

RAQUEL LUÍSA CARDOSO RIBEIRO

VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS DE RESTAURAÇÃO POR DIGESTÃO ANAERÓBIA



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Mestrado em Engenharia do Ambiente

Faculdade de Engenharia

Universidade do Porto

2004

RAQUEL LUÍSA CARDOSO RIBEIRO

VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS DE RESTAURAÇÃO POR DIGESTÃO ANAERÓBIA



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Mestrado em Engenharia do Ambiente

Faculdade de Engenharia

Universidade do Porto

2004

**Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos
do grau de mestre em
Engenharia do Ambiente**

Realizada sob orientação de

Maria Madalena dos Santos Alves

Professora Auxiliar

Departamento de Engenharia Biológica

Escola de Engenharia

UNIVERSIDADE DO MINHO

com co-orientação de

Rui Boaventura

Investigador Principal

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Engenharia

UNIVERSIDADE DO PORTO

JANEIRO DE 2004

aos meus Pais: António Ribeiro e Maria Luísa

à minha Irmã Barbara

ao Pedro

com quem tudo começou

Prefácio

No virar de página de mais um capítulo da minha vida, a concretização deste trabalho, foi proporcionada pelo apoio, amizade, presença e paciência, demonstradas por muitas pessoas, às quais quero manifestar a minha alegria e apresentar os meus sinceros agradecimentos.

À Prof. Madalena Alves, a partilha de conhecimentos, a disponibilidade, a cooperação e a simpatia demonstradas no dia a dia desta etapa, proporcionando-me dessa forma o alcance deste objectivo.

À Prof. Rosário Oliveira, pelo seu empenho e contribuição no concretizar deste projecto.

Ao Sr. Santos, pelo seu indispensável apoio técnico, sempre prestado com profissionalismo e disponibilidade.

Aos colegas de Laboratório, Pablo, Olga, Lúcia, Diana, Ana Júlia e Alcina, pelo apoio prestado em diversas situações ao longo desta caminhada.

À Cristina e ao Rogério, (também nas mesmas lides, entenda-se mestrados) pelos estímulos mútuos, várias vezes necessários, e também pela colaboração e amizade de sempre.

Aos meus amigos, em especial à Isabel, Mariana, Eduardo, Hugo, João Pedro, Sara, Flávia e Chico, pela amizade e preocupação demonstradas.

Ao Eng. Faceira, pela sua imprescindível colaboração e apoio, que muito contribuíram e me incentivaram na concretização deste meu desiderato.

À empresa XZ Consultores e seus colaboradores, pelos apoios e entusiasmo recebidos.

Ao Pedro, pela sua presença, compreensão e estímulo, que tão importantes foram para mim.

Aos meus pais e irmã, sempre tão carinhosos e preocupados, mas tão necessários, reconfortantes e encorajadores nesta minha etapa académica, o meu carinhoso reconhecimento e gratidão.

Bem-haja a todos.

Sumário

Recentes imposições legislativas obrigam à redução progressiva da deposição em aterro sanitário de resíduos orgânicos biodegradáveis, para os quais existem formas de valorização orgânica e energética. Neste contexto, o processo anaeróbio de biometanização, designado por Digestão Anaeróbia, tem vindo a ganhar importância por associar a valorização energética dos resíduos à recuperação dos nutrientes no digerido. Existem diferentes tecnologias de DA bem estabelecidas para o tratamento da fracção orgânica dos RSU, tendo o número de instalações à escala real, vindo a crescer significativamente.

O objectivo do presente trabalho foi o estudo da digestão anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos da cantina da Universidade do Minho e da sua co-digestão com sub-produtos do fabrico de sucedâneos de café, designados por "borras de café".

