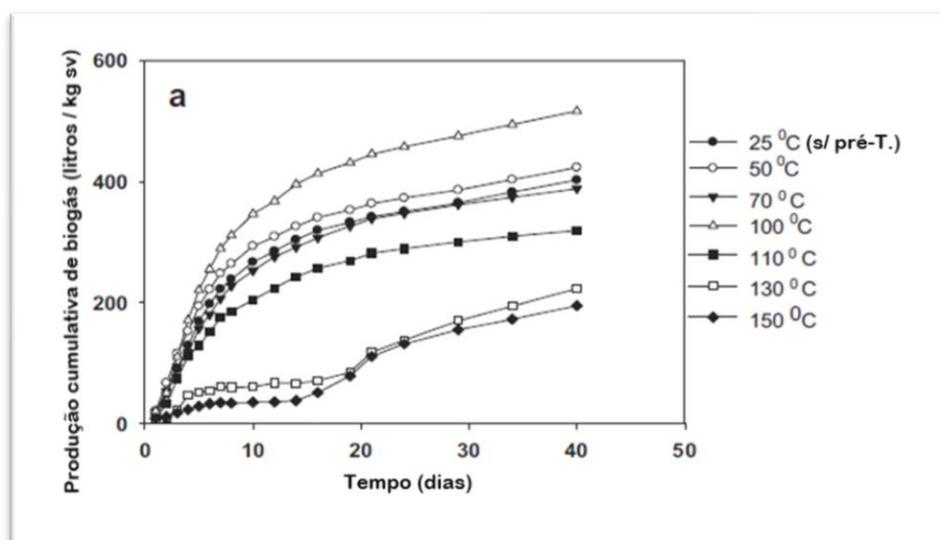


Figura 12 - Produção de biogás depois do pré-tratamento térmico. Adaptado (Rafique *et al.*, 2010).

4.7. Digestores Anaeróbios

O processo anaeróbio realiza-se em reatores, digestores ou fermentadores anaeróbios onde os microrganismos (biomassa) entram em contacto com o substrato. A estes três termos é atribuído o mesmo significado. O termo digestor é aplicado no sentido em que os microrganismos digerem o substrato produzindo CH₄ e outros gases. Do mesmo modo, ocorre uma fermentação que liberta gases devido à ação microbiana, utilizando-se por isso o termo fermentador. O termo reator deve-se ao facto de o processo ser caracterizado como biológico, onde se desenvolvem reações químicas/bioquímicas. Em sistemas que visam principalmente a produção de biogás, em vez do tratamento de resíduos, o termo correntemente aplicado é de digestor de biogás (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012).

Os digestores anaeróbios estão disponíveis em vários *designs* e configurações, sendo classificados conforme mostra a Figura 13, com base no teor de sólidos da matéria-prima e no modo de alimentação, na taxa de carga orgânica, no número de estágios/fases e no modo de interação da biomassa com o substrato (Nizami, Saville & MacLean, 2013).

O *design* do digestor é fundamental para garantir uma elevada taxa de produção de biogás. É necessário ter em consideração os parâmetros operacionais do processo, como o TRH, a mistura, o volume do reator, a temperatura, assim como as propriedades específicas do substrato. O *design* otimizado de um digestor deve contemplar um TRH reduzido e uma carga orgânica elevada (Shah *et al.*, 2014).

Base de classificação	Digestores anaeróbios			
Teor de sólidos	▶	Via seca	Via húmida	
Modo de alimentação	▶	Contínuo	Descontínuo	
Taxa de carga	▶	Baixa taxa	Alta taxa	
Número de estágios	▶	1 estágio	2 estágios	Múltiplos estágios
Biomassa	▶	Suspensa	Fixa	

Figura 13 - Classificação de digestores anaeróbios. Adaptado (Nizami, Saville & MacLean, 2013).

A DA pode ocorrer por via seca ou via húmida, consoante o teor de sólidos do substrato. Os digestores anaeróbios de via seca são alimentados com matéria-prima que contém 20 a 40 % de matéria seca, enquanto que os digestores húmidos recebem matéria-prima com menos de 20 % de matéria seca (Nizami & Murphy, 2010).

Relativamente ao modo de alimentação do substrato e de extração dos resíduos digeridos, os digestores são classificados como contínuos ou descontínuos. No modo contínuo, a adição do substrato e a remoção do digerido ocorrem em intervalos regulares, mecanicamente ou através do substrato acabado de inserir. Nos sistemas descontínuos, o digestor é alimentado e selado até à degradação completa do substrato. A alimentação é efetuada em tempos alternados com a descarga do digerido (Shah *et al.*, 2014).

Os digestores são também classificados quanto à taxa de carga do substrato de alimentação. Nos digestores de baixa taxa, também designados por digestores convencionais, para que a DA ocorra de modo significativo, são necessários valores de TRH na ordem dos 40 a 50 dias. Os digestores de alta taxa, caracterizados pela introdução de dispositivos que retêm a massa ativa de microrganismos anaeróbios, permitem uma taxa de digestão do substrato mais elevada. Estes sistemas permitem obter baixos TRH e elevados TRS, com a manutenção dos microrganismos no digestor, através da sedimentação e recirculação da biomassa, aderidos em suportes ou agregando-se formando flocos sedimentáveis (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012).

Os processos de DA podem ainda ser classificados quanto ao número de estágios, referente ao número de digestores utilizados (um, dois ou em múltiplos estágios). Quando todas as etapas microbiológicas da DA ocorrem em apenas um digestor, a classificação é de um estágio. Na digestão em dois estágios, as diferentes etapas podem ser separadas por dois digestores (Nizami & Murphy, 2010).

No que diz respeito ao modo como a biomassa se relaciona com a matéria a digerir, os digestores podem assumir diferentes configurações. Existem dois grupos de digestores com base no modo como a biomassa é retida. Nos digestores de biomassa suspensa não existe nenhum meio de suporte dos microrganismos, estando incluídos os digestores de mistura completa, de contacto, de fluxo em pistão e de leito de lamas de fluxo ascendente (*UASB: Upflow Anaerobic Sludge Blanket*). Nos digestores de biomassa fixa são utilizados meios de suporte para aumentar a superfície de aderência dos microrganismos. Estes digestores podem ser de leito móvel, como os digestores de leito fluidizado; e de leito fixo onde se incluem os filtros e híbridos anaeróbios (Pinto *et al.*, 2008).

As características do substrato, as condições operacionais e os custos de investimento e manutenção são os principais fatores a ter em conta na escolha do tipo de tecnologia a implementar (Mehariya *et al.*, 2018).

A Tabela 10 mostra uma análise comparativa dos digestores anaeróbios descritos.

Tabela 10 - Comparação dos vários digestores. Adaptado (Nizami, Saville, & MacLean, 2013, Shah *et al.*, 2014).

Digestor	Pontos fortes	Pontos fracos
Via seca	- TRS elevado; - Controlo da alimentação.	- Maior dificuldade na mistura da matéria-prima; - Manuseamento de resíduos mais complexo.
Via húmida	- Diluição de agentes inibidores; - Maior controlo do processo.	- Elevado consumo de água e energia; - Sensibilidade a choques de carga.
Contínuo	- <i>Design</i> e operação simples; - Custo de investimento reduzido.	- Maior produção de AOV; - Rápida acidificação.
Descontínuo	- Operação e manutenção simples; - Baixo custo do processo.	- Produção de biogás com baixo rendimento; - Digestor com maior volume.
1 estágio	- <i>Design</i> simples com menos problemas técnicos; - Opção mais económica.	- TRH elevado; - Formação de espuma.
2 estágios	- Alimentação constante do segundo estágio; - Processo mais robusto.	- Custo de investimento e manutenção maior; - Maior complexidade.
Alta taxa	- Menor TRH; - Custo de investimento reduzido.	- Início do processo demorado; - Apenas disponível em pequena escala.

A construção dos digestores anaeróbios pode ser efetuada recorrendo a diferentes materiais. Podem ser construídos em aço, plástico, betão ou alvenaria (Armah & Armah, 2017). Existem vários tipos principais de digestores e com diversas combinações, formando sistemas híbridos. Nenhum sistema pode ser apontado como ideal para todas as situações. Além dos parâmetros de operação e das características do substrato, a seleção do digestor depende também do objetivo, nomeadamente se é para manter o sistema

simples ou para melhorar a produção de energia e/ou a taxa de tratamento de resíduos (Merlin & Boileau, 2013).

Em países em desenvolvimento, como Índia, Paquistão, China ou países africanos, a maioria sob influencia de clima tropical, não existe necessidade de adicionar calor ao processo para manter as condições mesófilas. Estes tipos de digestores, conforme apresentado nas Figuras 14 e 15, assumem por isso configurações bastante simples. (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012).

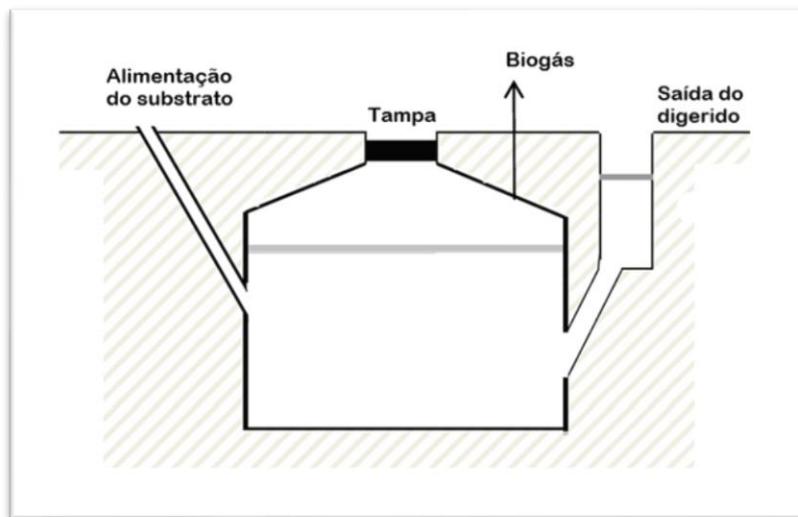


Figura 14 - Digestor tradicional chinês. Adaptado (Merlin & Boileau, 2013).

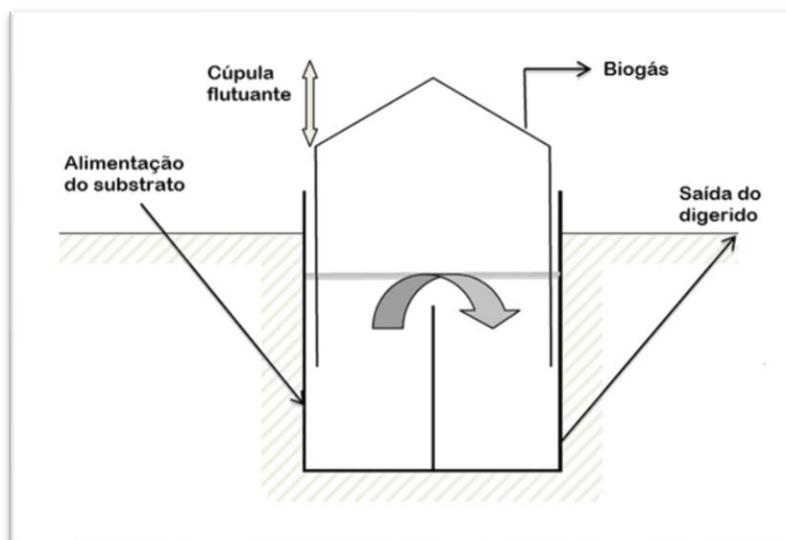


Figura 15 - Digestor rural indiano. Adaptado (Merlin & Boileau, 2013).

O modelo tradicional chinês é construído em alvenaria no subsolo, e normalmente é associado a problemas de funcionamento, como perdas elevadas do biogás produzido. O digestor rural usado na Índia tem um *design* diferente. Consiste em dois cilindros metálicos, o superior movendo-se ao longo de uma guia, constituindo uma cúpula flutuante. Em alguns casos, este digestor pode ter partes não enterradas, existindo perdas significativas de calor (Merlin & Boileau, 2013).

Para a produção de biogás em pequena escala, como é o caso de explorações agrícolas e pecuárias, normalmente são adotados digestores simples, robustos e sem necessidade de serem operados por especialistas. Os digestores de baixa taxa apresentam nestes casos maior viabilidade económica (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012).

O digestor do tipo “*pulsed*”, Figura 16, utilizado para substratos líquidos, é constituído por duas câmaras ligadas por uma válvula na fase gasosa. Na segunda câmara, a saída de biogás é impulsionada pela produção de biogás que ocorre na primeira. Com a abertura repentina da válvula, a pressão das câmaras é equilibrada, ocorrendo um movimento de onda. Este movimento promove a mistura do líquido e a saída de biogás da primeira câmara (Merlin & Boileau, 2013).

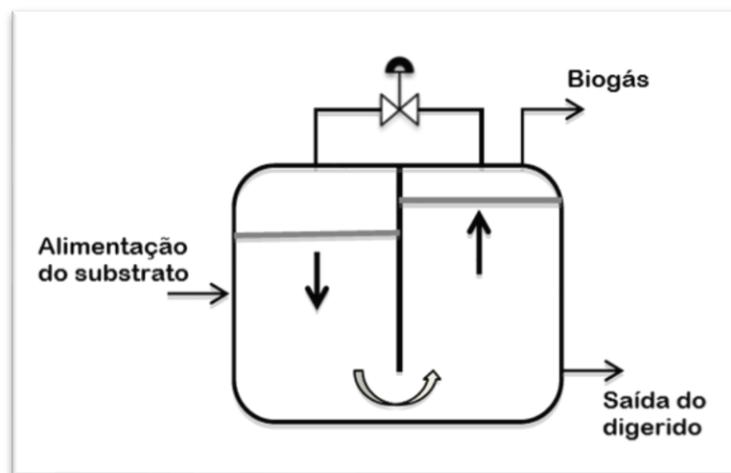


Figura 16 - Digestor anaeróbio “*pulsed*”. Adaptado (Merlin & Boileau, 2013).

Outros tipos de digestores, também pouco complexos, são os sistemas descontínuos sequenciais e os sistemas de lagoa coberta. Os primeiros são adequados para a operação com substratos contendo maior teor de sólidos, como é o caso dos resíduos agrícolas. Nestes digestores, metade do digerido do ciclo anterior permanece no

reator, de modo a inocular o próximo ciclo (Nizami, Saville, & MacLean, 2013). Os digestores de lagoa coberta são comumente utilizados em explorações pecuárias, e operam normalmente com um teor de sólidos inferior a 2 % e a temperatura ambiente (Merlin & Boileau, 2013).

A formulação de configurações mais complexas e robustas, principalmente em países desenvolvidos, através da introdução de sistemas de agitação e aquecimento, possibilita que a DA ocorra a uma taxa mais rápida, diminuindo o TRH. O substrato é adicionado a caudal constante, sendo aquecido e misturado, resultando num processo mais estável, eficiente e de fácil operação, permitindo também a construção de digestores de menores dimensões e o aumento da carga orgânica de alimentação (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012). Atualmente, os digestores do tipo *CSTR* (*Continuous Stirred Tank Reactor*) com configuração vertical, conforme a Figura 17, são os mais comuns, sendo usados em 90 % dos processos húmidos (Nizami & Murphy, 2010). São digestores de mistura completa, pois as lamas a digerir são misturadas com o conteúdo do digestor. Estes digestores operam com $TRS = TRH$, e apresentam bons rendimentos de produção de biogás, contudo o TRH pode ser superior a 50 dias, no caso de operar com substratos de difícil degradação (Nizami, Saville & MacLean, 2013).

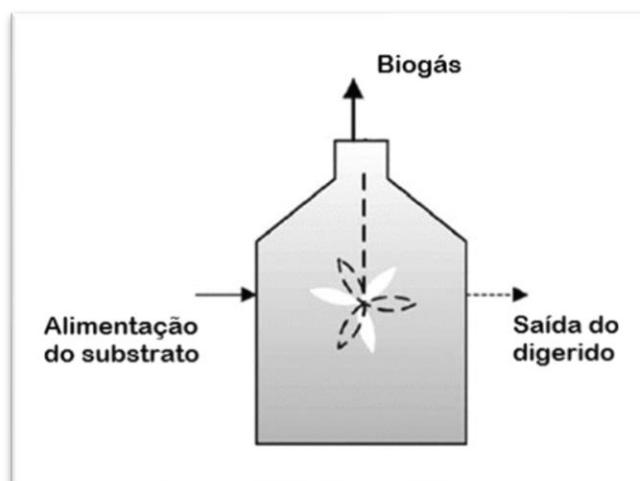


Figura 17 - Digestor anaeróbio *CSTR*. Adaptado (Nizami & Murphy, 2010).

A Figura 18 mostra um digestor de fluxo em pistão, no qual os resíduos fluem de modo semi-contínuo, através de um tanque horizontal. O substrato ao ser introduzido numa das extremidades do reator, provoca a deslocação de toda a massa no interior do digestor. Este digestor é adequado a explorações pecuárias. Opera com temperaturas mesófilas,

com um TRH entre 20 e 30 dias e com um teor de sólidos entre 11 e 14 % (Merlin & Boileau, 2013).

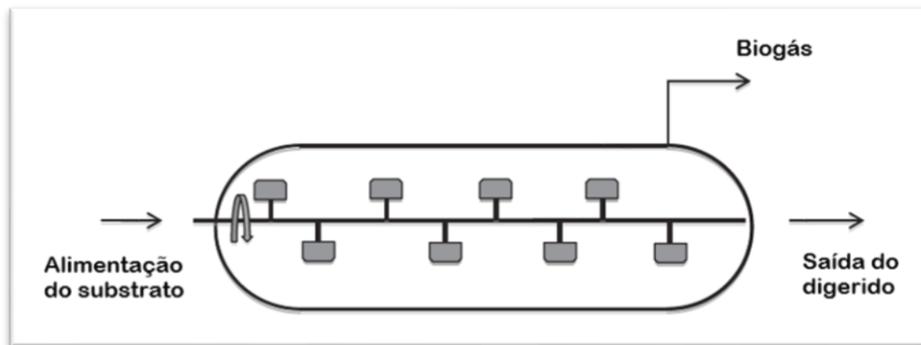


Figura 18 - Digestor anaeróbio Fluxo Pistão. Adaptado (Merlin & Boileau, 2013).

Os digestores do tipo *CSTR* usam principalmente um sistema de um estágio ou um sistema de dois estágios. Estes digestores são muito populares devido ao baixo custo de investimento e operação. Um sistema de DA de um estágio permite um *design* simples, menores custos e apresenta menos problemas técnicos. Com uma configuração de dois estágios, conforme mostra a Figura 19, o processo biológico pode ser separado em duas fases. No primeiro digestor ocorre a hidrólise e a acidogénese, sendo que a utilização dos ácidos orgânicos na acetogénese e metanogénese ocorre no segundo digestor, melhorando a eficiência do processo, no que se refere, nomeadamente, às taxas de degradação e rendimento de CH_4 (Ren *et al.*, 2017). Este sistema, com os dois digestores sob agitação e aquecimento, permite o controlo preciso do pH no primeiro estágio, protegendo os microrganismos metanogénicos presentes no segundo estágio, que são altamente sensíveis às concentrações de AOV (Mehariya *et al.*, 2018).

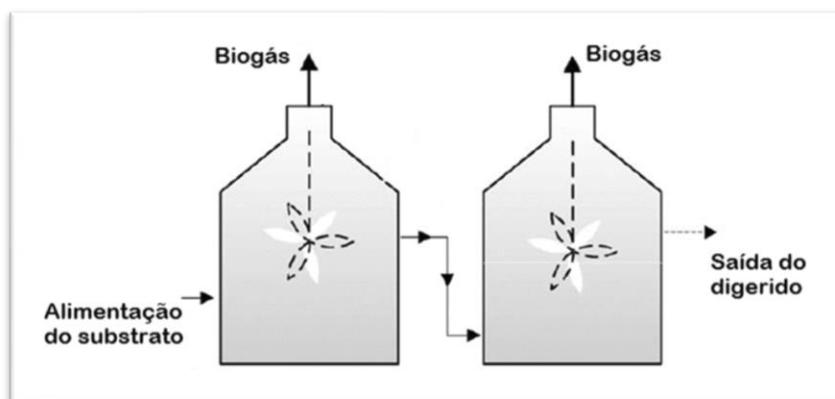


Figura 19 - Configuração de dois estágios do tipo *CSTR*. Adaptado (Nizami & Murphy, 2010).

O principal objetivo do desenvolvimento da tecnologia associada aos digestores anaeróbios tem sido o aumento do tempo de retenção dos microrganismos. A introdução de sistemas de recirculação de biomassa permite que os microrganismos sejam retidos, sendo o valor do TRS superior ao valor do TRH. Esta configuração permite obter melhores taxas de degradação do substrato e a diminuição de volume dos digestores. A figura 20 mostra um digestor anaeróbio de contacto, onde a biomassa é sedimentada num decantador e recirculada (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012). Este digestor é adequado para o tratamento de esgotos diluídos (Sousa, 2018/2019).

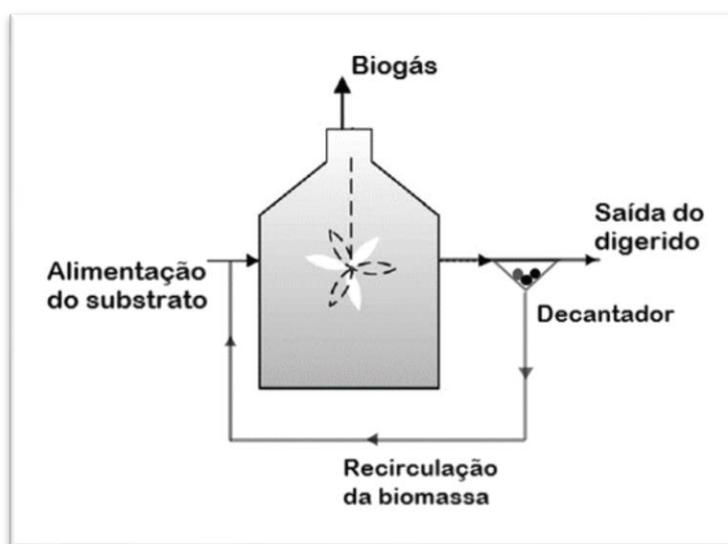


Figura 20 - Digestor anaeróbio de contacto. Adaptado (Sousa, 2018/2019).