Numa primeira experiência (experiência 1) estudou-se a digestão anaeróbia do resíduo orgânico da cantina em dois reactores fechados (R1 e R2), tendo-se testado duas % de sólidos totais do resíduo: 10% (R1) e 24% (R2). Ao longo dos 66 dias de operação monitorizou-se o volume de biogás produzido e o respectivo teor em metano. Os parâmetros pH, CQO solúvel, sólidos voláteis (SV) e sólidos totais (ST) foram medidos no início e no fim da operação. Verificou-se que em ambos os reactores a digestão se processou de forma estável, não se tendo detectado a acidificação do meio. Em R1, as reduções de sólidos totais e voláteis situaram-se em 59 e 71%, respectivamente e em R2 as reduções foram menores, situando-se em 45 e 50%, respectivamente. Os teores médios de metano no biogás produzido foram semelhantes, tendo-se obtido 70.4% para R1 e 69.6% para R2, assim como a produção de metano, atingiu 268 LCH₄/kg SV adicionado em R1 e 286 L CH₄/kgSV adicionados em R2.

Numa segunda experiência estudou-se a co-digestão anaeróbia dos resíduos da cantina atrás referidos com sub-produtos do fabrico de sucedâneos de café, designados por borras de café. O interesse deste estudo de co-digestão assentou na constatação prévia de que, o resíduo borras de café utilizado, era pouco biodegradável em condições anaeróbias. Compararam-se 3 proporções entre os dois tipos de resíduo: 0, 20 e 40% de borras de café (peso bruto), mantendo-se constante o teor de sólidos do resíduo (aproximadamente 21%). Para tal foram utilizados 3 reactores (R1-0% borras de café, R2-20% borras de café e R3-40% borras de café) que operaram durante 171 dias, durante os quais foram periodicamente monitorizados o pH, a CQO solúvel, os ácidos gordos voláteis (AGV), os sólidos voláteis (SV), os sólidos totais (ST), a temperatura, o caudal de biogás e o respectivo teor em metano. Também nesta experiência houve estabilidade do pH em torno da neutralidade e registou-se uma significativa redução de sólidos totais e voláteis (entre 58 e 80%), em todos os reactores. Em R1 e R3, a CQO solúvel e os AGV diminuíram após terem atingido um máximo e os teores de metano médios, ao longo da operação, situaram-se em 54.4 e 55.6%, respectivamente. Em R2, permaneceu CQO solúvel no meio, que não sofreu metanização e os teores de metano no biogás foram consideravelmente mais reduzidos (40.9% em média, ao longo da operação). Uma possível justificação para esta ocorrência prende-se com o facto de se ter congelado o resíduo de "borra de café" durante 3 dias, antes de se proceder ao arranque do R2 e/ou de se ter recolhido resíduo da cantina apenas num dia ao contrário dos outros reactores, em que se adicionou um resíduo composto, baseada numa recolha diária ao longo duma semana.

Constatou-se ainda nesta experiência que, ao contrário do esperado, a biometanização foi mais rápida em R3 (40% de borras de café) do que em R1 e em R2. Este resultado não era esperado visto que as borras de café que se co-digeriram eram pouco biodegradáveis em condições anaeróbias. Demonstrou-se também, que nos reactores R1 e R2 houve um período inicial em que a CQO hidrolisada era rapidamente acidificada, mas esta não era metanizada eficientemente, ao contrário do R3, em que a metanogénese foi significativamente mais eficiente, não se notando esse desfasamento.

As constantes de hidrólise de 1ª ordem, determinadas para cada reactor foram: 0.0146 d⁻¹, 0.025 d⁻¹ e 0.0127 d⁻¹, para R1, R2 e R3, respectivamente.

Abstract

New legislation restrictions oblige to the progressive reduction of landfill leachate disposal of organic (biodegradable) wastes, since they meet the requirement to be organic and energetically valorized. In this context, the anaerobic process of biometanation, assigned for Anaerobic Digestion (DA), has come to gain importance for associating the energy valuation of the residues to the recovery of the nutrients in the digestate. Different well established technologies of DA exist for the treatment of the organic fracção of the RSU, having the number of full scale plants come to grow significantly.

The aim of the present work was the study of the anaerobic digestion of organic solid waste produced in the canteen of the University of Minho and its co-digestion with by-products resulting from the manufacturing of instant coffee substitutes, assigned for "coffee waste".

In a first experiment (experiment 1) the anaerobic digestion of the canteen waste was studied in two batch reactors (R1 and R2), and two percentages of the total solids content of the waste were tested: 10% (R1) and 24% (R2). All along the 66 days of operation the volume of biogas produced as well as its methane content were monitored. The parameters pH, soluble Chemical Oxygen Demand (COD), volatile solids (VS) and total solids (TS) were measured in the beginning and in the end of the operation. In both reactors the digestion was stable as no acidification occurred. In R1 the reductions in TS and VS were 59 and 71%, respectively and in R2 about 45 and 50%, respectively. The average methane content were similar for both reactors: 70,4% for R1 and 69,6% for R2. This was also the case of the methane production, expressed in $\text{LCH}_4/\text{kg VS added}$, which reached 286 $\text{LCH}_4/\text{kg VS added}$ in R1 and 268 $\text{LCH}_4/\text{kg VS added}$ in R2.

In a second experiment the anaerobic co-digestion of the canteen waste and the coffee waste. The interest was based on the previous observation that the coffee waste was particularly difficult to be biodegraded under anaerobic conditions and simple digestion. Three ratios between the two types of waste were compared: 0, 20 and 40% of coffee waste (gross weight), remaining constant the solid content at approximately 21%. Three reactors were used for that purpose (R1-0% coffee waste, R2-20% coffee waste e R3-40% coffee waste) which were run for 171 days. A weekly monitoring plan was applied for pH, Temperature, soluble COD, volatile fatty acids (VFA), ST, SV biogas volume and methane content. The pH was stable around the neutrality and a significative solids reduction was observed, between 66 and 71%. In R1 and R3 the soluble COD and the VFA decreased after reaching a maximum and the average methane content was 54.4 e 55.6%, respectively. In R2 some soluble COD remained and the methane content was significantly lower (40.9% in average). This arose probably because the coffee waste was frozen three days before the start-up and on the other hand, the canteen waste was collected in a single day whereas the canteen waste added to R1 and R3 was a composed sample of a daily collection during one week.

It was also observed and not expected that the biomethanation process was faster in R3 (40% coffee waste) than in R1 or in R2. This result was not expected, since the coffee waste was not easily biodegradable in a simple anaerobic digestion process. In R1 and R2 there was an initial period where the hydrolyzed COD was fast acidified, but not so efficiently methanised. In R3 the rate of methanation was considerably higher.

The first order hydrolysis constants were determined for each reactor as 0.0146 d^{-1} , 0.025 d^{-1} and 0.0127 d^{-1} , for R1, R2 and R3, respectively.

Índice

Prefácio.....	4
Sumário	5
Abstract.....	6
Índice	7
Lista de Tabelas.....	9
Lista de Figuras	10
Lista de Símbolos	12
1. Introdução.....	13
1.1 Enquadramento Geral.....	14
1.2 Situação em Portugal.....	17
1.3 Caracterização dos Resíduos Sólidos em Portugal e o seu aproveitamento energético	21
1.3.1 Os Resíduos Sólidos urbanos	21
1.3.2 Potencialidades da digestão anaeróbia no aproveitamento energético de resíduos.....	22
1.3.3 Potencialidades da co-digestão anaeróbia de resíduos	25
1.4 Os resíduos sólidos da produção de café e sucedâneos.....	27
1.5 Objectivos do trabalho	29
2. Digestão Anaeróbia	30
2.1 Enquadramento Geral.....	31
2.2 Etapas da digestão anaeróbia	32
2.2.1 Hidrólise	33
2.2.2 Acidogénese ou Fermentação ácida	35
2.2.3 Acetogénese	36
2.2.4 Metanogénese.....	37
2.3 Condições ambientais da digestão anaeróbia	38
2.3.1 Temperatura.....	38
2.3.2 pH.....	38
2.3.3 Alcalinidade	39
2.3.4 Potencial redox.....	39
2.3.5 Nutrientes	39
2.3.6 Substâncias Inibidoras/ Tóxicas	40
2.3.6.1 Ácidos Voláteis.....	41
2.3.6.2 Ácidos gordos de cadeia longa	41
2.3.6.3 Catiões	41
2.3.6.4 Metais Pesados.....	41
2.3.6.4 Amoníaco	41
2.3.6.5 Detergentes e Antibióticos	41
2.4 Monitorização e controlo do processo de digestão anaeróbia	42
3. Materiais e Métodos.....	43
3.1 Descrição da instalação.....	44
3.1.1 O contador de Biogás.....	45
3.1.2 Caracterização dos substratos utilizados	46