Atualmente, em utilizações de pequena escala, estão disponíveis digestores de alta taxa, principalmente o filtro anaeróbio e o *UASB* (Nizami, Saville & MacLean, 2013). Além destes, podem ainda ser utilizados o digestor de leito fluidizado e o digestor híbrido. Este último conjuga o princípio do filtro anaeróbio com o *UASB*, de modo a minimizar as desvantagens destes (Pinto *et al.*, 2008).

O filtro anaeróbio pode operar com fluxo ascendente ou descendente, mas comercialmente apenas está disponível o filtro anaeróbio de fluxo ascendente, pois com este modo de operação, a acumulação de sólidos em suspensão é menor. Este tipo de digestor, de biomassa fixa, não é adequado para a operação com alto teor de sólidos. A permanência dos microrganismos é promovida com recurso a meios de suporte de inertes, onde os microrganismos se fixam, formando um película fina que é conservada no interior

do digestor (Nizami, Saville & MacLean, 2013). Apresenta como desvantagem a tendência para formar caminhos preferenciais e desenvolver zonas mortas (Pinto *et al.*, 2008). A Figura 21(a) mostra um filtro anaeróbio de fluxo ascendente.

O *UASB*, representado na Figura 21(b), opera com um TRH máximo de 12 dias e produz biogás com grande eficiência (Shah *et al.*, 2014). Neste tipo de digestor, de biomassa suspensa, ocorre a formação de flocos resultantes da interação dos microrganismos em suspensão com o material em digestão. A retenção dos microrganismos no digestor está dependente de um balanço entre a corrente ascendente da alimentação e a capacidade de sedimentação desses flocos (Nizami, Saville & MacLean, 2013). No topo do digestor encontra-se um separador gás-sólido para separação da fase líquida. A utilização do *UASB* tem vindo a aumentar nos últimos anos, ao permitir a operação com um teor de sólidos abaixo de 4 % ou acima de 15 %, e também a aplicação de elevadas cargas orgânicas (Shah *et al.*, 2014). Quando sujeito a perturbações operacionais, pode ocorrer a saída de biomassa sofrendo processos de lavagem do sistema (Pinto *et al.*, 2008).

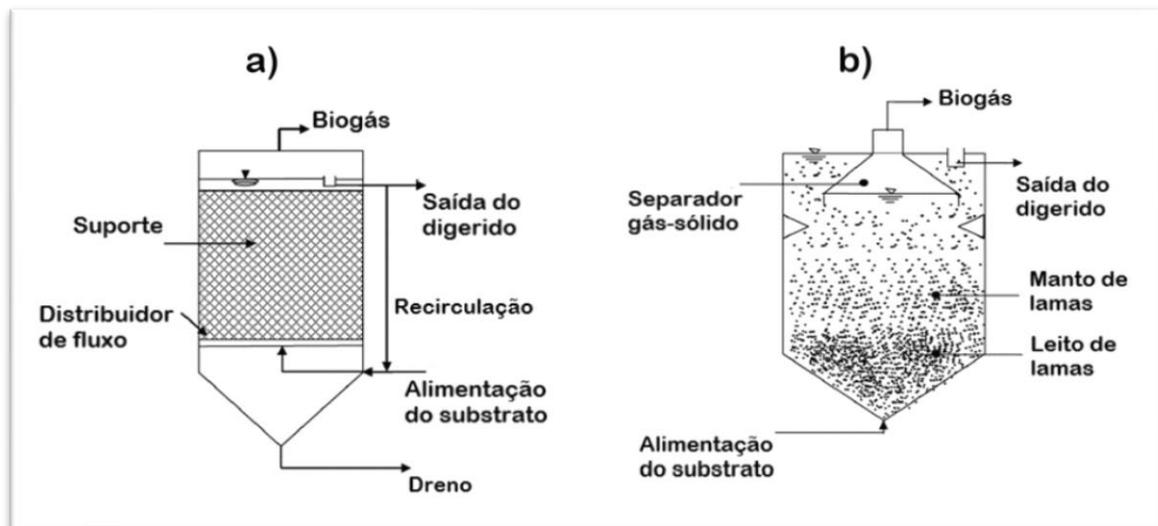


Figura 21 - (a) Filtro anaeróbio; (b) Digestor anaeróbio *UASB*. Adaptado (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012).

4.8. Valorização energética do biogás

O biogás pode ser produzido em aterros sanitários, unidades de DA, e ainda através de processos térmicos de pirólise e gaseificação. As suas características dependem da unidade de produção, podendo ser valorizado constituindo assim uma fonte de energia renovável. Após tratamento adequado através de tecnologias de limpeza, o biogás pode ser utilizado diretamente para produção de energia térmica e elétrica. Recorrendo a tecnologias de purificação, é possível o *upgrading* para biometano, possibilitando a sua valorização como substituto do GN (Moraga, Mulder & Perey, 2019).

4.8.1. Características e aplicação do biogás

O biogás é constituído maioritariamente por CH₄ e CO₂, e por outros constituintes ou impurezas em pequenas quantidades. As concentrações dessas impurezas ou contaminantes dependem da fonte de biogás (Tabatabaei *et al.*, 2019). Na Tabela 11 são descritos de modo resumido os efeitos das principais impurezas no biogás. A remoção de H₂S do biogás é essencial, uma vez que na presença de vapor de água, forma-se ácido sulfúrico (H₂SO₄). Este ácido é extremamente perigoso e corrosivo para motores convencionais, compressores e outros materiais mecânicos (Neshat *et al.*, 2017).

Tabela 11 - Principais impurezas no biogás e seus efeitos. Adaptado (Khan *et al.*, 2017).

Impurezas	Impacto
Água (H ₂ O)	Formação de ácidos que causam a corrosão de diversos equipamentos devido à reação com o sulfureto de hidrogénio, dióxido de carbono e amoníaco; acumulação de água nas tubagens e possíveis condensações ou congelamentos.
Sulfureto de hidrogénio (H ₂ S)	Formação de dióxido de enxofre (SO ₂) e trióxido de enxofre (SO ₃) que ao reagirem com água causam graves problemas de corrosão.
Dióxido de carbono (CO ₂)	Diminuição do poder calorífico do biogás.
Amoníaco (NH ₃)	Formação de óxido de azoto (NO _x), sendo também bastante corrosivo ao reagir com água.
Hidrocarbonetos	Corrosão nos motores devido à combustão.
Siloxanos	Acumulação em componentes e formação de dióxido de silício (SiO ₂) devido à combustão.

O biogás apresenta uma densidade relativa de aproximadamente 0,86 e tem um valor calorífico significativo, logo tem aproveitamento energético. O poder calorífico do biogás é calculado com base na percentagem de CH₄, o seu principal constituinte. Quanto maior a quantidade de CH₄ e menor a de CO₂ no biogás, mais elevado será o seu potencial energético. O CO₂ é inerte em termos de chama e ocupa volume, influenciando negativamente o poder calorífico do biogás. O CH₄ é um gás incolor e inodoro, que ao ser adicionado ao ar compõe uma mistura inflamável. É um GEE, contribuindo cerca de 21 vezes mais para o efeito, comparativamente com o CO₂. O aproveitamento energético do biogás passa pela produção de energia térmica, elétrica, ou pode ser submetido a um processo de purificação para biometano. De entre os vários biocombustíveis, o biometano é um combustível limpo, barato e versátil, esperando-se que venha a desempenhar um papel essencial na bioeconomia circular (Tabatabaei *et al.*, 2019). De acordo com o esquematizado na Figura 22, o biogás é utilizado principalmente em cinco aplicações diferentes.

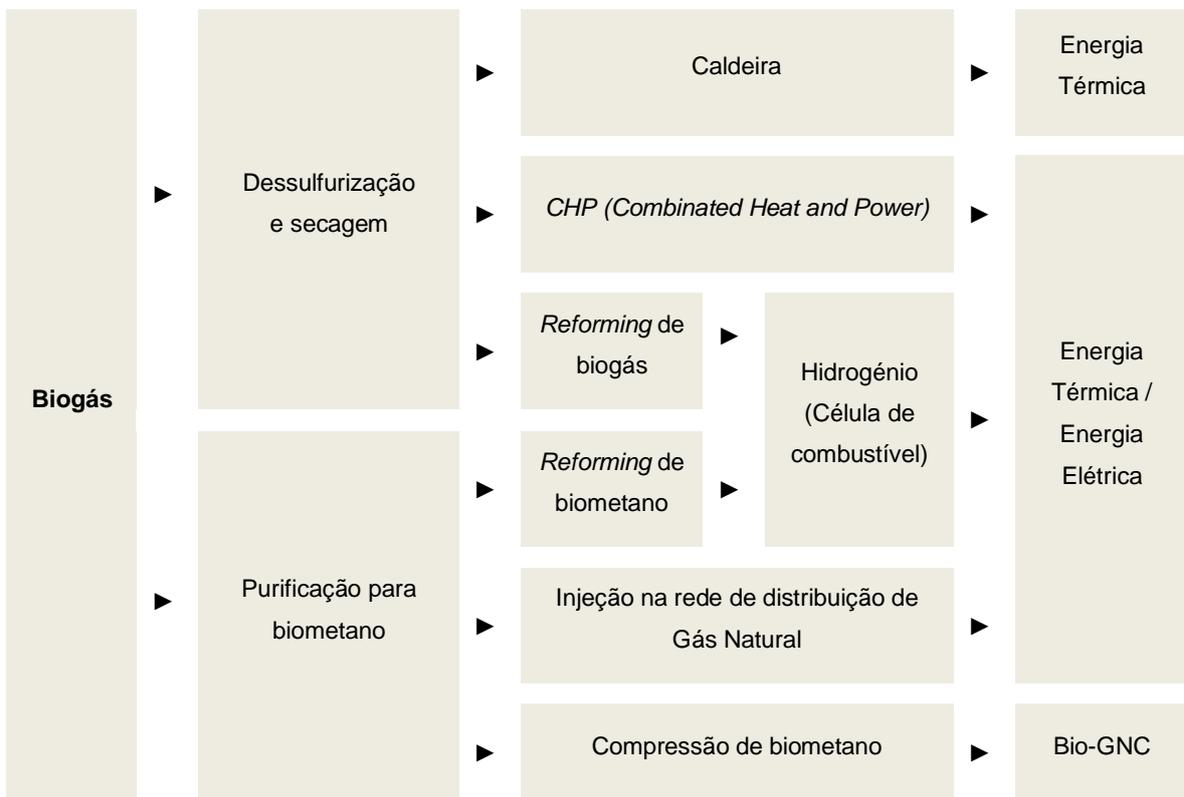
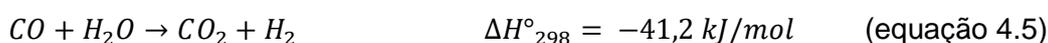
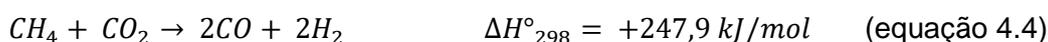
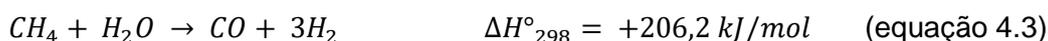


Figura 22 - Potenciais aplicações para o biogás.

- **Produção de calor e vapor** - O biogás pode ser utilizado como combustível em caldeiras para a produção de vapor em diferentes aplicações industriais. O aproveitamento de biogás, através da sua combustão em caldeiras e sem qualquer tipo de tratamento, é uma tecnologia com bastante fiabilidade. No entanto, de modo a evitar problemas de corrosão nas caldeiras, o nível de H_2S deve ser inferior a 1000 ppm. Principalmente em países em desenvolvimento, é utilizado para fins domésticos, na confeção de alimentos e iluminação (Khan *et al.*, 2017).
- **Produção combinada de calor e eletricidade com *CHP (Combinated Heat and Power)*** - O biogás é um combustível barato para a produção de eletricidade e calor, em instalações de cogeração, equipadas com motores de combustão interna ou turbinas a gás. Neste processo não se exige um gás de elevada qualidade, contudo é aconselhável a remoção da água, evitando a sua condensação nas tubagens. O teor de H_2S deve ser inferior a 250 ppm, de forma a evitar a corrosão nos equipamentos. Uma das principais barreiras para a utilização de biogás neste tipo de instalação prende-se com o seu baixo poder calorífico (Kadam & Panwar, 2017).
- **Produção de hidrogénio a partir de biogás** - A reforma de biogás em catalisadores, em vez da reforma de CH_4 , é um método interessante do ponto ecológico e económico para produzir H_2 , permitindo a redução das emissões de CO_2 . Outra vantagem advém do facto de ser um recurso energético doméstico e local. Contudo, antes do processo de reforma, é necessário efetuar a remoção do H_2S , pois é prejudicial para o catalisador de Ni. Atualmente, o H_2 produzido através de biogás é utilizado em células, que convertem de forma eficiente o H_2 em eletricidade. Neste processo, a formação de monóxido de carbono (CO) como subproduto gasoso constitui um problema, sendo que um teor na faixa de 50 ppm atua negativamente na célula de combustível. Uma solução viável para a redução do CO é através da reforma a vapor controlada, conforme as **equações 4.3 e 4.4**, seguida por reações de troca de CO, de acordo com a **equação 4.5** (Khan *et al.*, 2017).



- **Injeção de biometano nas redes de GN, após purificação de biogás** - A purificação do biogás ocorre através de processos de limpeza e purificação, envolvendo tecnologias para remoção dos outros gases presentes no biogás, separando o CH₄ e aumentando assim o seu poder calorífico. Na Tabela 12 são indicadas as capacidades caloríficas de alguns combustíveis comparativamente com a de biogás. O biometano resultante pode ser usado como alternativa ao GN, de origem fóssil, através da injeção nas redes de GN (Kadam & Panwar, 2017).

Tabela 12 - Comparação da capacidade calorífica entre combustíveis. Adaptado (Khan *et al.*, 2017).

Combustível	Capacidade calorífica (MJ/kg)
Diesel	45
GN	50
Biogás	35
Bio-GNC	52

- **Utilização como combustível veicular, após purificação de biogás e compressão** - A utilização comercial do biogás como combustível veicular representa outra forma de valorização, embora ainda com limitações, visto que é necessária uma purificação bastante elevada. Recorrendo a tecnologia adequada, é possível a substituição de um combustível de origem fóssil, o Gás Natural Veicular (GNV), utilizado normalmente como Gás Natural Comprimido (GNC) ou Gás Natural Liquefeito (GNL), por um biocombustível equivalente e com um valor calorífico mais elevado, conforme Tabela 12. Para além da remoção de componentes indesejados do biogás, resultando um teor ≥ 97 % (v/v) de CH₄, este biometano resultante pode ser comprimido (Bio-GNC) ou liquefeito (Bio-GNL) para utilização como combustível veicular (Bio-GNV). Apresenta as mesmas propriedades do GNV em termos de desempenho do motor, consumo de gás e eficiência, logo tem enorme potencial para se tornar no futuro um dos combustíveis veiculares mais sustentáveis, económicos e ecológicos (Khan *et al.*, 2017).

4.8.2. Tecnologias de tratamento e purificação

O controle do nível de impurezas do biogás é essencial ao sucesso da sua valorização. A implantação de tecnologias de tratamento e purificação deve ter em consideração os requisitos de cada aplicação específica do biogás, conforme apresentado na Tabela 13. Os processos de tratamento e purificação do biogás visam o ajuste do poder calorífico e a remoção dos contaminantes que afetam a qualidade do biogás e a vida útil dos equipamentos. Na sua forma mais exigente, estas técnicas visam uma purificação do biogás para obtenção de biometano (Silva & Mezzari, 2019).

Tabela 13 - Diretrizes para tratamento e purificação do biogás. Adaptado (Kadam & Panwar, 2017, Khan *et al.*, 2017).

Aplicação	H ₂ S	CO ₂ (% v/v)	H ₂ O (% v/v)
Produção de calor através de caldeira	< 250 ppm	25 – 30	6
Produção de calor e eletricidade com <i>CHP</i>	< 1000 ppm	25 – 30	< 3
Injeção de biometano na rede de GN	2 - 15 mg/m ³	≤ 3	1 – 8
Combustível veicular (Bio-GNV)	5 mg/m ³	< 4	< 3

A escolha da tecnologia adequada depende de fatores como a quantidade de biogás produzido e sua composição, o nível de purificação requerido e os custos de investimento e operação. Quando o objetivo é o tratamento do biogás, sem o grau de exigência da purificação para biometano, pode ser implementada tecnologia mais simples e com menor custo, desde que sejam cumpridos os requisitos mínimos exigidos para essa aplicação. A obtenção de um grau de tratamento de purificação elevado do biogás, nomeadamente para valorização como biometano, exige a utilização de técnicas mais complexas e dispendiosas, uma vez que permitem remover de forma mais eficiente os contaminantes. Presentemente, já se encontram disponíveis comercialmente diferentes técnicas, apresentadas na Figura 23, que permitem o tratamento e a purificação do biogás (Khan *et al.*, 2017).

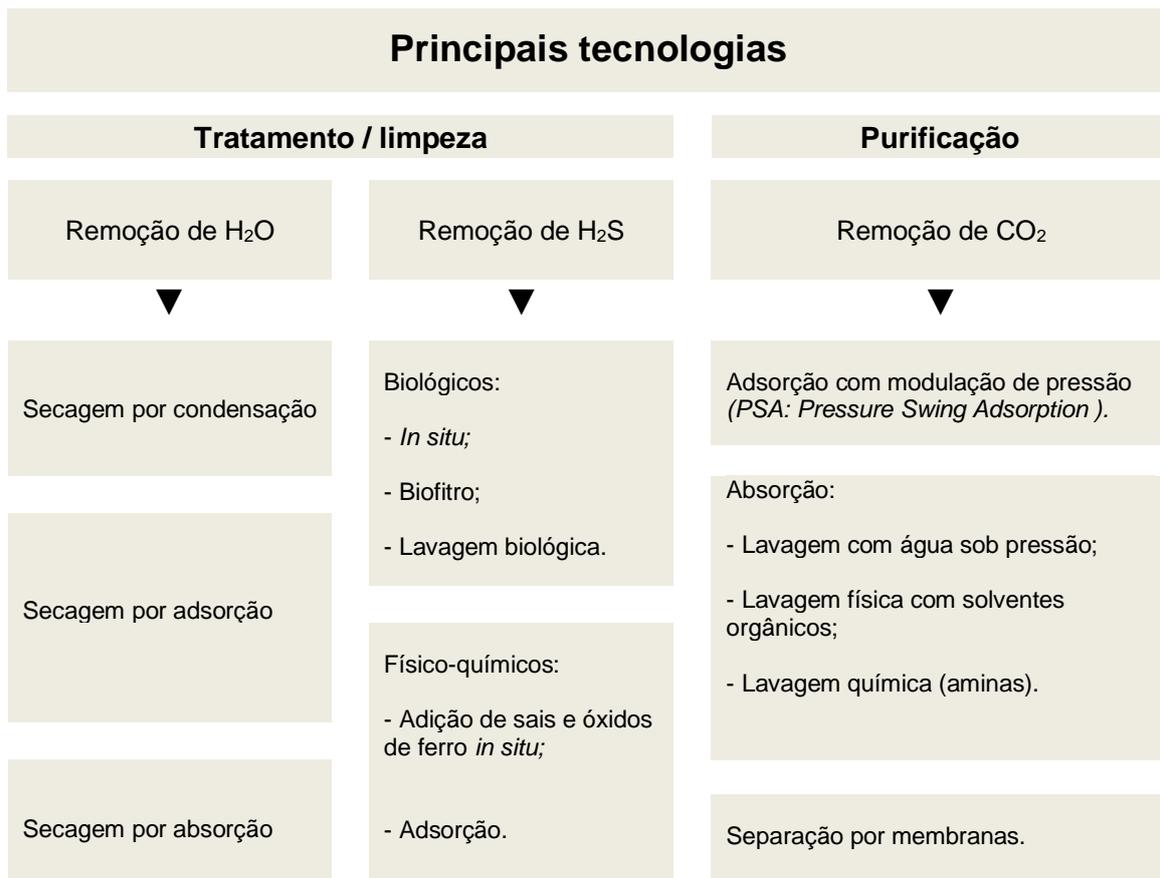


Figura 23 - Principais tecnologias para tratamento e purificação de biogás.

➤ **Remoção de água (Secagem)**

À saída do digestor, o biogás apresenta-se completamente saturado em vapor de água. Dependendo do substrato, a concentração de água no biogás pode variar de 3 a 10 % (v/v) (Santos & Joppert, 2018). A remoção da água é normalmente efetuada numa fase inicial do tratamento, de modo a proteger os equipamentos a jusante contra a corrosão. Além disso, permite o cumprimento das exigências dos estágios de purificação seguintes.

No processo de **secagem por condensação**, a separação do vapor de água do biogás decorre através de separadores de ciclone. As tubagens de biogás podem ainda ser arrefecidas, abaixo do ponto de orvalho do gás, melhorando a condensação do vapor de água. A instalação das tubagens é executada com inclinação e sistema de purga para recolha do condensado (Paterson & Kuhn, 2010).

No processo de **secagem por adsorção** são utilizados reatores cilíndricos que contêm materiais adsorventes. O mais utilizado é a sílica gel, mas existem outros, tais

como, carvão ativado, óxidos de alumínio, óxidos de magnésio e zeólitos. Estes materiais são instalados num leito fixo, que ao saturar é trocado e regenerado. A instalação opera alternadamente com dois reatores, numa coluna ocorre a adsorção à temperatura ambiente e pressão entre 6 a 10 bar, enquanto a coluna saturada é regenerada (Santos & Joppert, 2018).

A **secagem por absorção** é um processo em que o biogás flui através de uma torre de absorção, em contracorrente com uma solução de glicol ou outras substâncias higroscópicas. O vapor de água, assim como hidrocarbonetos e partículas, são quimicamente absorvidos. Trata-se de um tratamento utilizado originalmente no tratamento de GN. A operação decorre em alta pressão, entre 20 a 40 bar, e o processo de regeneração ocorre a temperaturas da ordem de 200 °C (Paterson & Kuhn, 2010).

A Tabela 14 resume as vantagens e desvantagens dos processos de remoção de água do biogás.

Tabela 14 - Vantagens e desvantagens dos principais processos utilizados na remoção de água do biogás. Adaptado (Silva & Mezzari, 2019, Paterson & Kuhn, 2010).