3.1.3 Caracterização dos inóculos utilizados.....	47
3.1.4 Planeamento das experiências	48
3.2 Monitorização e Controlo do processo.....	51
3.3 Métodos analíticos	52
3.3.1 pH.....	52
3.3.2 Ácidos Gordos Voláteis (AGV)	52
3.3.3 Carência Química de Oxigénio (CQO)	54
3.3.4 Sólidos Totais e Voláteis	55
3.3.5 Composição do Biogás.....	55
3.3.6 Temperatura.....	56
4. Resultados e Discussão	57
4.1 Resultados e discussão da Experiência 1	58
4.2 Resultados e discussão da Experiência 2	60
4.3 Comparação entre as duas experiências.....	68
5. Conclusões	69
6. Referências e Bibliografia	70

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Metas quantificadas no PERSU, para 2000 e 2005 (INR, 1997).	18
Tabela 2 - Plano de acção 2000 e 2006 (Fonte: INR, 2000).	19
Tabela 3 - Tipo de resíduos municipais recolhidos, por regiões (Fonte: INE, Estatísticas do Ambiente, 2001).	20
Tabela 4 - Caracterização dos resíduos sólidos urbanos em Portugal, ano de referência 1995. (Fonte: adaptado de INR, 2003).	21
Tabela 5 - Composição do biogás. Intervalos típicos em percentagem, em que estão presentes os principais constituintes do biogás (adaptado de CCE, 2000).	23
Tabela 6 - Composição dos sub-produtos de fabrico dos sucedâneos de café em termos das matérias primas constituintes.	27
Tabela 7 - Degradação dos principais aminoácidos através de transferências de hidrogénio (ÖRLYGSSON et al, 1994).	34
Tabela 8 - Exemplo de algumas transformações acetogénicas (DOLFIG, 1988).	36
Tabela 9 - Ementa semanal da cantina da Universidade do Minho, situada no Campus de Gualtar, em Braga.	46
Tabela 10 - Caracterização dos resíduos da cantina e das borras de café.	47
Tabela 11 - Valores da actividade metanogénica específica na presença de acetato, propionato, butirato e etanol, dos sólidos voláteis e dos sólidos totais da biomassa utilizada como inóculo nas duas experiências.	48
Tabela 12 - Valores da percentagem de ST do resíduo a digerir e gSV resíduo/gSV biomassa nas duas experiências.	49
Tabela 13 - Concentrações dos padrões utilizados na calibração.	54
Tabela 14 - Curvas de calibração dos AGV.	54
Tabela 15 - Valores médios obtidos para o pH, os sólidos totais (ST), os sólidos voláteis (SSV) e a CQO total e solúvel, referentes aos reactores R1 e R2.	58
Tabela 17 - Valores de constantes cinética de hidrólise (Kh) de primeira ordem.	67

Lista de Figuras

Figura 1 – Hierarquia da gestão de resíduos sólidos segundo o PERSU.....	18
Figura 2 - Composição de RSU em Portugal referente ao ano de 1998 (adaptado de RUSSO, 2003).	21
Figura 3 – Principais opções para utilização/ conversão de biogás. (Fonte: CCE, 2000).	23
Figura 4 – Equivalência energética bruta do biogás com 70% de metano (apenas com base no PCI e sem entrar em conta com eficiências de conversão) (CCE, 2000).	24
Figura 5 – Princípio da co-digestão de resíduos sólidos orgânicos municipais (MATA-ALVAREZ, 2003a).	26
Figura 6 – A balança da co-digestão.	26
Figura 7 - Diagrama do processo de fabrico com indicação das origens dos efluentes líquidos, resíduos e emissões gasosas (adaptado de SA, 2003).	27
Figura 8 – Valores da produção de metano dos sub-produtos (SP1, SP2, SP3, SP4, SP5 e SP4 com pré-hidrólise alcalina) (NEVES et al., 2004).	28
Figura 9 - Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de GUJER E ZEHNDER, 1983).	33
Figura 10 - Fotografia/ esquema da instalação dos reactores R1, R2 e R3, utilizados nas experiências.	44
Figura 11 - Fotografia/ representação esquemática do contador de biogás.	45
Figura 13 - Aspecto geral das borras de café.	47
Figura 14 - Quantidades de resíduo, água e biomassa, adicionados nos dois ensaios da experiência 1. (a) 10% ST do resíduo. (b) 24% de ST do resíduo.	48
Figura 15 - Quantidades de resíduos da cantina (RC), borras de café, água e biomassa adicionados a cada reactor na experiência 2. (a) 0% de borras de café. (b) 20% de borras de café. (c) 40% de borras de café (peso bruto).	49
Figura 16 - Aspecto geral do conteúdo de cada reactor. (a) R1. (b) R2. (c) R3.	49
Figura 17 - Aparelho utilizado da determinação do pH.	52
Figura 18 - Aparelho HPLC utilizado na determinação da composição de ácidos gordos voláteis.	53
Figura 19 - Diagrama de blocos dum cromatógrafo líquido.	53
Figura 20 - Aparelho GC utilizado da determinação da composição em metano do biogás.	55
Figura 21 - Produção cumulativa de metano (por unidade de SV adicionados) em R1 (○ - 10% ST) e R2 (● - 24% ST).	59
Figura 22 - Evolução dos teores de metano no biogás produzido em R1 (○ - 10% ST) e R2 (● - 24% ST).	59
Figura 23 - Evolução do pH, ST, SV e CQO ao longo do tempo em R1 (▲ - 0% de borras de café), ×, R2 (△ - 20% de borras de café) e R3 (× - 40 % de borras de café).	60
Figura 24 - Evolução da quantidade de metano por SV adicionados ao longo do tempo em R1 (▲ - 0% de borras de café), R2 (○ - 20% de borras de café) e R3 (× - 40 % de borras de café).	61

- Figura 25** - Evolução dos teores em metano no biogás produzido em R1 (▲ - 0% de borras de café), R2 (○ - 20% de borras de café) e R3 (× - 40% de borras de café). 61
- Figura 26** - Evolução ao longo do tempo da CQO solúvel (○), CQO relativa aos AGV(●) e CQO relativa ao metano (×) durante a experiência 2. (a) R1, (b) R2, (c) R3. 62
- Figura 27** – Evolução da CQO hidrolisada (×), acidificada (○) e metanizada (●). (a) R1, (b) R2, (c) R3. ----- CQO total adicionada inicialmente.....64
- Figura 28** - Evolução inicial da CQO não hidrolisada em R1 (▲), R2 (○) e R3 (×).....65
- Figura 29** - Linearização dos dados para obtenção dos valores das constantes de hidrólise em R1 (a), R2 (b), R3 (c). 66
- Figura 30** – Evolução da produção de metano no reactor R2 da experiência 1 (▲) e no reactor R1 da experiência 2 (○). Razão resíduo/inóculo=2.4 gSV resíduo/gSV inóculo em ambas as experiências. 68

Lista de Símbolos

% - Percentagem
 ΔG - Variação de energia livre
 AGV - Ácidos gordos voláteis
 ATP - Adenosina Trifosfato
 CCE - Centro para a conservação de energia
 CER - Catálogo Europeu de Resíduos
 CQO - Carência Química de Oxigénio
 DA - Digestão Anaeróbia
 DGE - Direcção-Geral de Energia
 D.L. - Decreto-lei
 DRA - Direcção Regional do Ambiente
 Eh - Potencial redox
 ETAR - Estação de tratamento de águas residuais
 GC - Cromatografia gasosa
 HPLC – Cromatografia líquida de alta *performance*
 INE - Instituto Nacional de Estatística
 INR - Instituto Nacional dos Resíduos
 ISM - Parcela insolúvel dos grãos de matéria prima
 Kh - Constante cinética de hidrólise
 LER - Lista Europeia de resíduos
 PCI - Poder calorífico inferior
 PERSU - Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos
 PTN - Pressão e temperatura normais
 R1 - Reactor 1
 R2 – Reactor 2
 R3 - Reactor 3
 RC - Resíduo da Cantina
 RSU - Resíduos Sólidos Urbanos
 SP - Sub produtos
 ST - Sólidos totais
 SV - Sólidos Voláteis
 UASB - Digestor anaeróbio de manto de lamelas de fluxo ascendente
 UE - União Europeia
 UM - Universidade do Minho
 VLE - Valores-limite de emissão
 VFV - Veículos em fim-de-vida

1. Introdução

Sumário

Neste capítulo é efectuado um enquadramento legislativo dos resíduos com base na legislação comunitária e portuguesa.