Processo	Vantagens	Desvantagens
Secagem por condensação	<ul style="list-style-type: none"> - Processo simples; - Diminuição do vapor de água no biogás até 0,15 %; - Eliminação de partículas de hidrocarbonetos e óleos; - Possibilidade de aplicação como pré-tratamento em todos os sistemas; - Processo indicado para qualquer caudal de biogás. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevado consumo de energia; - Exige a instalação de tubagens longas com inclinação e resistentes ao congelamento; - Elevados custos de investimento e manutenção; - Não permite atingir os requisitos de purificação de biometano.
Secagem por adsorção	<ul style="list-style-type: none"> - Os materiais adsorventes podem ser regenerados; - Alta taxa de remoção, podendo ser aplicado a qualquer tipo de valorização do biogás; - Baixo custo operacional. 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessário remover previamente as partículas e óleo; - Custo de investimento elevado; - Processo indicado para caudais de biogás pequenos ou médios.
Secagem por absorção	<ul style="list-style-type: none"> - Os materiais podem ser regenerados; - Alta taxa de remoção, podendo ser aplicado a qualquer tipo de valorização do biogás; - Remoção de partículas e hidrocarbonetos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Custo de investimento elevado; - É economicamente viável apenas para caudais elevados de biogás; - Regeneração do material absorvente é efetuada a alta pressão e temperatura.

➤ **Remoção de H₂S (dessulfurização)**

A remoção do H₂S pode ser efetuada através de processos **biológicos** ou **físico-químicos**, podendo ser classificados ainda como internos ou externos, consoante decorram dentro ou fora do digestor. O processo de dessulfurização pode ser dividido em dois níveis, de acordo com a aplicação de valorização pretendida para o biogás. No primeiro nível, o H₂S é reduzido para valores inferiores a 500 ppm, podendo alcançar valores de aproximadamente 100 ppm. O segundo nível permite que as concentrações de H₂S sejam reduzidas para valores inferiores a 0,005 ppm, cumprindo as especificações e requisitos para a aplicação do uso de biometano (Silva & Mezzari, 2019). Para a seleção da tecnologia adequada é necessário ter também em consideração a quantidade de biogás a tratar e a concentração inicial de H₂S. As técnicas biológicas estão em acentuado crescimento, devido ao seu baixo custo e eficiências de remoção de H₂S cada vez maiores, sendo que atualmente o mercado é dominado pelas tecnologias físico-químicas (Santos & Joppert, 2018).

No que respeita aos processos biológicos, a dessulfurização biológica *in situ* é uma tecnologia que se baseia na injeção direta de ar ou oxigénio puro. As bactérias que oxidam o H₂S desenvolvem-se com a presença de oxigénio, ocorrendo o processo de dessulfurização biológica do H₂S em S, que sai do digestor através do digerido. Estes microrganismos oxidantes de sulfureto são amplamente encontrados no meio anaeróbio de biodigestores (Silva & Mezzari, 2019). A tecnologia através de **biofiltro** (filtro percolador) consiste em passar o biogás através de uma coluna com material sintético, formando-se um biofilme. Um fluxo paralelo ou em contracorrente mantém o meio em condições adequadas de humidade e nutrientes, essencial para os microrganismos responsáveis pela degradação do H₂S (Santos & Joppert, 2018). Na **lavagem biológica** (lavador biológico de gás), a remoção de H₂S efetua-se através de uma solução de soda cáustica (ou sulfato de ferro), utilizando um sistema de dois estágios. O primeiro estágio é composto por uma coluna de lavagem do H₂S, através de uma solução de hidróxido de sódio. No segundo estágio, uma coluna com lodo ativado é injetada com ar, uma vez que os microrganismos são aeróbios, ocorrendo a regeneração da solução de lavagem (Paterson & Kuhn, 2010).

A Tabela 15 resume as vantagens e desvantagens de cada processo biológico de remoção de H₂S do biogás.

Tabela 15 - Vantagens e desvantagens dos processos biológicos utilizados na remoção de H₂S do biogás. Adaptado (Paterson & Kuhn, 2010, Santos & Joppert, 2018).

Processo	Vantagens	Desvantagens
<i>In situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Processo simples; - Baixo custo de investimento e manutenção; - Não exige a utilização de produtos químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> - A injeção de oxigênio pode afetar a DA, oxidando o CH₄; - Risco de formação de misturas potencialmente explosivas; - Não permite atingir os requisitos de purificação para obtenção de biometano.
Biofiltro	<ul style="list-style-type: none"> - A injeção de oxigênio é externa ao digestor, não prejudicando a DA; - Não exige a utilização de produtos químicos; - Possibilita a remoção de amônia. 	<ul style="list-style-type: none"> - Injeção elevada de ar através do biofiltro, não sendo adequado para o tratamento de biometano; - Processo indicado para caudais de biogás pequenos; - Necessidade de manutenção extra para renovação dos nutrientes.
Lavagem biológica	<ul style="list-style-type: none"> - A injeção de oxigênio é externa ao digestor, não prejudicando a DA; - Permite atingir os requisitos de purificação para obtenção de biometano; - Processo indicado para caudais elevados de biogás. 	<ul style="list-style-type: none"> - Exige a utilização de produtos químicos; - Custos de manutenção e operação elevados; - Necessidade de introdução de água fresca no processo.

Quanto aos processos físico-químicos, a **adição de sais ou óxidos de ferro *in situ*** (ou precipitação de sulfureto) é um processo de dessulfurização química que ocorre dentro do digestor durante a DA. Reagem com o H₂S, resultando em compostos não solúveis, nomeadamente sulfuretos de ferro, que precipitam e são removidos com os efluentes do digestor. A adição é realizada por dosagem direta com uso de um reator instalado em série na linha de biogás (Silva & Mezzari, 2019). O processo de **adsorção de H₂S** baseia-se na sua retenção num sólido com grande área superficial ou em materiais com alta porosidade interna. Podem ser utilizados diversos materiais adsorventes como carvão ativado, zeólitas sintéticas, gel de sílica ou alumina, óxido de ferro, hidróxido de ferro e óxido de zinco. Os mais utilizados são o carvão ativado e óxidos de ferro impregnados. A utilização do carvão ativado permite obter baixas concentrações de H₂S. Este processo baseia-se na oxidação catalítica do H₂S na superfície do carvão ativado, que pode ser impregnado com catalisadores para aumentar a velocidade da reação e melhorar a capacidade de carga (Paterson & Kuhn, 2010). A Tabela 16 resume as vantagens e desvantagens dos processos físico-químicos utilizados na remoção de H₂S do biogás.

Tabela 16 - Vantagens e desvantagens dos processos físico-químicos utilizados na remoção de H₂S do biogás. Adaptado (Silva & Mezzari, 2019, Paterson & Kuhn, 2010, Santos & Joppert, 2018).

Processo	Vantagens	Desvantagens
Adição de sais ou óxidos de ferro <i>in situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Processo simples com custos reduzidos; - Não requer a injeção de oxigênio; - Não necessita de equipamentos adicionais; - Necessidade de pouca manutenção. 	<ul style="list-style-type: none"> - Não permite atingir os requisitos de purificação para obtenção de biometano; - Formação de precipitados dentro do digestor constitui um potencial problema; - Consumo de produtos químicos.
Adsorção em carvão ativado	<ul style="list-style-type: none"> - Custos de investimento moderados; - Alta taxa de remoção, permitindo atingir os requisitos de purificação para obtenção de biometano; - Com o uso de carvão ativado dopado, a injeção de oxigênio não tem impacto negativo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevados custos energéticos com a regeneração do adsorvente; - Necessidade de manutenção extra derivado da regeneração ou troca frequente do adsorvente; - Não permite o aproveitamento do enxofre extraído.

Dos processos referidos, a adsorção em carvão ativado é o processo mais utilizado de remoção de H₂S no biogás. O processo de adição de sais ou óxidos de ferro *in situ* é normalmente utilizado quando a aplicação do biogás se destina à produção de calor em caldeiras. Os biofiltros são comumente usados para remoção de H₂S, antes de unidades *CHP* para produção de calor e eletricidade. Quando o objetivo é atingir níveis muito baixos de H₂S, com elevada purificação do biogás para obtenção de biometano, a remoção do H₂S é usualmente combinada com a remoção de CO₂ (Santos & Joppert, 2018).

➤ Remoção de dióxido de carbono

O processo de purificação do biogás compreende a remoção de CO₂, sendo necessário principalmente quando o objetivo é a obtenção de biometano para injeção em redes de GN ou utilização como combustível veicular, cumprindo os requisitos padronizados em cada país (Khan *et al.*, 2017). Os principais fatores para a seleção do processo mais adequado são a composição do biogás, a qualidade do biometano, as perdas de CH₄ e os custos associados (Paterson & Kuhn, 2010). Todas as tecnologias comercialmente disponíveis para purificação de biogás, apresentadas na Figura 23, são prioritariamente indicadas para remoção de CO₂, mas também possibilitam a remoção de outras impurezas (Santos & Joppert, 2018). Atualmente, existem sistemas que possibilitam a valorização do CO₂ removido, reforçando a sustentabilidade da produção de biogás e o conceito de bioeconomia circular. Os sistemas inovadores de produção de biometanol, integrados com unidades de produção e purificação de biogás são disso exemplo. Sob

esse conceito, o CO_2 resultante da separação do CH_4 do biogás, juntamente com H_2 , produzido por eletrólise através de eletricidade de fonte renovável, compõem as matérias-primas para a produção de metanol renovável, numa instalação de biogás (Eggemann *et al.*, 2020).

O processo de **adsorção** de CO_2 em meios sólidos adsorventes como zeólito, carvão ativado, sílica ou alumina, para a separação física de biogás, constitui a técnica de adsorção com modulação de pressão (*PSA: Pressure Swing Adsorption*). Este processo é baseado na capacidade que o CO_2 tem de ser adsorvido no meio sólido em altas pressões, e na capacidade de ser dessorvido quando o meio é submetido a baixas pressões. Para o efeito, são utilizadas colunas de adsorção em paralelo, conforme esquematizado na Figura 24, em que cada uma dessas colunas, de forma alternada e após regeneração, inicia novo ciclo. De modo a evitar uma redução de eficiência do processo, componentes do biogás, como H_2O e H_2S , devem ser removidos previamente, uma vez que são adsorvidos irreversivelmente nos sólidos adsorventes. Outros contaminantes presentes no biogás como N_2 e O_2 , poderão, no entanto, ser removidos através desta técnica (Paterson & Kuhn, 2010).

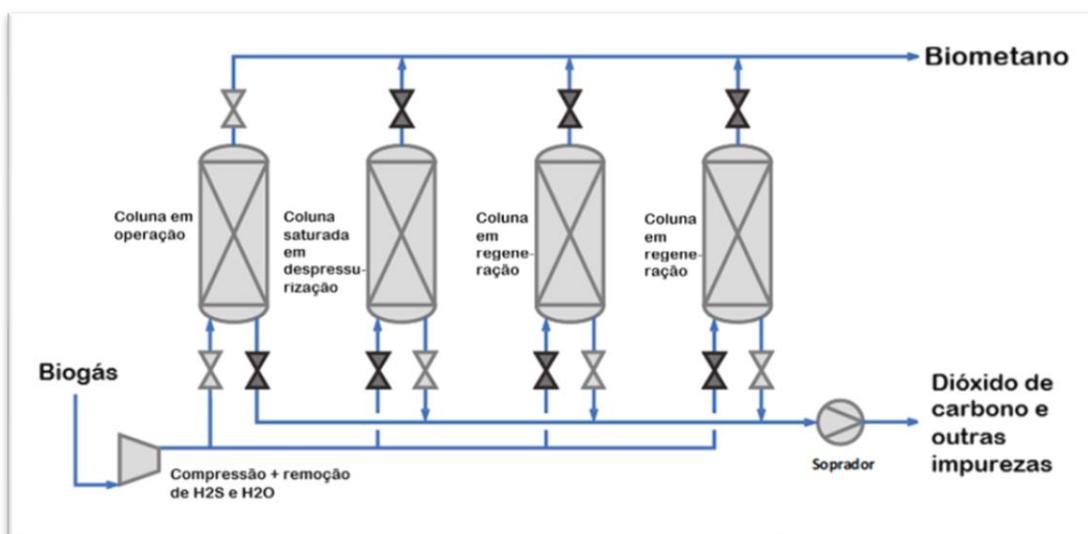


Figura 24 - Esquema do processo de purificação por adsorção. Adaptado (Santos & Joppert, 2018).

O processo de **absorção** depende da solubilidade dos componentes do biogás, ao passar em contracorrente com um solvente líquido, através de uma coluna de lavagem que aumenta a área de contato entre o biogás e o líquido. A técnica mais utilizada para remover o CO_2 do biogás consiste na **lavagem com água sob pressão**. Esta técnica baseia-se no

facto de o CO_2 apresentar maior solubilidade na água, relativamente ao CH_4 (Khan *et al.*, 2017). Também o H_2S presente no biogás apresenta elevada solubilidade em água. Sendo difícil a sua remoção da água de lavagem, é necessário removê-lo previamente do biogás, evitando problemas de corrosão e diminuição da eficiência do processo. Conforme o esquema da Figura 25, o biogás é inicialmente comprimido, sendo depois alimentado à coluna de absorção, onde a água arrefecida ($5\text{ }^\circ\text{C}$) e pressurizada (entre 4 a 10 bar) absorve fisicamente o CO_2 e outras impurezas. A regeneração da água é efetuada, numa primeira fase, com a recuperação do biogás absorvido, sendo reciclado através da injeção na entrada de biogás. A segunda fase da regeneração ocorre numa segunda coluna através de uma contracorrente com ar (Santos & Joppert, 2018). Na **lavagem com solventes orgânicos**, o princípio de funcionamento é o mesmo que na lavagem com água sob pressão, mas a solubilização ocorre num solvente orgânico, como por exemplo o metanol. A principal vantagem deste processo relativamente à lavagem com água é o facto de o CO_2 apresentar maior solubilidade em solventes orgânicos, contudo o custo destes é significativamente maior que o da água, assim como a energia necessária para a sua regeneração. A **lavagem com aminas** é uma técnica de absorção química, onde a solução de lavagem absorve o CO_2 presente no biogás. Este processo envolve a reação química entre a amina e o CO_2 . Tratando-se de uma reação exotérmica, provoca um aumento de temperatura na solução de amina, sendo o CO_2 absorvido com elevada eficiência, pois a taxa de reação entre o CO_2 e a solução de amina aumenta com o aumento da temperatura. Na regeneração da solução de lavagem é utilizado normalmente vapor de água. A utilização desta técnica de absorção tem vindo a crescer nos últimos anos, preferencialmente para caudais de biogás menores e em locais com fontes de calor baratas (Khan *et al.*, 2017).

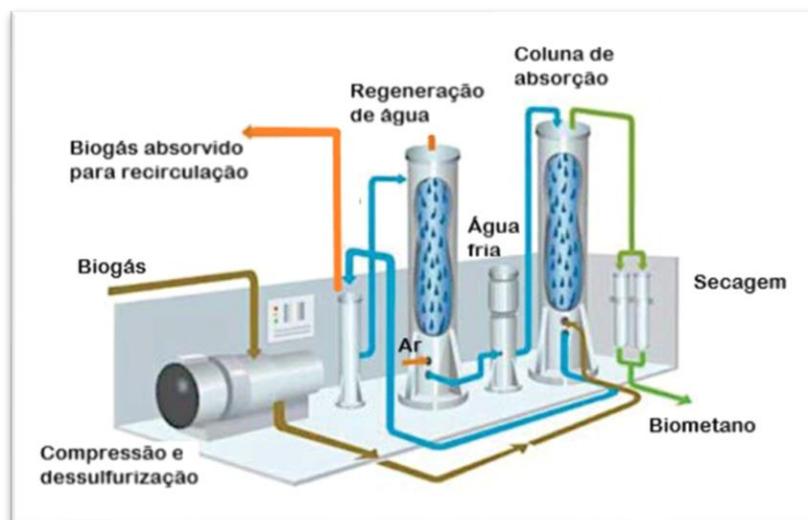


Figura 25 - Esquema do processo de purificação por absorção. Adaptado (Santos & Joppert, 2018).

O princípio da técnica de **separação por membranas** baseia-se na diferença de permeabilidade dos diferentes constituintes do biogás, através da passagem por uma membrana. De acordo com a Figura 26, a separação de gases ocorre através da atuação desta membrana como uma barreira permeável. Enquanto o CH_4 é retido, os restantes constituintes, principalmente o CO_2 , penetram através da membrana, ocorrendo a separação. Atualmente, são usados três tipos diferentes de membranas para purificação de biogás: as poliméricas, as inorgânicas e as membranas de matriz mista. Nos últimos anos, houve uma tendência crescente para a utilização deste processo, devido à disponibilidade de materiais poliméricos altamente seletivos e de baixo custo. Neste processo, a remoção de H_2S e H_2O não é necessária, sendo, no entanto, recomendada para não afetar o desempenho da membrana. A introdução de vários estágios de membranas promete resolver este problema, produzindo biometano com concentração de CH_4 superior a 98 % (v/v) e com baixo custo operacional (Khan *et al.*, 2017).



Figura 26 - Esquema do processo de separação por membrana. Adaptado (Khan *et al.*, 2017).

A Tabela 17 resume as vantagens e desvantagens dos principais processos de purificação de biogás.

Tabela 17 - Vantagens e desvantagens dos processos de purificação de biogás. Adaptado (Khan *et al.*, 2017, Paterson & Kuhn, 2010, Santos & Joppert, 2018).

Processo	Vantagens	Desvantagens
Adsorção com modulação de pressão	<ul style="list-style-type: none"> - Concentração final de CH₄ superior a 96 % (v/v); - Permite a remoção de outras impurezas; - Baixos custos operacionais; - Regeneração dos materiais adsorventes; - Indicado para aplicações em pequena escala. 	<ul style="list-style-type: none"> - Custo de investimento elevado; - Perdas de CH₄ elevadas; - Exige a remoção prévia de H₂O e H₂S; - Elevado consumo de eletricidade; - Controlo de operação exigente.
Lavagem com água sob pressão	<ul style="list-style-type: none"> - Processo flexível e ajustável ao teor de CO₂ presente no biogás; - Concentração final de CH₄ entre 96 % a 99 % (v/v); - Permite a remoção de outras impurezas; - Operação contínua e automática. 	<ul style="list-style-type: none"> - Custos operacionais elevados com a regeneração da água; - Elevado consumo de água e eletricidade; - Perdas de CH₄ elevadas; - Exige a remoção prévia de H₂S.
Lavagem com solventes orgânicos	<ul style="list-style-type: none"> - Processo flexível e ajustável ao caudal de biogás; - Concentração final de CH₄ entre 93 % a 98 % (v/v); - Permite a remoção de outras impurezas; - Menor quantidade de fluido de absorção; - Indicado para aplicações em grande escala. 	<ul style="list-style-type: none"> - Perdas de CH₄ elevadas; - Elevado consumo de eletricidade; - Regeneração da solução de lavagem complexa, com custos operacionais significativos; - Aconselhável a remoção prévia de H₂O e H₂S.
Lavagem química (aminas)	<ul style="list-style-type: none"> - Perdas de CH₄ muito reduzidas, não necessitando de tratar o gás residual; - Concentração final de metano superior a 99 % (v/v); - Processo efetua-se à pressão atmosférica, com baixo consumo de eletricidade. 	<ul style="list-style-type: none"> - Consumo de energia térmica elevado; - Recomendável a remoção de H₂S antes da lavagem química, caso contrário a regeneração requer temperaturas mais elevadas; - Custos operacionais elevados; - Utilização de produtos químicos.
Separação por membranas	<ul style="list-style-type: none"> - Concentração final de CH₄ superior a 96 % (v/v); - Baixo custo de investimento; - Sistema compacto e de instalação simples; - Necessita pouca manutenção; - Permite ajustar o grau de pureza pretendido. 	<ul style="list-style-type: none"> - Recomendável a remoção prévia de H₂S e secagem do biogás, para não afetar o desempenho da membrana; - Elevado consumo de eletricidade; - Perdas de CH₄ elevadas; - Custos operacionais significativos.

➤ **Tecnológicas emergentes**

Outras técnicas atualmente em desenvolvimento, e ainda sem aplicação à escala industrial, prometem resultados eficazes na purificação de biogás.

A separação criogénica é uma solução indicada para a produção de biometano liquefeito. Baseia-se no princípio de que diferentes gases se liquefazem, sob diferentes condições de pressão e temperatura. O biogás previamente seco e dessulfurizado é sujeito a um processo de compressão e arrefecimento, ocorrendo primeiro a liquefação do CO_2 , uma vez que possui um ponto de ebulição superior ao CH_4 , conforme apresentado na Figura 27. Deste modo, é possível a separação destes dois gases. Este processo requer o uso de vários dispositivos e equipamentos, fazendo com que seja uma opção dispendiosa (Santos & Joppert, 2018).

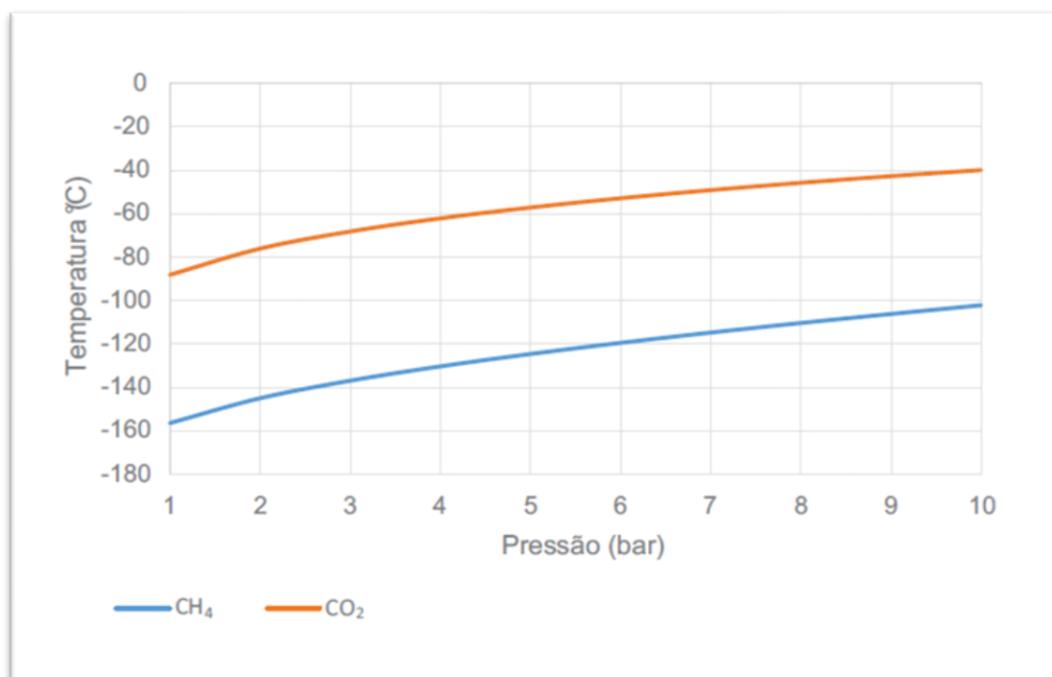


Figura 27 - Temperaturas de ebulição do CH_4 e CO_2 em função da pressão (Santos & Joppert, 2018).

A técnica de **adsorção com modulação de temperatura** (*TSA: Temperature Swing Adsorption*) é também uma técnica recente e consiste na operação com variação da temperatura, em detrimento da variação de pressão do processo de adsorção com modulação de pressão. Através de temperaturas mais baixas, o processo de adsorção torna-se mais eficaz, ocorrendo a regeneração com o aumento da temperatura (Santos & Joppert, 2018).

Outra solução alternativa e inovadora é o **método biológico via metanogênese hidrogenotrófica**, que decorre através da ação de microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos autóctones durante a DA. O CO₂ e o H₂ são convertidos biologicamente em CH₄, sem necessidade de energia adicional, resultando uma concentração de CH₄ no biogás superior a 98 % (v/v). Este processo biológico pode ser classificado de acordo com as seguintes categorias:

- *In situ* – o H₂ é transportado dentro da fase líquida do digestor de biogás reagindo com o CO₂, resultando na produção de CH₄;
- *Ex situ* – o CO₂ e H₂ provêm de fontes externas introduzidos na fase líquida do digestor contendo culturas hidrogenotróficas, resultando na produção de CH₄;
- Híbrido - o processo é *in situ* e *ex situ* e executado em conjunto, sendo otimizado.

Contudo, problemas relacionados com o aumento do pH no digestor, a necessidade de eletricidade excedente para produzir H₂ para introduzir no sistema e a necessidade de um digestor separado na opção híbrida, são ainda limitações à sua aplicação comercial (Khan *et al.*, 2017).

5. Materiais e métodos

5.1. Origem dos substratos utilizados

As amostras de chorume de suinicultura (ChS) e hidrolisado de suíno (HdS) foram recolhidas numa exploração de ciclo fechado, localizada em Lugar do raso, Regueira de Pontes, concelho de Leiria, Portugal. A exploração de suinicultura em causa, Suínidinis, Lda, conta com 520 reprodutoras em permanência, e um efetivo anual de 15600 leitões, 13728 suínos em recria, 13522 suínos em pré-engorda e 13319 suínos em engorda. Esta instalação produz anualmente cerca de 100000 m³ de ChS e 50 m³ de HdS.

No que diz respeito ao ChS foi utilizada a fração tamizada (fração líquida resultante da operação de um tamizador) da primeira de 3 lagoas existentes. O HdS foi retirado diretamente do primeiro de três depósitos existentes. A Figura 28 ilustra uma recolha de amostras do substrato e cosubstrato utilizados neste trabalho, na exploração de suinicultura referida.



Figura 28 - Recolha de amostra de hidrolisado e chorume de suíno.

As recolhas de amostras foram efetuadas nos dias 10/01/2020 e 18/05/2020. Foram transportadas em mala térmica com termoacumuladores, de modo a minimizar a ocorrência de degradação biológica.

5.2. Caracterização das amostras

A caracterização das amostras de ChS e HdS utilizadas nos ensaios preliminares, foi disponibilizada pela empresa que presta serviço de gestão de resíduos na exploração indicada na secção 5.1., com a quantificação dos seguintes parâmetros: sólidos voláteis (SV), sólidos fixos (SF), pH, C total, N total, P total e S. Estes relatórios analíticos são disponibilizados na secção **Anexos A-1 e A-2**.

As amostras relativas aos substratos utilizados no último ensaio, assim como do digerido obtido foram caracterizadas por uma empresa externa. A sua caracterização compreendeu a quantificação dos seguintes parâmetros: SV, SF, C total, N total, P total, S, CQO, CBO₅, azoto Kjeldahl (N- Kjeldahl), azoto amoniacal (N-NH₄) e ácidos fórmico, acético, propiónico e butírico. Os métodos utilizados são os referidos nos relatórios analíticos constantes na secção **Anexos B-1 e B-2**. Neste ensaio, os substratos foram também caracterizados individualmente no que diz respeito aos SV e SF, secção **Anexos C-1 e C-2**.

A caracterização da fração gasosa do biogás produzido no ensaio final foi efetuada através da análise num equipamento da marca *Sewerin*, modelo *EX-TEC® HS 680*, conforme mostra a Figura 29. Foram quantificados os principais constituintes do biogás, nomeadamente CH₄ (% v/v) e CO₂ (% v/v).



Figura 29 - Equipamento utilizado na caracterização da fração gasosa.

5.3. Ensaio laboratoriais

Os ensaios laboratoriais realizados, apresentados na Tabela 18, foram concebidos de modo a dar resposta aos seguintes aspetos:

- Determinação do potencial de produção de biogás resultante da DA de ChS;
- Determinação do potencial da coDA de ChS e HdS, identificando a proporção dos dois substratos que resulta na maior produção de biogás;
- Avaliação do efeito da esterilização, como pré-tratamento térmico dos substratos, na produção de biogás através da coDA de ChS e HdS, assumindo a proporção que resultou na maior produção de biogás;
- Estudo da eficiência da coDA de ChS e HdS, assumindo a proporção que resultou na maior produção de biogás.

Tabela 18 - Ensaio realizados durante o procedimento experimental.

Estudo	Composição da alimentação ChS : HdS		Relação I / S		Volume de alimentação		Digestor
	% (v/v)	ml	ml	% (v/v)	ml		
		100 : 0	22 : 0				
Potencial de produção de biogás	90,9 : 9,1	20 : 2			22		
	81,8 : 18,2	18 : 4	-	-			
	72,7 : 27,3	16 : 6					
	63,6 : 36,4	14 : 8					
	54,5 : 45,5	12 : 10					
	100 : 0	11 : 0			11	Seringas de 100 ml em plástico	
	90,9 : 9,1	10 : 1					
	81,8 : 18,2	9 : 2	-	-			
	72,7 : 27,3	8 : 3					
	63,6 : 36,4	7 : 4					
Efeito da esterilização			11 / 0	padrão			
	90,9 : 9,1	10 : 1	2 / 9	22,2			
			4 / 7	57,1			
Eficiência da coDA	90,9 : 9,1	2454 : 246	-	-	2700	Digestor de 4500 ml em metal com agitação mecânica	

O procedimento experimental utilizado nos estudos desenvolvidos é apresentado de seguida. Os ensaios foram realizados em regime descontínuo, ou seja, os digestores foram alimentados apenas uma vez no início de cada ensaio e selados até a produção de biogás terminar.

5.3.1. Determinação do potencial de produção de biogás

De acordo com o referido nas secções 4.2.9. e 4.5., a coDA permite um melhor balanço de nutrientes através da utilização de substratos complementares, tais como C, N, P e S, resultando num aumento da produção de biogás. O potencial de produção de biogás foi avaliado no presente estudo, testando misturas com diferentes proporções de ChS e HdS, conforme descrito na Tabela 18. A DA da amostra de ChS serve de padrão, permitindo avaliar o efeito do aumento de HdS na coDA destes dois substratos. Estes ensaios decorreram sem introdução de inóculo, uma vez que os substratos utilizados provêm de meios anaeróbios e dispõem de uma comunidade microbiológica capaz de dar início à reação biológica.

Os ensaios foram realizados em seringas de plástico de 100 ml, mantidas à temperatura de $35\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$, numa incubadora da marca *Binder*, conforme mostra a Figura 30.



Figura 30 - Ensaio laboratorial com utilização de seringas de 100 ml.

Na primeira série de ensaios, usou-se um volume de alimentação de 22 ml e procedeu-se à incubação durante 10 dias. A produção de biogás foi avaliada diariamente, através da escala de medição das seringas, e os valores registados foram ajustados aos volumes na temperatura (0 °C) e pressão (1 atm) padrão. Antes de cada medição, os digestores foram agitados manualmente durante 10 a 15 segundos. No final do período de 10 dias, verificou-se que o volume das seringas não seria suficiente para armazenar e medir a totalidade do biogás produzido, pelo que se interromperam os ensaios e iniciou-se um novo estudo, com um volume de alimentação inferior.

Na segunda série de ensaios, reduziu-se o volume de amostra de alimentação para metade, na tentativa de promover a degradação completa do substrato, e garantir o armazenamento e a medição da totalidade do biogás produzido durante o processo. Assim, os ensaios decorreram com um volume de alimentação de 11 ml, até cessar a produção de biogás. Tal como na primeira série, os digestores foram agitados manualmente durante 10 a 15 segundos antes de cada medição e os volumes de biogás produzido foram ajustados aos volumes na temperatura (0 °C) e pressão (1 atm) padrão.

Estes ensaios foram efetuados em triplicado, de modo a obter resultados confiáveis para a elaboração da análise quantitativa do biogás produzido. São apresentados os resultados médios das respetivas medições. A significância estatística da análise quantitativa foi avaliada através da análise da variância (ANOVA) a um fator, com um nível de significância $p < 0,05$.

5.3.2. Efeito do pré-tratamento térmico

Os substratos utilizados no estudo são resíduos provenientes de explorações de suinicultura, classificados como subprodutos de categoria 2, tendo de ser submetidos a um processo de esterilização antes da DA. Além do cumprimento deste requisito legal, este procedimento pode constituir um pré-tratamento térmico com o objetivo de aumentar a taxa de degradação anaeróbia (Rafique *et al.*, 2010).

A avaliação do efeito do pré-tratamento térmico nos substratos foi efetuada no presente trabalho, tendo-se optado por um procedimento de esterilização num autoclave automático da marca RAYPA, modelo AES-75, conforme mostra a Figura 31. A esterilização foi aplicada à amostra com a composição ChS : HdS que revelou melhor produção de biogás nos ensaios descritos na secção 5.3.1. (Tabela 18), devidamente armazenada em recipiente de vidro vedado, durante 20 minutos, a uma temperatura de 133 °C e pressão de 2 bar. Uma vez que a esterilização promove a eliminação dos

microrganismos presentes, foi necessário a utilização de inóculo nos ensaios que envolveram amostras esterilizadas. Para o efeito, usaram-se frações não esterilizadas da mesma amostra em diferentes relações I/S. As relações testadas tiveram por base a informação disponibilizada por Mehariya *et al.* (2018), que referem diversos estudos reportando uma relação I/S de cerca de 20 % de inóculo relativamente ao substrato, variando de acordo com os substratos utilizados. O ensaio com amostra sem esterilização foi usado como padrão, para comparação com estes ensaios, permitindo, para além do objetivo principal de avaliar o efeito da esterilização destes substratos na produção de biogás, verificar o efeito da relação I/S na produção de biogás.



Figura 31 - Esterilização de amostra de substrato em autoclave.

Os ensaios de degradação anaeróbia foram realizados em seringas de plástico de 100 ml, mantidas à temperatura de $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, numa incubadora da marca *Binder*, sendo o volume de alimentação usado de 11 ml. No decurso do período de incubação, o volume de biogás produzido foi medido através da escala de medição da seringa e os volumes registados foram ajustados aos volumes na temperatura ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pressão (1 atm) padrão. Antes de cada medição, os digestores foram agitados manualmente durante 10 a 15 segundos. Estes ensaios foram efetuados em triplicado, de modo a obter resultados

confiáveis para a elaboração da análise quantitativa do biogás produzido. São apresentados os resultados médios das respectivas medições. A significância estatística da análise quantitativa foi avaliada através da análise da variância (ANOVA) a um fator, com um nível de significância $p < 0,05$.

5.3.3. Determinação da eficiência da coDA

A eficiência da coDA foi avaliada num ensaio a maior escala, num reator construído especificamente para este efeito (Tabela 18). A construção do reator resultou do aproveitamento de equipamentos em final de ciclo de vida (Figura 32). Trata-se de um digestor com um volume total de 4500 ml e um volume útil de 2700 ml. É dotado de um sistema de agitação mecânica, ligado através de um veio estanque a um motor de corrente contínua. Na parte superior do reator foram instaladas uma saída de biogás, uma tomada de medição de pressão, uma entrada de alimentação de substrato e ainda incorporado um telescópio para instalação de uma sonda de medição de pH e de potencial redox. Na base do reator instalou-se uma saída de digerido, que permite também a sua limpeza.



Figura 32 - Fases de construção do digestor anaeróbio.

Legenda:

1. Corte, furação e soldadura das flanges;
2. Soldadura das peças roscadas;
3. Aplicação de primário e montagem de válvulas e manómetro;
4. Pintura e montagem do agitador;
5. Montagem final do motor do agitador.

O ensaio foi efetuado em regime descontínuo, com um volume de alimentação de substrato de 2700 ml. A composição da mistura Chs : HdS teve em conta a relação que maximiza a produção de biogás (secções 5.3.1. e 6.1.). Não obstante o facto da integração destes substratos num processo de DA exigir a sua esterilização, optou-se por realizar este ensaio sem proceder à esterilização da amostra. Uma vez que os ensaios preliminares indicaram que, no que se refere à DA, a esterilização apenas retarda o desenvolvimento do processo, não tendo evidenciado uma influência significativa na produção de biogás (secções 5.3.2. e 6.2.). Este procedimento evitou a utilização de inóculo, dado que os substratos utilizados provêm de meios anaeróbios e apresentam uma comunidade biológica ativa, facilitando a execução do ensaio, esperando-se ainda que esteja associado a um menor tempo de reação.

Após a introdução da mistura de substratos no digestor e antes de selar o sistema, procedeu-se à sua lavagem através de um fluxo de N₂, para garantir condições anaeróbias no espaço livre. Durante o ensaio, o digestor foi aquecido em banho de água a 35 °C ± 1 °C, num equipamento da marca *JP Selecta*, modelo *Precistern*, de modo a proporcionar as condições de temperatura adequadas à realização da DA; e agitado mecanicamente duas vezes por dia, durante 5 minutos, com velocidade reduzida, garantindo a homogeneização do meio no seu interior.

A configuração do sistema integrou a ligação do digestor a uma bateria de 18 seringas de 100 ml, de forma a avaliar diariamente o volume de biogás produzido, conforme apresentado na Figura 33. Os valores registados através da leitura na escala de medição das seringas foram ajustados aos volumes para a temperatura (0 °C) e pressão (1 atm) padrão. Seguidamente, calculou-se a produção de biogás em função da carga de SV presente nos substratos de alimentação ao digestor, garantindo dessa forma a comparação com dados de outros autores.

A medição de pressão do biogás foi efetuada com um equipamento da marca *KELLER*, modelo *LEO 2*, ligado ao sistema através da tomada de pressão do digestor. A determinação da composição do biogás produzido durante o ensaio foi efetuada diariamente, usando o biogás armazenado nas seringas e previamente quantificado, através de um analisador ligado à bateria de seringas (capítulo 5.2.), tendo-se quantificado os principais constituintes, nomeadamente CH_4 (% v/v) e CO_2 (% v/v). Seguidamente, calculou-se a produção de CH_4 em função da carga de SV presente nos substratos de alimentação ao digestor, garantindo dessa forma a comparação com a literatura.

Para a medição dos valores de pH e potencial redox utilizou-se um equipamento da marca *Jenway*, modelo *3510 pH Meter*, com a integração do eléctrodo no telescópio do digestor, sendo o registo efetuado diariamente. O ensaio decorreu até cessar a produção de biogás, sendo finalizado após 5 dias sem produção.

No final do ensaio, procedeu-se à recolha de uma amostra de digerido para caracterização, de modo a complementar a avaliação da eficiência do processo anaeróbio.

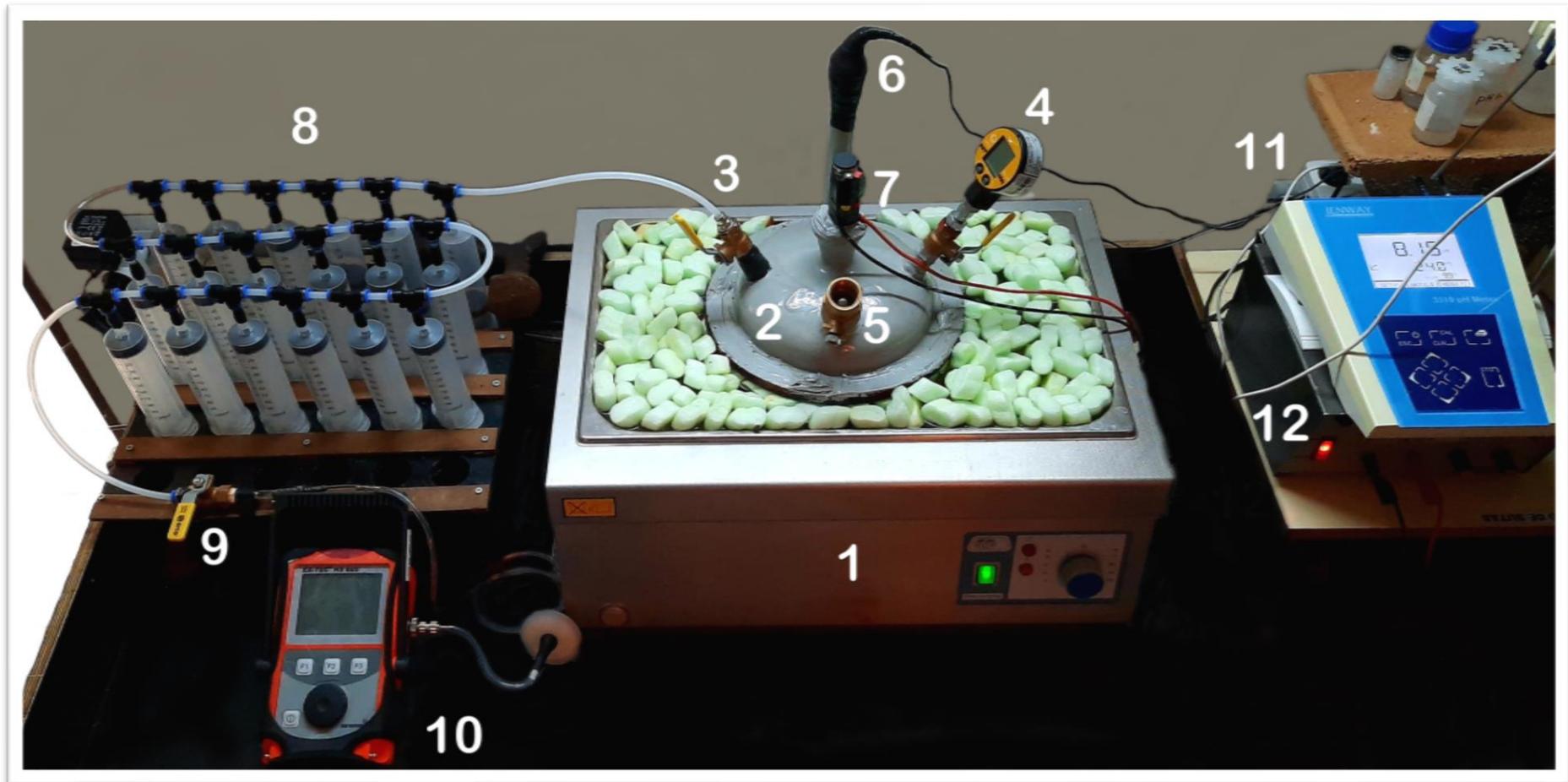


Figura 33 - Ensaio laboratorial com sistema de produção e medição de biogás.

Legenda:

1. Banho de água quente;
2. Digestor anaeróbio;
3. Saída de biogás;
4. Manómetro;
5. Ponto de alimentação de substrato;
6. Telescópio com sonda de medição de pH e de potencial redox;
7. Motor do agitador mecânico;
8. Bateria de seringas de medição;
9. Purga do sistema / Ligação do analisador de gases;
10. Analisador de gases;
11. Equipamento de medição de pH, potencial redox e temperatura;
12. Transformador / Variador de tensão.

Os dados experimentais permitiram a avaliação da eficiência do processo de CoDA no que se refere aos seguintes parâmetros: análise elementar (C total, N total, P total e S); eficiência de remoção de ST, de SV, de CQO e de CBO₅; N-Kjeldahl, N-NH₄; ácido fórmico, acético, propiónico e butírico; e volume de biogás e CH₄ produzido.

O volume de CH₄ produzido foi calculado a partir da **equação 5.1**.

$$V_{CH_4} = \frac{\%_{CH_4} \times V_{Biogás}}{100} \quad (\text{equação 5.1})$$

Sendo:

V_{CH_4} – Volume de CH₄ produzido (L);

$\%_{CH_4}$ – Percentagem de CH₄ no biogás (% v/v);

$V_{Biogás}$ – Volume de biogás produzido (L).

A eficiência de remoção de SV e ST foi calculada através das **equações 5.2 e 5.3**, respetivamente.

$$ER_{SV} = \frac{SV_S - SV_D}{SV_S} \times 100 \quad (\text{equação 5.2})$$

Sendo:

ER_{SV} – Eficiência de remoção de SV (%);

SV_S – Concentração de SV no substrato (g_{sv}/L);

SV_D – Concentração de SV no digerido (g_{sv}/L).

$$ER_{ST} = \frac{ST_S - ST_D}{ST_S} \times 100 \quad (\text{equação 5.3})$$

Sendo:

ER_{ST} – Eficiência de remoção de ST (%);

ST_S – Concentração de ST no substrato (g_{ST}/L);

ST_D – Concentração de ST no digerido (g_{ST}/L).