De seguida é apresentada a caracterização dos resíduos sólidos em Portugal, com uma maior incidência nos resíduos sólidos urbanos e nos resíduos resultantes do fabrico de sucedâneos de café. Estes resíduos foram objecto de estudo neste trabalho.

São também analisadas as potencialidades da digestão anaeróbia no aproveitamento energético de resíduos e da co-digestão anaeróbia dos mesmos.

1.1 Enquadramento Geral.....	14
1.2 Situação em Portugal.....	17
1.3 Caracterização dos Resíduos Sólidos em Portugal e o seu aproveitamento energético	21
1.4 Os resíduos sólidos da produção de café e sucedâneos.....	27
1.5 Objectivos do trabalho	29

1.1 Enquadramento Geral

Nas actividades humanas, a produção de resíduos sólidos é uma das parcelas mais visíveis e desagradáveis.

No passado o problema dos resíduos era uma questão de menor importância, visto que eram produzidos em pequena quantidade e eram basicamente de origem orgânica, sendo os desperdícios reciclados a nível local. A situação actual é caracterizada por uma produção, cada vez maior, de resíduos sólidos, com diversos impactes gravosos para o meio ambiente e para a saúde pública, salientando-se a grande diminuição do seu peso específico originando um aumento de volume a tratar. Na última década houve uma duplicação da produção de resíduos por habitante, em termos de peso e quase o quádruplo, em termos de volume.

De acordo com a Agenda 21, aprovada na sessão plenária de 14 de Junho de 1992 da Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente e o Desenvolvimento, cujo objectivo primordial é o desenvolvimento sustentável, tanto os países mais industrializados como os países em vias de desenvolvimento devem conferir maior prioridade à investigação e desenvolvimento, transferência tecnológica, educação do público e investimento dos sectores público e privado numa adequada gestão dos problemas causados pelos resíduos.

Deste modo, os princípios subjacentes à implementação de uma gestão de resíduos sustentável deverão seguir uma hierarquia preferencial de (adaptado de PASSARO (2002)):

- Prevenção da sua produção (redução).
- Reutilização.
- Reciclagem.
- Recuperação material e energética.
- Controlo da poluição.
- Deposição adequada.

Paralelamente, é ainda assumido o princípio da responsabilidade do produtor, uma vez que este tem o poder de decisão relativamente ao seu resíduo, afectando o potencial de gestão.

A estratégia Comunitária de gestão de resíduos, como todas as restantes orientações, inclui o desenvolvimento sustentável, suportado pelas Directivas Comunitárias, de entre as quais se destacam:

- A Directiva “Resíduos” (Directiva 91/156/CEE de 18 de Março de 1991), que impõe as medidas necessárias de forma a garantir o aproveitamento ou eliminação dos resíduos sem pôr em perigo a saúde humana ou agredir o ambiente. Esta Directiva estipula que a Comissão “elaborará, até 1 de Abril de 1993”, uma lista dos resíduos pertencentes às categorias do Anexo I da directiva em questão, devendo essa lista ser reanalisada periodicamente e devendo ser constituída uma rede adequada de instalações de eliminação, tendo em conta as melhores tecnologias disponíveis e estabelecidos planos de gestão de resíduos.

A presente Directiva defende que, em conformidade com o princípio do poluidor-pagador, os custos da eliminação dos resíduos devem ser

suportados pelo detentor que entrega os resíduos a um serviço de recolha, pelos detentores anteriores ou pelo produtor do produto gerador dos resíduos.