A eficiência de remoção da CQO e da CBO₅ foi calculada através das **equações 5.4 e 5.5**, respetivamente.

$$ER_{CQO} = \frac{CQO_S - CQO_D}{CQO_S} \times 100 \quad (\text{equação 5.4})$$

Sendo:

ER_{CQO} – Eficiência de remoção de CQO (%);

CQO_S – Concentração de CQO no substrato ($mg/L O_2$);

CQO_D – Concentração de CQO no digerido ($mg/L O_2$).

$$ER_{CBO_5} = \frac{CBO_S - CBO_D}{CBO_S} \times 100 \quad (\text{equação 5.5})$$

Sendo:

ER_{CBO_5} – Eficiência de remoção de CBO (%);

CBO_S – Concentração de CBO no substrato (mg/L O₂);

CBO_D – Concentração de CBO no digerido (mg/L O₂).

A produção de biogás em função da carga de SV presente no substrato de alimentação ao digestor, foi calculada pela **equação 5.6**.

$$P_{Biogás/SV} = \frac{V_{Biogás}}{SV_S \times V_D} \times 1000 \quad (\text{equação 5.6})$$

Sendo:

$P_{Biogás/SV}$ – Produção de biogás em relação à carga de SV (L_{Biogás}/kg_{SV});

$V_{Biogás}$ – Volume de biogás produzido (L);

SV_S – Concentração de SV no substrato (g_{SV}/L);

V_D – Volume útil do digestor (L).

A produção de CH₄ em função da carga de SV presente no substrato de alimentação ao digestor, foi calculada pela **equação 5.7**.

$$P_{CH_4/SV} = \frac{V_{CH_4}}{SV_S \times V_D} \times 1000 \quad (\text{equação 5.7})$$

Sendo:

$P_{CH_4/SV}$ – Produção de CH₄ em relação à carga de SV (L_{CH₄}/kg_{SV});

V_{CH_4} – Volume de CH₄ produzido (L);

SV_S – Concentração de SV no substrato (g_{SV}/L);

V_D – Volume útil do digestor (L).

6. Análise e discussão de resultados

6.1. Determinação do potencial de produção de biogás

De modo a avaliar o potencial de produção de biogás através dos substratos em estudo, as Figuras 34 e 35 apresentam a produção acumulada de biogás obtida nos ensaios preliminares de DA de ChS e de coDA de ChS e HdS em diferentes proporções (% v/v), utilizando um volume de alimentação aos digestores de 22 ml e 11 ml, respetivamente. Os volumes de biogás apresentados correspondem à média do triplicado de cada ensaio e encontram-se expressos nas condições de Temperatura e Pressão Padrão (0 °C e 1 atm).

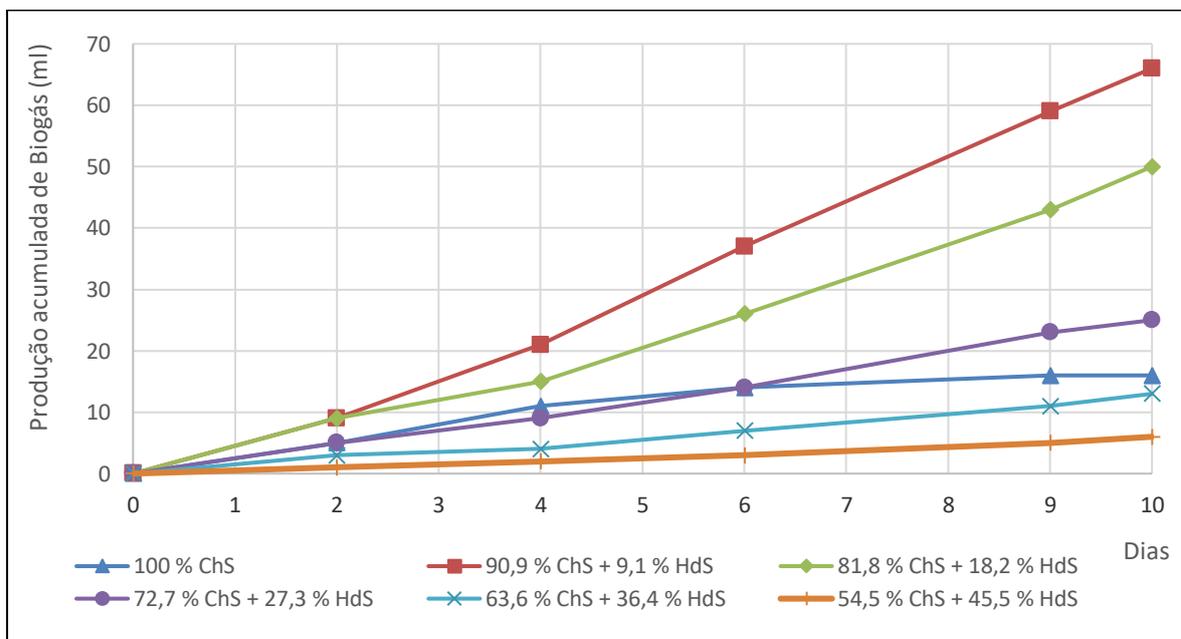


Figura 34 - Efeito da proporção ChS : HdS na produção de biogás (volume de alimentação = 22 ml).

A partir da análise da Figura 34, verifica-se que o maior volume de biogás acumulado nos primeiros 10 dias do processo anaeróbio foi obtido no ensaio de coDA na proporção 90,9 % ChS : 9,1 % HdS (v/v). A produção de biogás neste ensaio foi de 66 ml, enquanto que no ensaio de DA de ChS foi de 16 ml. Por sua vez, o menor volume de biogás acumulado foi obtido no ensaio de coDA na proporção 54,5 % ChS : 45,5 % HdS (v/v), com um valor de 6 ml.

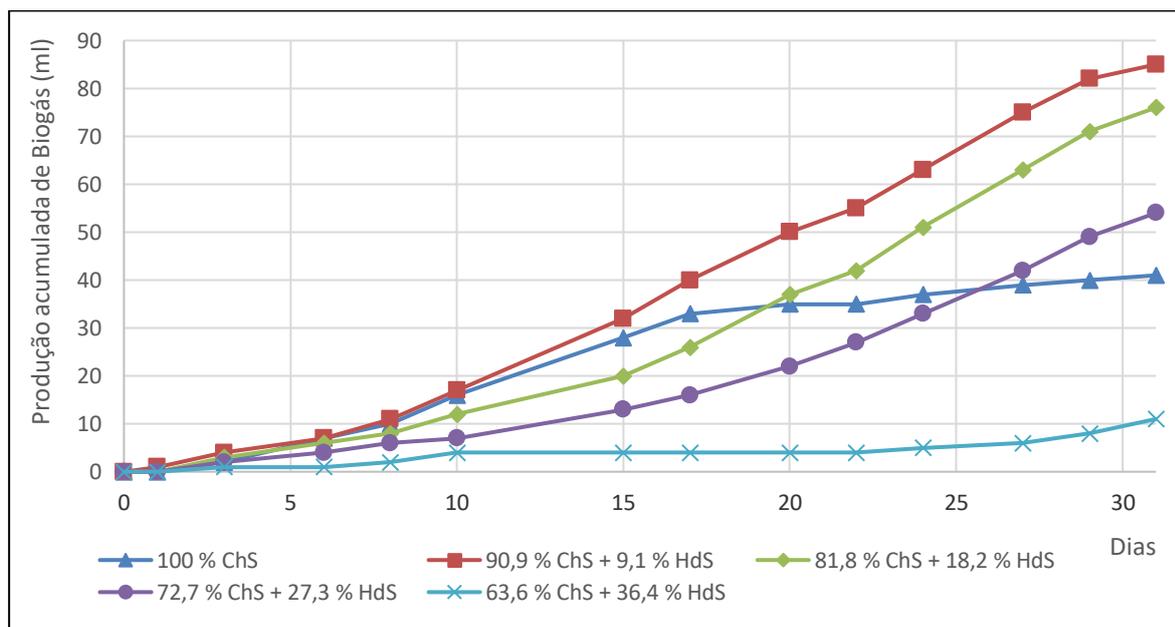


Figura 35 - Efeito da proporção ChS : HdS na produção de biogás (volume de alimentação = 11 ml).

A análise da Figura 35 evidencia uma evolução idêntica à descrita anteriormente: o maior volume de biogás acumulado foi obtido no ensaio de coDA de 90,9 % ChS : 9,1 % HdS (v/v), durante os 31 dias do processo anaeróbio, sendo superior ao obtido no ensaio de DA de ChS (85 ml *versus* 41 ml, respetivamente). O menor volume de biogás acumulado verifica-se no ensaio de coDA de 63,6 % ChS : 36,4 % HdS (v/v), com um valor de 11 ml. Estes resultados evidenciam que, com a mistura dos dois substratos numa proporção que contenha aproximadamente entre 9 % e 27 % (v/v) de HdS, a produção de biogás é superior relativamente à da DA de ChS. A partir deste valor, a produção de biogás na coDA decresce significativamente. Este facto pode estar associado ao aumento da carga orgânica alimentada aos digestores, em resultado do aumento da fração de HdS na proporção de mistura, mais rica em SV do que a fração de ChS (Tabela 19), o que conduz à inibição do processo.

Tabela 19 – Caracterização dos substratos estudados nos ensaios preliminares.⁽¹⁾

	Unidades	ChS	HdS
SV	mg/L	3900	17000
C total	mg/L	3700	37000
N total	mg/L	2480	14800
P total	mg/L	74	1200
S	mg/L	180	520
Razão C/N	-	1,5	2,5
pH	-	7,9	7,3

⁽¹⁾ Relatórios disponibilizados no **Anexo A-1 e A-2**.

Segundo Hassan *et al.* (2017), na DA de substratos que apresentam elevadas quantidades de N, como estrumes animais, a utilização de elevadas cargas orgânicas pode inibir o processo devido à acumulação de amónia. Num estudo sobre a coDA de resíduos de matadouro de suíno com lamas de ETAR, realizado em condições mesófilas, Borowski & Kubacki (2015), evidenciaram o elevado potencial dos resíduos de matadouro de suíno para a produção de biogás. Estes autores concluíram que a utilização destes substratos em codigestão, permite obter um melhor equilíbrio de macro e micronutrientes. Ainda assim, o referido estudo refere que estes substratos são caracterizados por elevadas quantidades de azoto, podendo resultar numa razão C/N abaixo da gama considerada ótima para a coDA.

Na verdade, apesar dos principais nutrientes estarem disponíveis no substrato ChS, (Tabela 19), ao adicionar o cosubstrato HdS numa determinada proporção, a produção de biogás é maximizada (41 ml na DA de ChS *versus* 85 ml na coDA de 90,9 % ChS : 9,1 % HdS (v/v)). De acordo com o referido nas secções 4.2.9. e 4.5., os microrganismos anaeróbios requerem que a matéria orgânica contenha os nutrientes necessários para satisfazer o seu desenvolvimento e para uma produção estável de biogás. Neste sentido, a coDA permite obter um melhor balanço de nutrientes através da utilização de substratos complementares. O HdS, além de apresentar um pH inferior, é rico em P e S relativamente

ao ChS, concluindo-se que promoveu um melhor desenvolvimento dos microrganismos na coDA dos dois substratos, maximizando a produção de biogás na proporção referida. Ainda assim, como seria de esperar, estes substratos apresentam uma razão C/N abaixo da gama considerada ótima para a coDA (20 a 30).

6.2. Efeito do pré-tratamento térmico

No sentido de avaliar o efeito da esterilização dos substratos na produção de biogás, a Figura 36 mostra a produção acumulada quando a mistura estudada (proporção 90,9 % ChS : 9,1 % HdS (v/v), que maximizou a produção de biogás, conforme secção 6.1.) é submetida a esterilização/pré-tratamento térmico, utilizando um volume de alimentação aos digestores de 11 ml. Os volumes de biogás apresentados correspondem à média do triplicado de cada ensaio e encontram-se expressos nas condições de Temperatura e Pressão Padrão (0 °C e 1 atm).

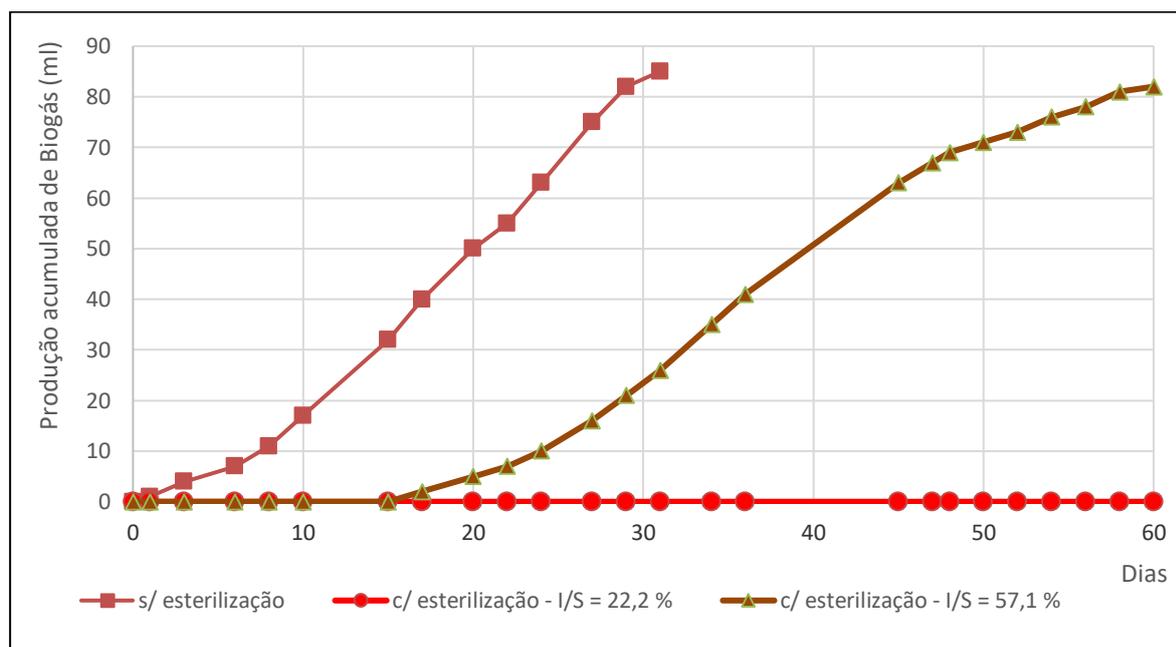


Figura 36 - Efeito da esterilização/pré-tratamento térmico na produção de biogás.

De acordo com a Figura 36, a produção de biogás é nula quando a mistura de substratos esterilizada (pré-tratada termicamente) é inoculada numa proporção I/S de 22,2 % (v/v), indicando que a comunidade microbológica presente não é suficiente para dar início à reação biológica. Comparativamente, no ensaio sem esterilização da amostra, a

produção de biogás inicia de imediato, atingindo um valor acumulado de 85 ml, ao fim de 31 dias. Neste caso, como os substratos utilizados provêm de meios anaeróbios e apresentam uma comunidade biológica ativa, não se verificou qualquer restrição ao crescimento microbiológico. Com o aumento do volume de inóculo (relação I/S de 57,1 % v/v) verifica-se que a esterilização da amostra apenas retarda o desenvolvimento do processo anaeróbio, não tendo sido verificada uma influência significativa na produção de biogás, comparativamente ao ensaio sem esterilização dos substratos. Neste caso, a DA apresentou uma duração de 60 dias, iniciando a produção de biogás passados cerca de 15 dias desde o início do processo, terminando com um valor acumulado de 82 ml (*versus* 85 ml no ensaio sem esterilização). De notar que, Mehariya *et al.* (2018) referem que há diversos estudos que indicam uma relação ideal de cerca de 20 % de inóculo relativamente ao substrato, embora esta possa variar de acordo com a quantidade de SV do substrato. Aparentemente, as características dos substratos usados no presente trabalho requerem uma relação I/S mais elevada.

Como referido anteriormente, o pré-tratamento térmico é frequentemente usado neste tipo de substratos, pois permite o cumprimento do requisito legal de esterilização previamente à DA. No entanto, os resultados obtidos no presente trabalho demonstram que o efeito da esterilização nos substratos usados não constitui um pré-tratamento térmico efetivo. A este nível, e de acordo com o referido na secção 4.6.5., a bibliografia aponta resultados divergentes, reportando em alguns casos que a produção de biogás a partir de substratos pré-tratados termicamente não é maior do que a obtida a partir de substratos não tratados, indo de encontro ao verificado no presente estudo.

6.3. Determinação da eficiência da coDA

No seguimento dos ensaios preliminares descritos nas secções 6.1. e 6.2., realizou-se um ensaio a maior escala (reator com um volume total de 4500 ml; volume de alimentação de substrato de 2700 ml; proporção 90,9 % ChS : 9,1 % HdS (v/v)). A monitorização envolveu a caracterização dos substratos, do digerido e da fração gasosa obtida; e a quantificação do volume de biogás produzido ao longo do processo. A operação decorreu durante 61 dias com uma temperatura de 35 °C ± 1 °C.

6.3.1. Análise elementar

Para que os microrganismos anaeróbios se desenvolvam, a matéria orgânica utilizada na DA deve conter os nutrientes necessários, sendo suficiente a proporção de C : N : P : S = 600 : 15 : 5 : 1 (Weiland, 2010). A Tabela 20 apresenta a análise elementar da mistura de substrato e cosubstrato introduzida no digestor; e respetivo digerido, no final do ensaio. Os resultados relativamente ao substrato, permitiram determinar uma proporção na coDA de C : N : P : S = 28 : 18 : 3 : 1, portanto fora da gama considerada ótima, principalmente no que diz respeito ao C.

Tabela 20 – Análise elementar das amostras de substrato e digerido.⁽²⁾

	Unidades	Substrato	Digerido
C total	mg/L	9920	8920
N total	mg/L	6500	5300
P total	mg/L	970	170
S	mg/L	359	224
Razão C/N		1,5	-

⁽²⁾ Relatórios disponibilizados no **Anexo B-1** e **B-2**.

Estes resultados corroboram com o evidenciado na secção 6.1., resultando em razões C/N baixas (1,5 para o ChS e 2,5 para o HdS; Tabela 19). Neste ensaio, a mistura dos substratos apresenta também uma razão C/N de 1,5, valor muito abaixo da gama considerada ótima para a coDA (20 a 30), levando a concluir que, a este nível, a introdução do HdS não significa qualquer melhoria. Nestes casos, a bibliografia reporta uma concentração de amónia elevada ao longo do processo anaeróbio, devido ao excesso de N, com conseqüente concentração de amónia e aumento do pH, que terá um efeito tóxico nas bactérias metanogénicas, inibindo-as e conduzindo a uma acumulação de AOV. Este resultado evidencia a necessidade de introdução na coDA de um terceiro substrato, rico em carbono, que permita atingir a gama ótima referida na literatura, de modo a maximizar a produção de biogás.

Relativamente ao digerido (Tabela 20), destaca-se a reduzida quantidade de P, comparativamente com a quantidade presente no substrato de alimentação. O P é um

nutriente essencial para acelerar a taxa metabólica dos microrganismos. Atendendo ao consumo de P verificado, conclui-se que a utilização de HdS na coDA foi essencial, uma vez que este substrato é determinante no fornecimento deste nutriente, conforme apresentado na Tabela 19 (secção 6.1.).

6.3.2. Carga orgânica aplicada ao digestor

A decomposição eficiente da matéria orgânica num processo de DA depende da quantidade de sólidos alimentados ao digestor. A Tabela 21 apresenta a quantidade de SV nas amostras individuais de ChS, HdS e na amostra sujeita a coDa (90,9 % ChS : 9,1 % HdS (v/v)).

Tabela 21 – Carga orgânica, expressa em SV, aplicada ao digestor.

	Unidades	ChS ⁽³⁾	HdS ⁽³⁾	90,9 % ChS : 9,1 % HdS (v/v)⁽⁴⁾
Teor de SV	mg _{sv} /L	24000	46000	26000
Quantidade de SV	mg _{sv}	58900	11300	70200
Proporção de SV	% _{sv}	83,9	16,1	-

⁽³⁾ Relatórios disponibilizados no **Anexo C-1 e C-2**; ⁽⁴⁾ Relatórios disponibilizados no **Anexo B-1 e B-2**.

Estes resultados mostram que, ao alimentar o reator com um volume de 2700 ml da mistura dos dois substratos na proporção de 90,9 % ChS : 9,1 % HdS (v/v), a quantidade total de SV presentes na coDA foi de 70200 mg, 83,9 % provenientes do ChS (58900 mg) e 16,1 % com origem no HdS (11300 mg).

Kafle & Kim (2012), num estudo laboratorial em sistema fechado e em condições mesófilas, concluíram que a aplicação de duas cargas orgânicas diferentes, designadamente 2,5 g_{sv}/L e 5 g_{sv}/L, na DA de estrume de suíno resulta numa produção acumulada de biogás semelhante. Os autores indicam que a utilização de valores de carga orgânica mais elevados requer menos energia e favorece o crescimento de variadas espécies de bactérias, reduzindo o tamanho e custos associados ao digestor e aumentando a produção de biogás. No entanto, Rashama, Ijoma & Matambo (2019), referem que o aumento da carga orgânica para além de um intervalo específico pode prejudicar a estabilidade do processo de DA, uma vez que a maior atividade das bactérias

hidrolíticas e acidogénicas, face aos microrganismos metanogénicos, resulta numa maior produção de AOV e acidificação do meio.

Não existindo nenhum estudo de coDA com os substratos utilizados, que possa servir de referência para o presente trabalho, optou-se por não se efetuar qualquer diluição dos substratos, uma vez que estes já contêm uma elevada quantidade de água. Desta forma, o valor da carga orgânica aplicada ao digester (26 g_{SV}/L) pode ser considerado elevado, comparativamente ao referido na bibliografia acima citada, assim como na maioria dos estudos de coDA com diferentes substratos. Normalmente, este tipo de estudos efetuam a diluição dos substratos, sendo recorrente utilizar valores de carga orgânica inferiores a 10 g_{SV}/L.

6.3.3. Eficiência de remoção de SV e ST

Os valores de SV, SF e ST na mistura de alimentação ao digester, assim como no digerido obtido no final do ensaio de coDA, são apresentados na Tabela 22. Estes resultados permitiram identificar uma eficiência de remoção de 35 % de SV e de 20 % de ST.

Tabela 22 - Caracterização das amostras de substrato e de digerido (SV, SF e ST).⁽⁵⁾

	Unidades	Substrato	Digerido	Eficiência de remoção
SV	mg _{SV} /L	26000	17000	35 %
SF	mg _{SF} /L	15000	16000	-
ST	mg _{ST} /L	41000	33000	20 %

⁽⁵⁾ Relatórios disponibilizados no **Anexo B-1 e B-2**.