- A **Directiva “Óleos Usados” (Directiva 87/101/CEE** de 22 de Dezembro de 1987), que estipula as responsabilidades dos estados-membros relativamente à recolha e eliminação de óleos usados, devendo dar-se preferência à sua reutilização.
- A **Directiva “Resíduos Perigosos” (Directiva 91/689/CEE** de 12 de Dezembro de 1991), que define o quadro de gestão deste tipo de resíduos.
- A **Directiva “Incineração de Resíduos Perigosos” (Directiva 2000/76/CE** de 4 de Dezembro de 2000), que tem o objectivo de prevenir e atenuar as consequências para o ambiente da incineração de resíduos perigosos, bem como os riscos que envolve para a saúde pública.
- A **Decisão da Comissão n.º 94/3/CE**, de 20 Dezembro de 1993, que cria a lista de resíduos, Catálogo Europeu de Resíduos (CER), de acordo com a Directiva Resíduos.
- A proposta de regulamento **COM (99) 31 final**, de 29 de Março, que estabelece um quadro para a elaboração de estatísticas comunitárias sobre a gestão dos resíduos, de modo a garantir a comparabilidade e a disponibilidade das estatísticas fornecidas pelos estados-membros (e transmitidas ao *Eurostat*), nomeadamente em termos de produção e valorização dos resíduos por actividade económica. De três em três anos, a Comissão deverá apresentar ao Conselho e ao Parlamento Europeu um relatório sobre as estatísticas elaboradas.
- A **Directiva Deposição de Resíduos em Aterro (Directiva 1999/31/CE)**, foi criada com o intuito de evitar e reduzir os efeitos negativos sobre o ambiente da deposição de resíduos em aterro, impondo requisitos técnicos estritos aplicáveis aos resíduos e a aterros. O objectivo desta directiva é, com base em requisitos operacionais e técnicos estritos em matéria de resíduos e aterros, prever medidas, processos e orientações que evitem ou reduzam tanto quanto possível os efeitos negativos sobre o ambiente, em especial a poluição das águas de superfície, das águas subterrâneas, do solo e da atmosfera, sobre o ambiente global, incluindo o efeito de estufa, bem como quaisquer riscos para a saúde humana, resultantes da deposição de resíduos em aterros durante todo o ciclo de vida do aterro.

Essa estratégia deverá assegurar o seguinte:

- a) Até ao ano 2006 uma redução de 25% da fracção orgânica.
 - b) Até ao ano 2009 uma redução de 50%.
 - c) Até ao ano 2016 uma redução de 65%.
- A **Directiva n.º 2000/76/CE**, de 4 de Dezembro, com o objectivo de prevenir e reduzir ao mínimo os efeitos negativos no ambiente, em especial a poluição e os riscos associados à saúde humana resultantes da incineração e co-incineração de resíduos. São assim impostas condições de funcionamento e requisitos técnicos, estabelecendo valores-limite de emissão (VLE) para as instalações de incineração e co-incineração de resíduos na comunidade, e também a observância de requisitos da Directiva Resíduos.

Foram elaboradas outras directivas com vista a estabelecer regras para a gestão de resíduos específicos, incentivando prioritariamente a prevenção da sua produção, mas também a sua reutilização, reciclagem e valorização, a fim de assegurar a protecção do ambiente, nomeadamente para os veículos em fim-de-vida – VFV (**Directiva n.º 2000/53/CE**, de 18 de Setembro) e para as embalagens (**Directiva n.º 94/62/CE**, de 20 de Dezembro), estabelecendo metas de reutilização, reciclagem e de valorização para estes tipos de resíduos.

1.2 Situação em Portugal

Segundo PÁSSARO (2002), a gestão de resíduos em Portugal tem sofrido melhorias significativas, durante os últimos 6 anos, devido à combinação dos seguintes factores:

- Existência de legislação que estabelece poderes e responsabilidades das partes interessadas.
- Elaboração de planos de gestão aprovados pelo governo português definindo a estratégia e metas a serem alcançadas.
- Alocação de consideráveis recursos financeiros.
- Implementação de controlo e inspecção das condições de gestão da produção de resíduos.
- Consciencialização/ sensibilização da população para a importância de uma gestão de resíduos adequada.