Kafle, Kim & Sung (2012) estudaram a DA de estrume de suíno, em condições mesófilas, através de ensaios em descontínuo. Estes autores obtiveram remoções de 45 % e 29 % de SV e ST, respetivamente. Num estudo sobre a coDA de resíduos de matadouro de suíno com lamas de ETAR, realizado em condições mesófilas, Borowski &

Kubacki (2015) concluíram que os dois substratos em proporções iguais proporcionaram remoções máximas de 62 % de SV.

Conclui-se que os valores citados por estes autores são superiores aos resultados obtidos no presente trabalho, o que indica que as condições utilizadas são menos favoráveis à degradação anaeróbia dos sólidos presentes na mistura dos substratos. Este resultado pode estar relacionado com diferentes fatores, como a elevada carga orgânica aplicada, baixa razão C/N e acumulação de amónia, resultando numa inibição do processo anaeróbio e consequentemente numa baixa remoção de sólidos.

6.3.4. Eficiência de remoção de CQO e CBO₅

A Tabela 23 apresenta os valores de CQO e CBO₅ na mistura de alimentação ao digester e no digerido obtido. Estes resultados permitem verificar eficiências de remoção de CQO e de CBO₅ de 47 %, e uma razão CBO₅/CQO no substrato e no digerido de 0,8.

Tabela 23 - Caracterização das amostras de substrato e digerido (CQO e CBO₅).⁽⁶⁾

	Unidades	Substrato	Digerido	Eficiência de remoção
CQO	mgO ₂ /L	66000	35000	47 %
CBO ₅	mgO ₂ /L	53000	28000	47 %
Razão CBO ₅ /CQO		0,8	0,8	-

⁽⁶⁾ Relatórios disponibilizados no **Anexo B-1 e B-2**.

Kafle & Kim (2012) obtiveram remoções de CQO superiores a 80 % na coDA de resíduos de maçã e estrume de suíno, em ensaios laboratoriais em regime descontínuo e condições mesófilas. Kalyuzhnyi *et al.* (1999) investigaram o pré-tratamento da fração líquida de diferentes tipos de estrume, utilizando um sistema *UASB* à escala de laboratório. Neste estudo, em condições mesófilas, os autores obtiveram uma redução total de CQO de 75 % para o chorume de suíno.

A eficiência de remoção de CQO reportadas por estes autores são superiores às alcançadas no presente trabalho, o que parece suportar a hipótese já avançada de ter ocorrido uma significativa inibição do processo anaeróbio durante o ensaio de coDA. Esta conclusão é suportada também pela razão CBO_5/CQO que expressa a biodegradabilidade da amostra. Valores numa gama entre 0,5 e 0,6 indicam um fácil tratamento biológico, o que não se verifica, uma vez que durante o ensaio se verificou uma razão fora desta gama.

6.3.5. Azoto Kjeldahl e amoniacal

A Tabela 24 apresenta as concentrações de N-Kjeldahl e N-NH₄ presentes na mistura de alimentação ao digestor e no digerido. Com estes resultados determinou-se a quantidade de azoto orgânico (N-O) e a razão N-NH₄/N-Kjeldahl, que aumentou de 0,90 para 0,96, expressando a elevada concentração de proteínas, e evidenciando que a digestão do azoto resultou num aumento da concentração de amónia.

Tabela 24 - Caracterização das amostras de substrato e digerido (N-Kjeldahl e N-NH₄).⁽⁷⁾

	Unidades	Substrato	Digerido
N-Kjeldhal	mg _N /L	6200	5200
N-NH ₄	mg _N /L	5600	5000
N-O	mg _N /L	600	200
Razão N-NH ₄ / N-Kjeldhal		0,90	0,96

⁽⁷⁾ Relatórios disponibilizados no **Anexo B-1** e **B-2**.

Segundo Gashaw (2014), concentrações de N-NH₄ abaixo de 200 mg_N/L beneficiam a DA, uma vez que o N é um nutriente essencial para os microrganismos, fornecido na forma de amoníaco ou aminoácidos. Kafle & Kim (2012) referem que, embora o N-NH₄ seja responsável por manter a alcalinidade, quando a sua concentração excede cerca de 3000 mg_N/L, a atividade na metanogénese é inibida. A literatura relata que as concentrações inibitórias de N-NH₄ na DA dependem de diferentes condições, entre as quais o substrato, o pH e a temperatura. O efeito inibidor aumenta com o aumento do pH, devido à libertação de amónia livre (Hassan *et al.*, 2017). Edstrom, Nordberg & Thyselius (2003) investigaram a coDA de diferentes subprodutos animais com restos de comida e chorumes animais, à

escala de laboratório. Neste estudo, em condições mesófilas, os autores demonstraram que as matérias utilizadas podem ser codigeridas em condições estáveis, até concentrações de N-NH₄ de 4500 - 5000 mg_N/L. Num estudo sobre a coDA de resíduos de matadouro de suíno com lamas de ETAR, realizado em laboratório em condições mesófilas, Borowski & Kubacki (2015) verificaram a inibição do processo anaeróbio com concentrações de N-NH₄ a partir de 2000 mg_N/L.

Deste modo, conclui-se que as concentrações de N-NH₄ verificadas no presente trabalho foram superiores aos valores referidos por estes autores, justificando as baixas eficiências de remoção de SV e ST (secção 6.3.3.) e de CQO e CBO₅ (secção 6.3.4.) obtidas, corroborando com a indicação de que a elevada concentração de amónia, resultante da presença excessiva de azoto nos substratos, é passível de inibição do processo da coDA, conforme relata a literatura para este tipo de substratos.

6.3.6. Ácidos orgânicos voláteis

As concentrações de AOV presentes na mistura de alimentação ao digestor e no digerido são apresentadas na Tabela 25, tendo sido analisados os ácidos fórmico, acético, propiónico e butírico. De acordo com o referido na secção 4.2.4. (Tabela 4), as concentrações de ácido acético, propiónico e butírico superiores a 4000 mg/L, 1000 mg/L e 50 mg/L, respetivamente, indicam elevada probabilidade de instabilidade no sistema (Drosg, 2013). Segundo Borowski & Kubacki (2015), o ácido propiónico é considerado o produto intermediário mais importante da DA de resíduos orgânicos complexos, constituindo um dos melhores indicadores de um sistema de DA estável.

Observa-se que a concentração de ácido fórmico durante o ensaio é reduzida, demonstrando que não tem relevância para a DA, conforme é referido na literatura. Conclui-se ainda que concentração de ácido acético na mistura de alimentação ao digestor apresentou o valor mais elevado (7250 mg/L).

Tabela 25 – Concentração de AOV nas amostras de substrato e digerido.⁽⁸⁾

	Unidades	Substrato	Digerido
Ácido Fórmico	mg/L	< 250	< 125
Ácido Acético	mg/L	7250	446
Ácido Propiónico	mg/L	3720	5140
Ácido Butírico/Isobutírico	mg/L	2610	< 125
Razão Ácido Acético/Propiónico		1,95	0,09

⁽⁸⁾ Relatórios disponibilizados no **Anexo B-1 e B-2**.

Durante o processo anaeróbio, apesar da elevada concentração inicial de ácido acético e butírico, verifica-se que a concentração destes AOV é baixa no final do ensaio, o que demonstra o seu consumo pelos microrganismos presentes. Face ao exposto, conclui-se não existir acumulação de ácido acético, sendo que o valor desta concentração em determinada fase do ensaio, passa a ser inferior à concentração relatada pela literatura como indicadora de instabilidade do sistema (4000 mg/L). Quanto ao ácido butírico, apesar de ter sido consumido significativamente durante o ensaio, a sua concentração parece ter sido sempre superior à concentração relatada pela literatura como indicadora de instabilidade do sistema (50 mg/L). O resultado da concentração no digerido apenas permite aferir uma concentração de ácido butírico inferior a 125 mg/L, pois não especifica o valor exato. A concentração de ácido propiónico sofreu um aumento de 38 % no decorrer do ensaio, indicando que o processo anaeróbio apresentou uma deficiência na conversão deste ácido. Borowski & Kubacki (2015) investigaram a coDA de resíduos de matadouro de suíno com lamas de ETAR, em laboratório em condições mesófilas, concluindo que ao atingir concentrações de 2000 mg/L de ácido propiónico, a produção de biogás pode ter sido afetada. Estes autores evidenciaram que a acumulação de ácido propiónico quase sempre leva à falha da digestão anaeróbia, sendo que esta acumulação também pode estar relacionada com o efeito da amónia livre, que inibe a degradação do propionato. Uma vez que a concentração de ácido propiónico durante o ensaio é significativamente superior ao valor referido por estes autores, e que a concentração deste ácido constitui um dos melhores indicadores de um sistema de DA estável, entende-se que o processo biológico deverá ter sido afetado pelas elevadas concentrações de amónia reportadas na secção anterior (secção 6.3.5.).

Segundo Drosig (2013) uma razão de ácido acético/propiónico inferior a 2 representa uma elevada instabilidade do processo de DA. De acordo com a Tabela 25, no início do ensaio de coDA esta razão encontrava-se muito próxima do desejável, contudo até ao final, sofreu um contínuo agravamento em relação ao limite de estabilidade, devido à inibição da conversão do ácido propiónico. Este resultado permite concluir uma vez mais que o sistema de coDA estudado não decorreu nas condições ótimas.

6.3.7. Análise dos parâmetros de controlo e produção de biogás

A produção de biogás cessou ao final de 61 dias, após o início do ensaio. A Tabela 26 apresenta os valores relativos aos parâmetros de controlo monitorizados no decorrer do ensaio de coDA, nomeadamente potencial redox e pH. Segundo Drosig (2013), os microrganismos metanogénicos necessitam de um meio fortemente redutor, com um potencial redox inferior a -300 mV, para que a produção de biogás seja otimizada. A partir

da análise da Tabela 26 conclui-se que o ambiente no interior do digestor anaeróbio não foi fortemente redutor para a produção de biogás, tendo-se registado um valor mínimo de -242,2 mV no decurso do ensaio. Este resultado pode estar relacionado com a etapa de hidrólise, em que o consumo do oxigénio associado às bactérias anaeróbias facultativas permite baixar o potencial redox, necessário para o metabolismo dos microrganismos metanogénicos. Nesta etapa, as bactérias preferem valores de pH dentro da faixa de 5,5 e 6,5, tendo-se verificado valores mais elevados durante todo o ensaio, conforme apresenta a Figura 37, como consequência da acumulação de amónia.

Tabela 26 – Valores de potencial redox e pH medidos durante a coDA.

	Potencial redox (mV)	pH
Valor inicial	-199,8	7,58
Valor mínimo registado	-242,2	-
Valor máximo registado	-	8,32
Média	-230,6	8,11
Desvio padrão	7,8	0,13

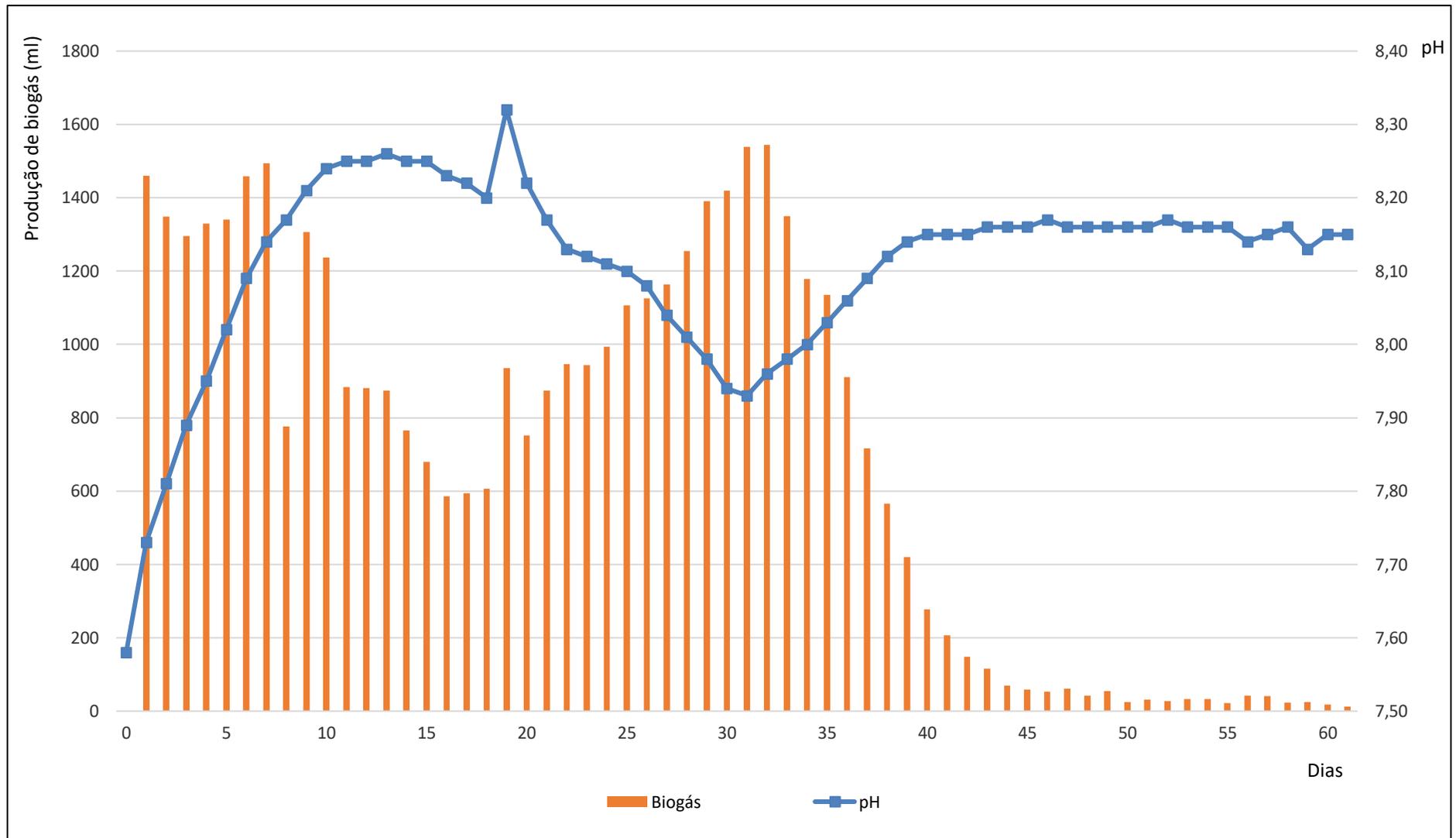


Figura 37 – Relação da produção diária de biogás com o pH durante a coDA.

A Figura 37 apresenta a produção diária de biogás obtida no ensaio e a sua relação com o pH, durante os 61 dias. Os volumes de biogás apresentados encontram-se expressos nas condições de Temperatura e Pressão Padrão (0 °C e 1 atm). Verifica-se, na fase inicial do ensaio, nomeadamente nos primeiros 7 dias, o primeiro pico na produção de biogás, com uma produção estável de aproximadamente de 1400 ml/dia. Durante este período, o pH no digester aumenta de forma gradual, provavelmente em consequência da acumulação de amónia, verificando-se que a partir de um valor aproximado de 8,15 existe inibição do processo anaeróbio e instabilidade no sistema. Como tal, a produção de biogás diária diminui significativamente para valores inferiores a 1000 ml/dia, até ao dia 24. A partir do dia 25 regista-se o segundo pico na produção, com um aumento diário na produção de biogás, até uma produção máxima diária de 1544 ml no dia 32. Durante este período verifica-se que o pH apresenta os valores mais baixos do ensaio (excluindo os primeiros dias), evidenciando nesta fase ter existido menos instabilidade, provavelmente em função de fatores relacionados com o substrato ou com a adaptação da biomassa ao meio. No dia 33 e até ao final do ensaio, a produção diária de biogás diminui, deixando de ser expressiva a partir do dia 40; nesta fase o pH tende a estabilizar entre 8,1 e 8,2.

Segundo o gráfico da Figura 10 (secção 4.2.6.), Parajuli (2011) refere que em regime mesófilo, um valor de pH de 7,5 corresponde a uma concentração de amónia livre de 5 % relativamente ao ião amónio. A amónia na forma livre, é mais tóxica para os microrganismos metanogénicos do que o ião amónio. Com o aumento do pH para valores próximos de 8 essa concentração de amónia livre duplica, justificando a deficiente degradação do propionato obtida no ensaio (secção 6.3.6.), traduzindo-se num ambiente bastante tóxico para os microrganismos. Através da análise da Figura 37 conclui-se precisamente o relatado por este autor, ou seja, quando os valores de pH no ensaio foram superiores a 8, a produção de biogás foi afetada. Este resultado é concordante genericamente com a literatura que sustenta o sério impacto do pH sobre os microrganismos metanogénicos e acidogénicos, sendo um indicador muito importante para avaliar a estabilidade dos sistemas de DA.

A Tabela 27 apresenta as concentrações de CH₄ e CO₂ (% v/v) presentes no biogás produzido no ensaio de coDA. Durante o processo, verificou-se uma produção total de CH₄ de 30263 ml, num total de 42601 ml de biogás.

Tabela 27 – Concentrações de CH₄ e CO₂ medidas durante a coDA.

	CH ₄ (% v/v)	CO ₂ (% v/v)
Valor inicial	20	22
Valor mínimo registrado	20	16
Valor máximo registrado	79	29
Média	72,79	21,30
Desvio padrão	0,08	0,03

Tian, Lin & Zhong (2015) num estudo sobre a coDA de chorume de suíno com resíduos de comida, realizado através de ensaios em descontínuo e em condições mesófilas, concluíram que os dois substratos em proporções iguais proporcionaram uma concentração de CH₄ no biogás de 63 % (v/v). Kirby *et al.* (2018) investigaram o potencial da coDA utilizando cadáveres de suíno com polpa de beterraba, como fonte adicional de carbono. Demonstraram que os cadáveres de suíno podem ser digeridos a 35° C, produzindo grandes quantidades de biogás, com concentrações de CH₄ variando de 40,3 a 67,5 % (v/v).

Os resultados obtidos no presente trabalho são superiores aos valores citados por estes autores, observando-se uma concentração de CH₄ média de 72,79 ± 0,08 % (v/v) e de CO₂ de 21,30 ± 0,03 % (v/v) no biogás produzido. Este resultado evidencia que a utilização do HdS como cosubstrato na digestão de ChS, permite a produção de biogás com elevada concentração de CH₄. No entanto, o alto conteúdo de proteínas dos dois substratos causa uma significativa inibição do processo de digestão devido à concentração de amônia, limitando a produção global de biogás.

6.3.8. Rendimentos de produção de biogás e metano

Na Figura 38 está representada a produção acumulada de biogás e CH₄ relativamente aos SV adicionados ao digestor. O rendimento de produção no ensaio de coDA foi de 607 L_{Biogás}/kg_{SV} e 431 L_{CH₄}/kg_{SV}.

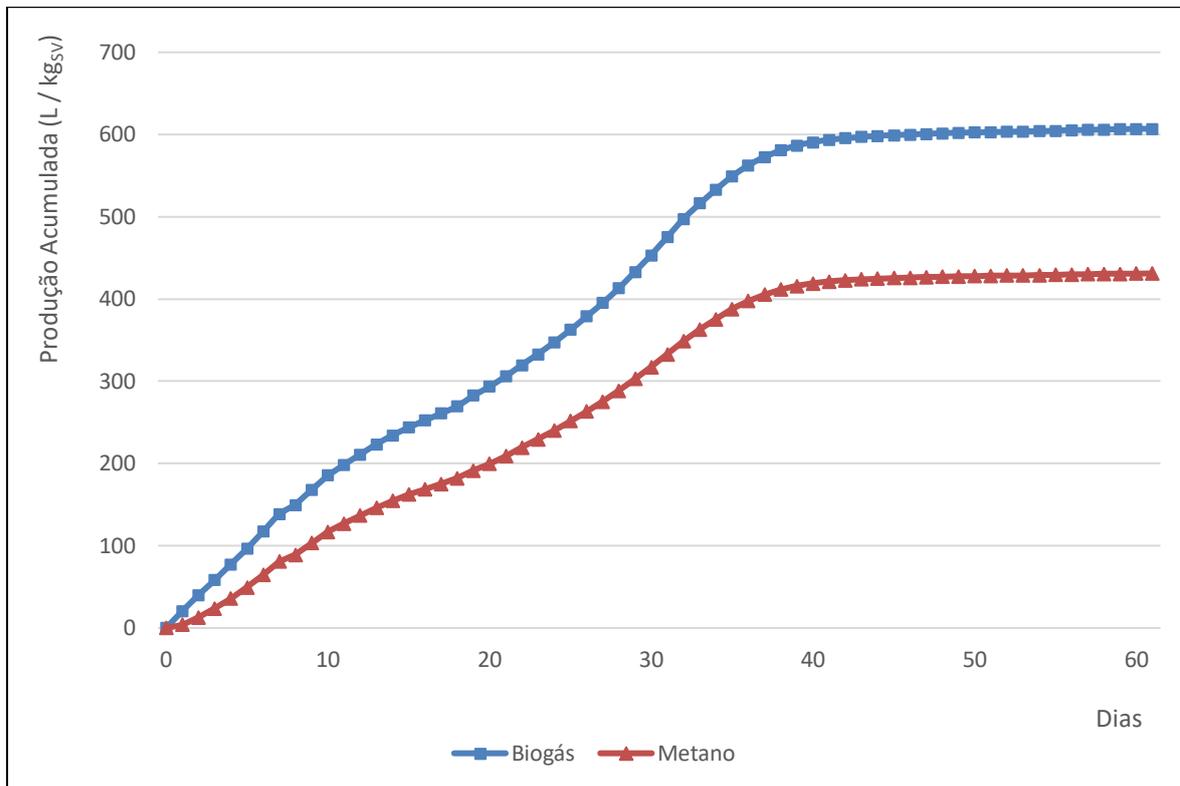


Figura 38 - Produção acumulada de biogás/metano durante a coDA.

Nos primeiros 10 dias, a produção acumulada de biogás é aproximadamente de 200 L_{Biogás}/kg_{SV}, o que representa cerca de 1/3 de todo o biogás produzido, seguindo-se um abrandamento para metade, no período seguinte, até ao 20º dia. Depois deste dia, a produção acumulada volta a aumentar, apresentando produções de cerca de 150 L_{Biogás}/kg_{SV} em cada 10 dias. A partir do dia 40, a produção estabiliza, verificando-se uma produção de biogás muito reduzida até ao final do ensaio.

Nagy & Wopera (2012) reportaram uma produção específica entre 300 e 550 L_{Biogás}/kg_{SV}, na monodigestão de ChS. Tian, Lin & Zhong (2015), concluíram que a monodigestão de ChS proporcionou um rendimento de 407 L_{Biogás}/kg_{SV} e 248 L_{CH₄}/kg_{SV}, num estudo sobre a coDA de chorume de suíno com resíduos de comida. Num estudo sobre a coDA de resíduos de matadouro de suíno com lamas de ETAR, realizado em

condições mesófilas, Borowski & Kubacki (2015) concluíram que os dois substratos em proporções iguais proporcionaram um rendimento de 890 L_{Biogás}/kg_{SV}. Este estudo evidenciou o elevado potencial dos resíduos de matadouro de suíno para a produção de biogás e as vantagens relativamente à sua utilização em codigestão. Contudo, referem que a monodigestão desses resíduos cria problemas tecnológicos associados aos efeitos inibitórios da amónia e de ácidos gordos nos microrganismos metanogénicos, bem como formação de espuma nos digestores. Kirby *et al.* (2018) investigaram o potencial da coDA, utilizando cadáveres de suíno com polpa de beterraba, como fonte adicional de carbono. Demonstraram que os cadáveres de suíno podem ser digeridos a 35° C com e sem fonte de carbono, pois a monodigestão das carcaças resultou no tratamento mais adequado em relação à estabilidade do processo e produção de biogás, produzindo 850 L_{Biogás}/kg_{SV} e 560 L_{CH4}/kg_{SV}.

Assim, conclui-se que a produção de biogás e CH₄ obtida, foi superior aos valores referidos na bibliografia para a monodigestão do ChS, através de uma coDA que possibilitou um melhor equilíbrio de nutrientes. Contudo, os resultados ficam aquém de outras codigestões relatadas na literatura, devido à baixa eficiência do processo anaeróbio, como consequência dos problemas associados aos efeitos inibitórios da acumulação de amónia.

7. Conclusões e propostas futuras

O principal objetivo do presente estudo foi avaliar a produção de biogás através da coDA de ChS e HdS, dois substratos provenientes de explorações suínícolas. A utilização de ChS, como substrato da DA, para produção de biogás constitui um processo amplamente estudado. No entanto, o estudo do HdS, utilizado como cosubstrato configura uma novidade em estudos deste género, podendo apresentar-se como um modo eficaz de gestão deste resíduo. Desenvolveu-se assim um estudo laboratorial para identificação da proporção dos dois substratos que resulta na maior produção de biogás; avaliação do efeito da esterilização como pré-tratamento térmico dos substratos; e determinação da eficiência da coDA.

Os ensaios preliminares permitiram validar o elevado potencial do HdS como cosubstrato na produção de biogás. Na verdade, o maior volume de biogás acumulado foi obtido no ensaio de coDA numa proporção de 90,9 % ChS : 9,1 % HdS (v/v), sendo que a produção de biogás é superior à obtida na DA de ChS, desde que a mistura dos dois substratos não exceda os 27 % (v/v) de HdS. A etapa de esterilização não constituiu um pré-tratamento térmico efetivo no caso dos substratos estudados, através da coDA numa proporção de 90,9 % ChS : 9,1 % HdS (v/v), uma vez que a extensão da reação de degradação anaeróbia foi idêntica à ocorrida com o substrato não esterilizado. Concluiu-se ainda que com o inóculo a uma proporção I/S de 22,2 % (v/v), a comunidade microbológica presente não é suficiente para dar início à reação biológica, não existindo produção de biogás. Com o aumento do volume de inóculo, utilizando uma relação I/S de 57,1 % (v/v), a produção de biogás atingiu os valores verificados na coDA dos substratos não esterilizados, observando-se apenas um atraso no desenvolvimento do processo anaeróbio.

No ensaio a maior escala, a coDA decorreu com a mistura dos substratos na proporção de 90,9 % ChS : 9,1 % HdS (v/v), que se traduziu numa carga orgânica aplicada ao digestor de 26 g_{SV}/L. A produção de biogás cessou 61 dias depois do início do ensaio. As remoções máximas obtidas de 35 % e 20 % de SV e ST, respetivamente, indicam que as condições do ensaio foram pouco favoráveis à degradação anaeróbia dos sólidos presentes na mistura de alimentação. Ao nível de CQO e CBO₅, as eficiências de remoção também se revelaram inferiores ao mencionado na literatura, ambas com valores de 47 %. Verificou-se que as concentrações de N-NH₄, durante o ensaio, foram superiores aos valores referidos na literatura, com um valor inicial e final de 5600 mg_N/L e de 5000 mg_N/L,

respetivamente. Estes resultados indiciam um processo de coDA passível de inibição, resultante de uma elevada concentração de amónia. Relativamente aos AOV, durante o processo, registou-se uma significativa diminuição da concentração do ácido acético, com um valor inicial e final de 7250 mg/L e de 446 mg/L, respetivamente, concluindo-se que esta concentração não foi responsável por instabilidade no sistema. O ácido propiónico apresentou uma elevada concentração, inicialmente com valor de 3720 mg/L, aumentando no final do ensaio para 5140 mg/L. Esta inibição ao nível da degradação do propionato, está relacionada com o elevado valor de pH, que apresentou um valor médio de $8,11 \pm 0,13$, o que promoveu a libertação de amónia livre. Consequentemente, a razão de ácido acético / propiónico, durante o ensaio, sofreu um contínuo agravamento em relação ao limite de estabilidade. O potencial redox apresentou um valor médio de $-230,6 \pm 7,8$ mV, indicando que o ambiente no interior do digestor anaeróbio não foi fortemente redutor para a produção de biogás. Durante o ensaio de coDA, a produção total de CH₄ foi de 30263 ml, num total de 42601 ml de biogás produzido. O resultado obtido para a concentração de CH₄ é superior aos valores da literatura, com uma concentração média de $72,79 \pm 0,08$ % (v/v). O rendimento de produção de biogás e CH₄ foi de 607 L_{Biogás}/kg_{SV} e 431 L_{CH₄}/kg_{SV}, respetivamente.

Em suma, o processo anaeróbio resultante da coDA da mistura dos dois substratos, caracterizados por elevadas quantidades de N, resultando numa razão C/N abaixo da gama considerada ótima, revelou-se pouco eficiente devido ao efeito inibitório da acumulação de amónia e consequente subida do pH no digestor. Genericamente, este resultado é concordante com a literatura que sustenta o sério impacto do pH sobre os microrganismos, conduzindo a uma acumulação de AOV, neste caso mais gravosamente de ácido propiónico. Com o aumento do pH, a concentração de amónia livre conduziu a um ambiente tóxico para os microrganismos, justificando a deficiente degradação do propionato. No entanto, a produção de biogás e CH₄ apresentou-se superior aos valores referidos na bibliografia para a monodigestão do ChS, indicando que a coDA de CHS e HdS permitiu obter um melhor equilíbrio de nutrientes, nomeadamente em P e S. Este resultado demonstra a viabilidade da introdução do cosubstrato HdS na coDA, promovendo um melhor desenvolvimento dos microrganismos, contudo insuficiente para atingir a gama ótima de nutrientes referida na literatura. No ensaio a maior escala, o *design* do digestor com agitação mecânica também poderá ter contribuído para a satisfatória produção de biogás, apesar de se assumir o processo como pouco eficiente. Concluiu-se assim que a coDA destes dois substratos constitui uma alternativa interessante, face à DA de ChS. Poderá apresentar-se como uma tecnologia com potencial para a produção descentralizada de biogás, diminuição do volume de resíduos a ser exportado das

explorações suinícolas, redução de odores, estabilização de resíduos e redução de custos de tratamento.

Propostas futuras:

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho propõe-se a elaboração de um estudo comparativo entre o sistema em descontínuo que é apresentado e um sistema que funcione em regime contínuo. Além deste, poderão ser efetuados outros estudos, tais como:

- Estudo de produção de biogás através de um processo de coDA entre ChS, HdS e um cosubstrato rico em carbono, aumentando deste modo a razão C/N;
- Estudo da viabilidade económica de produção de biogás numa exploração suinícola, através de coDA entre ChS e HdS;
- Análise bacteriológica da coDA estudada neste trabalho, avaliando possíveis formas de valorização da fração líquida do digerido.

Referências bibliográficas

- Abbasi, T., Tauseef, S., & Abbasi, S. (2012). Anaerobic digestion for global warming control and energy generation: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, 3228-3242. doi:10.1016/j.rser.2012.02.046
- Adekunle, K. F., & Okolie, J. A. (2015). A Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, p. 208. Obtido de <http://dx.doi.org/10.4236/abb.2015.63020>
- Armah, E. K., & Armah, T. (2017). Biogas production from anaerobic digestion - A systematic review. *International Journal of advanced research*, pp. 495-501. doi:10.21474/IJAR01/5795
- Aslanzadeh, S. (2014). Pretreatment of cellulosic waste and high-rate biogas production. pp. 8-9. Obtido de <http://hdl.handle.net/2320/12853>
- Astals, A., Nolla-Ardèvol, V., & Mata-Alvarez, J. (2012). Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate. *Bioresource Technology*, Elsevier, 4. doi:10.1016/j.biortech.2012.01.080
- Batstone, D. J., Puyol, D., Flores-Alsina, X., & Jorge, R. (2015). Mathematical modelling of anaerobic digestion processes: applications and future needs. *Environ Sci Biotechnol*. doi:10.1007/s11157-015-9376-4
- Baweja, M., Baredar, P., & Lal, R. R. (2018). Parametric Evaluation of Bio-Digestion Process:A Review. *American Journal of Energy Engineering*, p. 6-8. doi:10.11648/j.ajee.20180601.12
- Borowski, S., & Kubacki, P. (2015). Co-digestion of pig slaughterhouse waste with sewage sludge. *Waste Management*, Elsevier, 119-125. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.021>
- Borowski, S., & Weatherley, L. (2013). Co-digestion of solid poultry manure with municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, Elsevier, 345. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.047>
- Borowski, S., Domanski, J., & Weatherley, L. (2013). Anaerobic co-digestion of swine and poultry manure with municipal sewage sludge. *Waste Management*, Elsevier, 513. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.022>
- Carrere, H., Antonopoulou, G., Affes, R., Passos, F., Battimelli, A., Lyberatos, G., & Ferrer, I. (2015). Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: From lab-scale research to full-scale application. *Bioresource Technology*, Elsevier, 2-4. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.007>
- Coordinadora de organizaciones de agricultores y ganaderos. (2004). Hidrolización de cadáveres no rumiantes: experiencia en porcino.

- Deublein, D., & Steinhauser, A. (2008). *Biogas from Waste and Renewable Resources*. WILEY-VCH, pp. 57-81.
- DGAV - Direção-Geral de Alimentação e Veterinária. (2020). Número de Animais e Explorações/Detentores - Portugal. Obtido em 30 de janeiro de 2020, de <http://www.dgv.min-agricultura.pt/portal/page/portal/DGV>
- DGEG - Direção-Geral de Energia e Geologia. (2020). renováveis estatísticas rápidas - nº 185 - abril de 2020. Obtido em 2 de junho de 2020, de <http://www.dgeg.gov.pt/>
- Drosg, B. (2013). Process monitoring in biogas plants. (IEABioenergy, Ed.) *IEABioenergy*, pp. 9-32.
- EBA, European Biogas Association. (2018). Annual Statistical Report. Obtido de www.european-biogas.eu
- Edstrom, M., Nordberg, Å., & Thyselius, L. (2003). *Anaerobic Treatment of Animal Byproducts from Slaughterhouses at Laboratory and Pilot Scale*. Humana Press Inc., p. 128.
- Eggemann, L., Escobar, N., Peters, R., Burauel, P., & Stolten, D. (2020). Life cycle assessment of a small-scale methanol production system: A Power-to-Fuel strategy for biogas plants. *Journal of cleaner production*. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122476>
- Eurostat. (2020). Pig population - annual data. Obtido em 20 de março de 2020, de https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=apro_mt_lspig&lang=en
- Ferreira, J. (2017). Planeamento de uma unidade suínica intensiva classe 2. Comparação entre dois sistemas de tratamento de efluentes suínicos: Lagonagem e Geotubagem, pp. 27-28.
- Ferreira, L. J. (2014). Reciclagem descentralizada de resíduos orgânicos industriais através do processo de codigestão anaeróbia com chorumes de suinicultura. Tese apresentada para a obtenção do grau de Doutor, pp. 3, 149.
- Gashaw, A. (2014). Anaerobic co-digestion of biodegradable municipal solid waste with human excreta for biogas production: A review. *American Journal of Applied Chemistry*, 55-61. doi:10.11648/j.ajac.20140204.12
- Grudziński, M., Pietruszka, A., & Sawicki, W. (2015). Anaerobic digestion in sanitization of pig slurry and biomass in agricultural biogas plant. *JMBFS*, 524. doi:10.15414/jmbfs.2015.4.6.524-526
- Gutiérrez, Ferrández, Andújar, Martín, & Lobera, C. y. (2005). Parámetros físico-químicos y bacteriológicos de la hidrólisis de cadáveres de animales mo ruminantes con bioactivadores.
- Hakawati, R., Smyth, B. M., McCullough, G., Rosa, F. D., & Rooney, D. (2017). What is the most energy efficient route for biogas utilization: Heat, electricity or transport?

- (Elsevier, Ed.) Applied Energy, 1076. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.068>
- Harris, P. W., & McCabe, B. K. (2015). Review of pre-treatments used in anaerobic digestion and their potential application in high-fat cattle slaughterhouse wastewater. Applied Energy, Elsevier, 568-572. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.06.026>
- Hassan, M., Ding, W., Umar, M., & Rasool, G. (2017). Batch and semi-continuous anaerobic co-digestion of goose manure with alkali solubilized wheat straw: A case of carbon to nitrogen ratio and organic loading rate regression optimization. Bioresource Technology. Elsevier, 24-32. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.025>
- Hidalgo, D., Gómez, M., Martín-Marroquín, J., Aguado, A., & Sastre, E. (2015). Two-phase anaerobic co-digestion of used vegetable oils' wastes and pig manure. International Journal of Environmental Science and Technology, 1727. doi:10.1007/s13762-014-0560-9
- Kadam, R., & Panwar, N. (2017). Recent advancement in biogas enrichment and its applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, 892-894. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.167>
- Kafle, G. K., & Kim, S. H. (2012). Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: Batch and continuous operation. (Elsevier, Ed.) Applied Energy, 61-64. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.10.018>
- Kafle, G. K., Kim, S. H., & Sung, K. I. (2012). Batch anaerobic co-digestion of Kimchi factory waste silage and swine manure under mesophilic conditions. (Elsevier, Ed.) Bioresource Technology, 489-494. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.066>
- Kalyuzhnyi, S., Sklyar, V., Fedorovich, V., Kovalev, A., Nozhevnikova, A., & Klapwijk, A. (1999). The development of biological methods for utilisation and treatment of diluted manure streams. (W. S. Technol., Ed.)
- Khan, I. U., Othman, M. H., Hashim, H., Matsuura, T., Ismail, A., Rezaei-DashtArzhandi, M., & Azelee, I. W. (2017). Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. (Elsevier, Ed.) Energy Conversion and Management, 277-291. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.035>
- Kirby, M. E., Theodorou, M. K., Brizuela, C. M., Huntington, J. A., Powles, J., & Wilkinson, R. G. (2018). The anaerobic digestion of pig carcass with or without sugar beet pulp, as a novel on-farm disposal method. Elsevier, 1-2. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.022>
- Mehariya, S., Patel, A. K., Obulisamy, P. K., Punniyakotti, E., & Wong, J. W. (2018). Co-digestion of food waste and sewage sludge for methane production: Current status and perspective. Bioresource Technology, Elsevier, 519-528. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.030>

- Merlin, G., & Boileau, H. (2013). *Anaerobic Digestion of Agricultural Waste: State of the Art and Future Trends*. pp. 9-17.
- Montgomery, L., & Bochmann, G. (2014). Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production. *IEABioenergy*, pp. 5-16.
- Moraga, J. L., Mulder, M., & Perey, P. (2019). Future markets for renewable gases and hydrogen: what would be the optimal regulatory provisions? *CERRE - Centre on regulation in Europe*. Obtido de www.cerre.eu
- Morales-Polo, C., Cledera-Castro, M. d., & Soria, B. Y. (2018). Reviewing the Anaerobic Digestion of Food Waste: From Waste Generation and Anaerobic Process to Its Perspectives. *MDPI Applied sciences*, 10-11. doi:10.3390/app8101804
- Nagy, G., & Wopera, Á. (2012). Biogas Production From Pig Slurry – Feasibility and challenges. *Materials Science and Engineering*, Volume 37/2, pp. 65-71.
- Nasir, I. M., Ghazi, T. I., & Omar, R. (2012). Anaerobic digestion technology in livestock manure treatment for biogas production: A review. *Wiley-VCH*, 258-267. doi:10.1002/elsc.201100150
- Neshat, S. A., Mohammadi, M., Najafpour, G. D., & Lahijani, P. (2017). Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. pp. 6-41.
- Nizami, A.-S., & Murphy, J. D. (2010). What type of digester configurations should be employed to produce biomethane from grass silage? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, 1558-1568. doi:10.1016/j.rser.2010.02.006
- Nizami, A.-S., Saville, B. A., & MacLean, H. L. (2013). Part III - Anaerobic digestion technology - Chapter 9 - Anaerobic digesters - Perspectives and challenges. *Bioenergy Production by Anaerobic Digestion, Using agricultural biomass and organic wastes*, pp. 139-147.
- Ostrem, K. (2004). *Greening Waste: Anaerobic Digestion for Treating the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*. pp. 2-5.
- Parajuli, P. (2011). *Biogas measurement techniques and the associated errors*. Master Thesis, pp. 6-7-8.
- Parreiras, M. (2018). *Viabilidade Económica numa Engorda de Suínos. Caso de estudo*, p. 42.
- Paterson, Mark; Kuhn, Werner; FNR;. (2010). *Guia Prático do Biogás. Geração e Utilização*, pp. 115-124.
- Pham, C., J.M., T., Cu, T., Pedersen, L., & Sommer, S. (2013). Validation and Recommendation of Methods to Measure Biogas Production Potential of Animal Manure. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 865-866. Obtido de <http://dx.doi.org/10.5713/ajas.2012.12623>

- Pinto, F., Gulyurtlu, I., Joyce, A., Marques, I. P., Rodrigues, C., & Viana, S. (2008). Proyecto Peter, Las Energías Renovables a Ambos Lados de la Raya. Capítulo VII: Acciones para el desarrollo de las Energías Renovables, pp. 19-20.
- PNEC. (2019). Plano Nacional Energia e Clima 2021-2030.
- Rafique, R., Poulsen, T. G., Nizami, A.-S., Asam, Z.-u.-Z. M., & Kiely, G. (2010). Effect of thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatments to enhance methane production. *Energy*, Elsevier, 1-6. doi:10.1016/j.energy.2010.07.011
- Rashama, C., Ijoma, G., & Matambo, T. (2019). Biogas generation from by-products of edible oil processing: a review of opportunities, challenges and strategies. *Biomass Conversion and Biorefinery*. Obtido de <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00385-6>
- Ren, Y., Yu, M., Wu, C., Wang, Q., Gao, M., Huang, Q., & Liu, Y. (2017). A comprehensive review on food waste anaerobic digestion: Research updates and tendencies. *Bioresource Technology*, Elsevier, pp. 1-6. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.109>
- Sakamma, T., Radder, R., Maruti, H., Vishwanth, G., & Shivakumar, B. (2018). Generation of biogas using food waste. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 2158. Obtido de www.irjet.net
- Samun, I., Saeed, R., Abbas, M., Rehan, M., Nizami, A.-S., & Asam, Z.-u.-Z. (2017). Assessment of Bioenergy Production from Solid Waste. (Elsevier, Ed.) p. 656.
- Sankina, O. V., Chernysh, A. P., & Sankin, A. S. (2017). Usage of Farm Animal Waste for Biogas Production. *IOP Publishing*, p. 4. doi:10.1088/1755-1315/66/1/012034
- Santos, M. M., & Joppert, C. L. (2018). Biometano (Parte II). Em *Tecnologias de produção e uso de biogás e biometano* (pp. 117-159). Obtido de www.researchgate.net/publication/327545187
- SAPOR - Sociedade Portuguesa, Lda. (2017). Plano de eliminação de cadáveres de suíno com hidrólise.
- Shah, F. A., Mahmood, Q., Rashid, N., Pervez, A., Raja, I. A., & Shah, M. M. (2014). Co-digestion, pretreatment and digester design for enhanced methanogenesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, 630-638. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.053>
- Siddique, M. N., & Wahid, Z. A. (2018). Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review. (Elsevier, Ed.) *Journal of Cleaner Production*, 359-367. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.155>
- Silva, J. P., Perondi, D., Restelatto, D., Godinho, M., & Dettmer, A. (2016). Comparação da produção de biogás a partir da digestão anaeróbia de diferentes tipos de lodo. *SCIENTIA CUM INDUSTRIA*, pp. 9-13. Obtido de <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss2p9>

- Silva, M. L., & Mezzari, M. P. (2019). Tratamento e purificação de biogás - Capítulo IV. Em Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato (pp. 70-89). doi:10.21452/978-85-93823-01-5.2019.01_4
- Simon, F. (2019). The future of biogas in Europe: it's a local affair. Obtido em 9 de fevereiro de 2020, de Euractiv: <https://www.euractiv.com/section/energy/news/the-future-of-biogas-in-europe-its-a-local-affair/>
- Simon, F. (2020). EU plans 'big increase' in green gas to meet climate goals. Obtido em 10 de fevereiro de 2020, de Euractiv: <https://www.euractiv.com/section/energy-environment/news/eu-plans-big-increase-in-green-gas-to-meet-climate-goals/>
- Síntese SPOA. (2018). Aspectos a verificar nas instalações que produzem e/ou processam SPOA.
- Sousa, H. P. (2018/2019). Introdução aos processos biológicos: Digestão anaeróbia. Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente: Gestão de Resíduos, 33.
- Strzalka, R., Schneider, D., & Eicker, U. (2017). Current status of bioenergy technologies in Germany. (Researchgate, Ed.) Renewable and Sustainable Energy Reviews, pp. 1-3. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.091>
- Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Valijanian, E., Panahi, H., Nizami, A.-S., Ghanavati, H., . . . Karimi, K. (2019). A comprehensive review on recent biological innovations to improve biogas production, Part 2: Mainstream and downstream strategies. Renewable Energy, Elsevier, 1393-1398. Obtido de <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.047>
- Tasnim, F., Iqbal, S., & Chowdhury, A. (2017). Biogas production from anaerobic co-digestion of cow manure with kitchen waste and Water Hyacinth. Renewable Energy, Elsevier, 435. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.044>
- Tian, H., Duan, N., Lin, C., Li, X., & Zhong, M. (2015). Anaerobic co-digestion of kitchen waste and pig manure with different mixing ratios. Journal of Bioscience and Bioengineering, 51. Obtido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiosc.2014.11.017>
- Turmes, C. (2018). The future of gas is not fossil but green. Obtido em 20 de Fevereiro de 2020, de Euractive: <https://www.euractiv.com/section/energy/opinion/the-future-of-gas-is-not-fossil-but-green/>
- Weiland, P. (2010). Biogas production: current state and perspectives. Appl Microbiol Biotechnol, pp. 851-852. doi:10.1007/s00253-009-2246-7

Anexos

Anexo A-1

Relatório de ensaios nº 2020 / 00541 (CTIC) - ChS

Laboratório

VSO - Valorização de Subprodutos Orgânicos,
Lda.

Casal de Lameiras
2565-359 MATAÇÃES - TORRES VEDRAS

Relatório de Ensaios n.º 2020/00541

Versão: 2 Relatório Definitivo

Tipo de amostra:	Águas Residuais	Data de recepção:	10-01-2020
Origem:	Efluente não tratado	Data início análise:	13-01-2020
Amostragem:	Pontual* (amostrado por: Cliente)	Data fim análise:	28-01-2020
Nº da amostra:	2000157		
Ref.ª do cliente:	Chorume		

Laboratório de Análises Químicas

Ensaio efectuado / Método(s) de Ensaio	Resultados	Unidades
Metais Totais		
Fósforo (P)*# US EPA 200.7, ISO 11885, CSN EN 16192, US EPA 6010, SM 3120, CSN 757358	74	mg/l
Azoto Total *# CSN EN 12260	2,48E+3	mg/l
Carbono Total *# CNS EN 1484, CSN EN 16192, SM 5310	3,70E+3	mg/l
Enxofre *# US EPA 200.7, ISO 11885, CSN EN 16192, US EPA 6010, SM 3120, CSN 757358	1,8E+2	mg/l
pH * NP 411:1966	7,879 (17,0 °C)	---
Sólidos Fixos * SMEWW 2540 E:2012	8,6	mg/l
Sólidos Voláteis * SMEWW 2540 E:2012	3,9E+3	mg/l

SMEWW indica Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2ª edição.

Alcanena, 28 de Janeiro de 2020

Responsável do Laboratório de Análises Químicas



Dr. João Pinto Figueiredo

Este Relatório é uma adenda que anula e substitui o Relatório de Ensaio nº 2020/00537

O original deste relatório apenas é válido com o selo branco.

* - O ensaio assinalado não está incluído no âmbito da acreditação do CTIC. # - O ensaio assinalado foi subcontratado e está acreditado. ## - O ensaio assinalado foi subcontratado e não está acreditado. "< x (LQ)": Resultado considerado inferior ao limite de quantificação (x). "< x (LD)": Resultado considerado inferior ao limite de deteção (x).

Os resultados constantes deste relatório referem-se apenas aos ensaios efectuados sobre as amostras tal qual recebidas no laboratório. É proibida a reprodução, excepto integral, deste relatório sem autorização prévia.

Mod428/7

CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
Apartado 158 - S. Pedro - 2384-909 Alcanena
Tel 249 889 190 - Fax 249 889 199 - email@ctic.pt

Página 1 de 1

Anexo A-2

Relatório de ensaios nº 2020 / 00542 (CTIC) - HdS

Laboratório

VSO - Valorização de Subprodutos Orgânicos,
Lda.
Casal de Lameiras
2565-359 MATAÇÃES - TORRES VEDRAS

Relatório de Ensaios n.º 2020/00542

Versão: 2 Relatório Definitivo

Tipo de amostra:	Águas Residuais	Data de recepção:	10-01-2020
Origem:	Efluente não tratado	Data início análise:	13-01-2020
Amostragem:	Pontual* (amostrado por: Cliente)	Data fim análise:	28-01-2020
Nº da amostra:	2000158		
Ref.ª do cliente:	Hidrolisado		

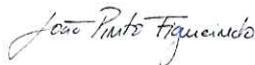
Laboratório de Análises Químicas

Ensaios efectuados / Método(s) de Ensaio	Resultados	Unidades
Metais Totais		
Fósforo (P)*# US EPA 200.7, ISO 11885, CSN EN 16192, US EPA 6010, SM 3120, CSN 757358	1,2E+3	mg/l
Azoto Total *# CSN EN 12260	1,48E+4	mg/l
Carbono Total *# CNS EN 1484, CSN EN 16192, SM 5310	3,70E+4	mg/l
Enxofre *# US EPA 200.7, ISO 11885, CSN EN 16192, US EPA 6010, SM 3120, CSN 757358	5,2E+2	mg/l
pH * NP 411:1966	7,273 (17,2 °C)	---
Sólidos Fixos * SMEWW 2540 E:2012	8,6	mg/l
Sólidos Voláteis * SMEWW 2540 E:2012	1,7E+4	mg/l

SMEWW indica Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2ª edição.

Alcanena, 28 de Janeiro de 2020

Responsável do Laboratório de Análises Químicas



Dr. João Pinto Figueiredo

Este Relatório é uma adenda que anula e substitui o Relatório de Ensaio nº 2020/00540

O original deste relatório apenas é válido com o selo branco.

* - O ensaio assinalado não está incluído no âmbito da acreditação do CTIC. # - O ensaio assinalado foi subcontratado e está acreditado. ## - O ensaio assinalado foi subcontratado e não está acreditado. "< x (LQ)": Resultado considerado inferior ao limite de quantificação (x). "< x (LD)": Resultado considerado inferior ao limite de detecção (x).

Os resultados constantes deste relatório referem-se apenas aos ensaios efectuados sobre as amostras tal qual recebidas no laboratório. É proibida a reprodução, excepto integral, deste relatório sem autorização prévia.

Mod428/7

CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
Apartado 158 - S. Pedro - 2384-909 Alcanena
Tel 249 889 190 - Fax 249 889 199 - email@ctic.pt

Página 1 de 1

Anexo B-1

Relatório de ensaios nº 31437 / 2020 (Lab. Tomaz) - Substrato

Relatório de Ensaio nº: 31437/2020 - Versão 1

Colhido por: Cliente
Tipo Amostra: Água Residual de Suinicultura
Ponto de Amostragem: Amostra Pontual - Efluente pecuário

Instituto Politecnico de Leiria
Rua General Norton de Matos
Apartado 4133
2411-901 Leiria

Data Colheita: 18/05/2020
Data Entrada Lab.: 18/05/2020
Data Início Análise: 18/05/2020
Data Fim Análise: 03/06/2020
Data de Emissão: 03/06/2020

Definitivo

Ensaio / Método	Resultados	Unidades	V.R.	V.Máx
SV - Sólidos voláteis * <i>SMEWW 2540 E, 23ª Ed.</i>	2,6x10 ⁴	mg/l	---	---
Sólidos fixos totais * <i>SMEWW 2540 E, 22ª Ed.</i>	1,5x10 ⁴	mg/l	---	---
COT - Carbono Orgânico Total * <i>S-TOC-IR ***</i>	9920	mg/l	---	---
Carência Química de Oxigénio (CQO) <i>MI n.º 217 (31.01.2020)</i>	6,6x10 ⁴	mg/l O ₂	---	---
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO ₅ , 20°C) * <i>Det. O₂ consumido após incub. 5 dias a 20° C</i>	5,3x10 ⁴	mg/l O ₂	---	---
Azoto Kjeldhal * <i>SMEWW 4500-NH3 B, 22ª Ed.</i>	6,2x10 ³	mg/l N	---	---
Azoto amoniacal <i>MI n.º 102 (31.01.2020)</i>	5,6x10 ³	mg/l NH ₄	---	---
Fósforo total <i>MI n.º 104 (31.01.2020)</i>	9,7x10 ²	mg/l P	---	---
Ácido fórmico * <i>W-OACEPP02 ***</i>	<250	mg/l	---	---

* Ensaio não incluído no âmbito da acreditação do Laboratório Tomaz; *** Ensaio subcontratado a laboratório com o método acreditado.

Responsável pela emissão dos resultados



Pedro Timóteo
(Resp. Dep. Físico-Química)

"MI" indica método interno do Laboratório; "SMEWW" indica "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater".
A acreditação segundo uma norma "NP EN ISO nnnnn" implica a acreditação para as respetivas normas "ISO nnnnn" e "EN ISO nnnnn" (ou respetiva norma nacional equivalente de outro país membro do CEN/CENELEC), quando existentes.
Os métodos de filtração por membrana não se aplicam a águas com elevadas cargas microbianas interferentes e matérias em suspensão.
A etapa de preparação do eluato deve ser sempre seguida por uma etapa de análise a ser realizada no âmbito da acreditação do laboratório aplicável ao produto eluato.
Método interno equivalente é aquele que tem a mesma área de aplicação (parâmetros e matrizes) e que cumpre as características de desempenho, obtendo resultados comparáveis ao(s) método(s) normalizado(s) junto indicado(s).
"<X" inferior ao limite de quantificação do método de ensaio; Os resultados correspondem apenas às amostras ensaiadas.
Este relatório de ensaio não pode ser reproduzido, a não ser na íntegra, sem o acordo escrito do Laboratório Tomaz.

Relatório de Ensaio nº: 31437/2020 - Versão 1

Colhido por: Cliente
Tipo Amostra: Água Residual de Suinicultura
Ponto de Amostragem: Amostra Pontual - Efluente pecuário

Instituto Politecnico de Leiria
Rua General Norton de Matos
Apartado 4133
2411-901 Leiria

Data Colheita: 18/05/2020
Data Entrada Lab.: 18/05/2020
Data Início Análise: 18/05/2020
Data Fim Análise: 03/06/2020
Data de Emissão: 03/06/2020

Definitivo

Ensaio / Método	Resultados	Unidades	V.R.	V.Máx
Ácido acético * W-OACEPP02 ***	7250	mg/l	---	---
Ácido propiónico * W-OACEPP02 ***	3720	mg/l	---	---
Ácido butírico/Isobutírico * W-OACEPP02 ***	2610	mg/l	---	---
Azoto total MI n.º 105 (31.01.2020)	6,5x10 ³	mg/l N	---	---
Enxofre * EPA 200.7, ISO 11885 ***	359	mg/l	---	---

Laboratório Tomaz, Lda - Capital Social 50.000 Euros - Cont. nº 501 198 997

* Ensaio não incluído no âmbito da acreditação do Laboratório Tomaz; *** Ensaio subcontratado a laboratório com o método acreditado.

Responsável pela emissão dos resultados



Pedro Timóteo
(Resp. Dep. Físico-Química)

"MI" indica método interno do Laboratório; "SMEWW" indica "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater".
A acreditação segundo uma norma "NP EN ISO nnnnn" implica a acreditação para as respetivas normas "ISO nnnnn" e "EN ISO nnnnn" (ou respetiva norma nacional equivalente de outro país membro do CEN/CENELEC), quando existentes.
Os métodos de filtração por membrana não se aplicam a águas com elevadas cargas microbianas interferentes e matérias em suspensão.
A etapa de preparação do eluato deve ser sempre seguida por uma etapa de análise a ser realizada no âmbito da acreditação do laboratório aplicável ao produto eluatos.
Método interno equivalente é aquele que tem a mesma área de aplicação (parâmetros e matrizes) e que cumpre as características de desempenho, obtendo resultados comparáveis ao(s) método(s) normalizado(s) junto indicado(s).
"<X" inferior ao limite de quantificação do método de ensaio; Os resultados correspondem apenas às amostras ensaiadas.
Este relatório de ensaio não pode ser reproduzido, a não ser na íntegra, sem o acordo escrito do Laboratório Tomaz.

Anexo B-2

Relatório de ensaios nº 50232 / 2020 (Lab. Tomaz) - Digerido

Relatório de Ensaio nº: 50232/2020 - Versão 1

Colhido por: Cliente
Tipo Amostra: Água Residual de Suinicultura
Ponto de Amostragem: Amostra Pontual - Efluente pecuário

Instituto Politecnico de Leiria
Rua General Norton de Matos
Apartado 4133
2411-901 Leiria

Data Colheita: 23/07/2020
Data Entrada Lab.: 23/07/2020
Data Início Análise: 23/07/2020
Data Fim Análise: 03/08/2020
Data de Emissão: 03/08/2020

Definitivo

Ensaio / Método	Resultados	Unidades	V.R.	V.Máx
Carência Química de Oxigénio (CQO) <i>MI n.º 217 (31.01.2020)</i>	3,5x10 ⁴	mg/l O ₂	---	---
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO ₅ , 20°C) * <i>Det. O₂ consumido após incub. 5 dias a 20° C</i>	2,8x10 ⁴	mg/l O ₂	---	---
Sólidos Voláteis Totais * <i>SMEWW 2540 E, 22ª Ed.</i>	1,7x10 ⁴	mg/l	---	---
Sólidos fixos totais * <i>SMEWW 2540 E, 22ª Ed.</i>	1,6x10 ⁴	mg/l	---	---
Azoto Kjeldhal * <i>SMEWW 4500-NH₃ B, 22ª Ed.</i>	5,2x10 ³	mg/l N	---	---
Azoto amoniacal <i>MI n.º 102 (31.01.2020)</i>	5,0x10 ³	mg/l NH ₄	---	---
Fósforo total <i>MI n.º 104 (31.01.2020)</i>	1,7x10 ²	mg/l P	---	---
Enxofre * <i>EPA 200.7, ISO 11885 ***</i>	224	mg/l	---	---
COT - Carbono Orgânico Total * <i>S-TOC-IR ***</i>	8920	mg/l	---	---

* Ensaio não incluído no âmbito da acreditação do Laboratório Tomaz; *** Ensaio subcontratado a laboratório com o método acreditado.

Responsável pela emissão dos resultados



Pedro Timóteo
(Resp. Dep. Físico-Química)

"MI" indica método interno do Laboratório; "SMEWW" indica "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater".
A acreditação segundo uma norma "NP EN ISO nnnnn" implica a acreditação para as respetivas normas "ISO nnnnn" e "EN ISO nnnnn" (ou respetiva norma nacional equivalente de outro país membro do CEN/CENELEC), quando existentes.
Os métodos de filtração por membrana não se aplicam a águas com elevadas cargas microbianas interferentes e matérias em suspensão.
A etapa de preparação do eluato deve ser sempre seguida por uma etapa de análise a ser realizada no âmbito da acreditação do laboratório aplicável ao produto eluato.
Método interno equivalente é aquele que tem a mesma área de aplicação (parâmetros e matrizes) e que cumpre as características de desempenho, obtendo resultados comparáveis ao(s) método(s) normalizado(s) junto indicado(s).
"<X" inferior ao limite de quantificação do método de ensaio; Os resultados correspondem apenas às amostras ensaiadas.
Este relatório de ensaio não pode ser reproduzido, a não ser na íntegra, sem o acordo escrito do Laboratório Tomaz.

Relatório de Ensaio nº: 50232/2020 - Versão 1

Colhido por: Cliente

Tipo Amostra: Água Residual de Suinicultura

Ponto de Amostragem: Amostra Pontual - Efluente pecuário

Instituto Politecnico de Leiria
Rua General Norton de Matos
Apartado 4133
2411-901 Leiria

Data Colheita: 23/07/2020

Data Entrada Lab.: 23/07/2020

Data Início Análise: 23/07/2020

Data Fim Análise: 03/08/2020

Data de Emissão: 03/08/2020

Definitivo

Ensaio / Método	Resultados	Unidades	V.R.	V.Máx
Ácido fórmico * W-OACEPP02 ***	<125	mg/l	---	---
Ácido acético * W-OACEPP02 ***	446	mg/l	---	---
Ácido propiónico * W-OACEPP02 ***	5140	mg/l	---	---
Ácido butírico/Isobutírico * W-OACEPP02 ***	<125	mg/l	---	---
Azoto total MI n.º 105 (31.01.2020)	5,3x10 ³	mg/l N	---	---

* Ensaio não incluído no âmbito da acreditação do Laboratório Tomaz; *** Ensaio subcontratado a laboratório com o método acreditado.

Responsável pela emissão dos resultados



Pedro Timóteo
(Resp. Dep. Físico-Química)

"MI" indica método interno do Laboratório; "SMEWW" indica "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater".

A acreditação segundo uma norma "NP EN ISO nnnnn" implica a acreditação para as respetivas normas "ISO nnnnn" e "EN ISO nnnnn" (ou respetiva norma nacional equivalente de outro país membro do CEN/CENELEC), quando existentes.

Os métodos de filtração por membrana não se aplicam a águas com elevadas cargas microbianas interferentes e matérias em suspensão.

A etapa de preparação do eluato deve ser sempre seguida por uma etapa de análise a ser realizada no âmbito da acreditação do laboratório aplicável ao produto eluatos.

Método interno equivalente é aquele que tem a mesma área de aplicação (parâmetros e matrizes) e que cumpre as características de desempenho, obtendo resultados comparáveis ao(s) método(s) normalizado(s) junto indicado(s).

"<X" inferior ao limite de quantificação do método de ensaio; Os resultados correspondem apenas às amostras ensaiadas.

Este relatório de ensaio não pode ser reproduzido, a não ser na íntegra, sem o acordo escrito do Laboratório Tomaz.

Anexo C-1

Relatório de ensaios nº 31313 / 2020 (Lab. Tomaz) - ChS



Relatório de Ensaio nº: 31313/2020 - Versão 2

Este relatório anula e substitui a(s) versão(ões) anterior(es).

Colhido por: Cliente

Paulo Domingues

Tipo Amostra: Água Residual de Suinicultura

Ponto de Amostragem: Efluente - n.º 1

Data Colheita: 18/05/2020

Data Entrada Lab.: 18/05/2020

Data Início Análise: 18/05/2020

Data Fim Análise: 27/05/2020

Data de Emissão: 27/05/2020

Definitivo

Ensaio / Método	Resultados	Unidades	V.R.	V.Máx
SV - Sólidos voláteis * SMEWW 2540 E, 23ª Ed.	2,4x10 ⁴	mg/l	---	---
Sólidos fixos totais * SMEWW 2540 E, 22ª Ed.	1,5x10 ⁴	mg/l	---	---

Laboratório Tomaz, Lda - Capital Social 50.000 Euros - Cont. nº 501 198 997

* Ensaio não incluído no âmbito da acreditação do Laboratório Tomaz.

Responsável pela emissão dos resultados

Pedro Timóteo
(Resp. Dep. Físico-Química)

"MI" indica método interno do Laboratório; "SMEWW" indica "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater".

A acreditação segundo uma norma "NP EN ISO nnnnn" implica a acreditação para as respetivas normas "ISO nnnnn" e "EN ISO nnnnn" (ou respetiva norma nacional equivalente de outro país membro do CEN/CENELEC), quando existentes.

Os métodos de filtração por membrana não se aplicam a águas com elevadas cargas microbianas interferentes e matérias em suspensão.

A etapa de preparação do eluato deve ser sempre seguida por uma etapa de análise a ser realizada no âmbito da acreditação do laboratório aplicável ao produto eluatos.

Método interno equivalente é aquele que tem a mesma área de aplicação (parâmetros e matrizes) e que cumpre as características de desempenho, obtendo resultados comparáveis ao(s) método(s) normalizado(s) junto indicado(s).

"<X" inferior ao limite de quantificação do método de ensaio; Os resultados correspondem apenas às amostras ensaiadas.

Este relatório de ensaio não pode ser reproduzido, a não ser na íntegra, sem o acordo escrito do Laboratório Tomaz.

Anexo C-2

Relatório de ensaios nº 31314 / 2020 (Lab. Tomaz) - HdS



Relatório de Ensaio nº: 31314/2020 - Versão 1

Colhido por: Cliente

Paulo Domingues

Tipo Amostra: Água Residual de Suinicultura

Ponto de Amostragem: Efluente - n.º 2

Data Colheita: 18/05/2020

Data Entrada Lab.: 18/05/2020

Data Início Análise: 18/05/2020

Data Fim Análise: 19/05/2020

Data de Emissão: 19/05/2020

Definitivo

Ensaio / Método	Resultados	Unidades	V.R.	V.Máx
SV - Sólidos voláteis * SMEWW 2540 E, 23ª Ed.	4,6x10 ⁴	mg/l	--	--
Sólidos fixos totais * SMEWW 2540 E, 22ª Ed.	8,5x10 ³	mg/l	--	--

Laboratório Tomaz, Lda - Capital Social 50.000 Euros - Cont. nº 501 198 997

* Ensaio não incluído no âmbito da acreditação do Laboratório Tomaz.

Responsável pela emissão dos resultados

Pedro Timóteo
(Resp. Dep. Físico-Química)

"M1" indica método interno do Laboratório; "SMEWW" indica "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater".
A acreditação segundo uma norma "NP EN ISO nnnnn" implica a acreditação para as respetivas normas "ISO nnnnn" e "EN ISO nnnnn" (ou respetiva norma nacional equivalente de outro país membro do CEN/CENELEC), quando existentes.
Os métodos de filtração por membrana não se aplicam a águas com elevadas cargas microbianas interferentes e matérias em suspensão.
A etapa de preparação do eluato deve ser sempre seguida por uma etapa de análise a ser realizada no âmbito da acreditação do laboratório aplicável ao produto eluato.
Método interno equivalente é aquele que tem a mesma área de aplicação (parâmetros e matrizes) e que cumpre as características de desempenho, obtendo resultados comparáveis ao(s) método(s) normalizado(s) junto indicado(s).
"-<X" inferior ao limite de quantificação do método de ensaio; Os resultados correspondem apenas às amostras ensaiadas.
Este relatório de ensaio não pode ser reproduzido, a não ser na íntegra, sem o acordo escrito do Laboratório Tomaz.