O primeiro programa relativo à gestão de resíduos (Programa Nacional de Gestão de Resíduos) foi previsto pelo **D.L. n.º 310/95**, de 20 de Novembro, alterado pelo **D.L. n.º 239/97**, de 9 de Setembro e que transpõe para o direito interno as Directivas Resíduos e Resíduos Perigosos, estabelecendo o regime geral da gestão de resíduos, nomeadamente a obrigatoriedade do registo dos resíduos e da sua apresentação anual pelos respectivos produtores. A definição de resíduo é introduzida neste documento, sendo também proibido o abandono, transporte, armazenamento, valorização ou eliminação de resíduos em unidades não licenciadas/autorizadas, bem como a sua incineração no mar ou injeção no solo.

O **D.L. n.º 296/95**, de 17 de Novembro transpõe para o direito interno o Regulamento Comunitário n.º 259/93.

A **Portaria n.º 15/96**, de 23 de Janeiro, aprova os tipos de operações de eliminação e de valorização de resíduos e atribui um código a cada operação de gestão listada, tendo sido alterada pela Decisão n.º 96/350/CE, de 24 de Maio.

O transporte de resíduos dentro do território nacional encontra-se regulado pela **Portaria n.º 335/97**, de 16 de Maio, obrigando ao licenciamento das entidades que procedam ao transporte de resíduos e que o transporte dos mesmos, com excepção dos urbanos, seja acompanhado de uma guia preenchida e assinada, ficando na posse de cada um dos intervenientes do processo: produtor-transportador-destinatário.

A **Portaria n.º 818/97**, de 5 de Setembro, consagra a lista de resíduos, em conformidade com o CER, permitindo harmonizar a identificação dos diversos tipos de resíduos. Em 3 de Maio de 2000 a referida portaria foi alterada pela Decisão da Comissão 2000/532/CE, que substitui a Decisão 94/3/CE, e estabelece uma lista de resíduos em conformidade com a alínea a) do artigo 1.º da Directiva 75/442/CEE do Conselho relativa aos resíduos, e a Decisão 94/904/CE do Conselho, que estabelece uma lista de resíduos perigosos em conformidade com o n.º 4 do artigo 1.º da Directiva 91/689/CEE do Conselho relativa aos resíduos perigosos. Os diferentes tipos de resíduos incluídos na lista são completamente definidos pelos códigos de seis dígitos dos resíduos e pelos códigos de dois e quatro dígitos dos respectivos capítulos e subcapítulos.

As Decisões 2001/118/CE de 16 de Janeiro de 2001, 2001/119/CE de 22 de Janeiro de 2001 e 2001/573/CE de 23 de Julho de 2001, alteram a Decisão 2000/532/CE no que respeita à lista de resíduos (LER).

O **D.L. n.º 294/94**, de 16 de Novembro estabelece o regime jurídico da concessão de exploração e gestão dos sistemas multimunicipais de tratamento de RSU.

O **D.L. n.º 268/98**, de 28 de Agosto, visa regular a localização dos parques de sucata e o licenciamento da instalação e ampliação de depósitos de sucata, com o objectivo de promover um correcto ordenamento do território, evitar a degradação da paisagem e do ambiente e proteger a saúde pública.

Em Julho de 1997, o **Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU)** foi publicado pelo Instituto de Resíduos, definindo a estratégia para a gestão integrada de RSU, assente nos seguintes princípios hierarquizados, por ordem decrescente de importância, patente na Figura 1. Em conjunto com estes princípios, o PERSU prevê a consideração das condicionantes tecnológicas, financeiras e sociológicas de cada caso por forma a assegurar a melhor solução ambiental.



Figura 1 – Hierarquia da gestão de resíduos sólidos segundo o PERSU.

Dada a inexistência de dados fidedignos relativamente à produção, tratamento e destino final de RSU, o PERSU apresentava estimativas para o ano de 1997 e estabelecia metas para os anos de 2000 e 2005 (Tabela 1), envolvendo a irradiação total das lixeiras e a construção de infra-estruturas de deposição adequadas (aterros sanitários) e estações de incineração. Paralelamente, apontava para uma política de valorização orgânica de forma a cumprir as orientações da UE (**Directiva 1999/31/CE**) para Portugal.

Tabela 1 - Metas quantificadas no PERSU, para 2000 e 2005 (INR, 1997).

	1997 (*)	2000 (*)	2005
Produção RSU	3 340 000 ton/ano	3 870 000 ton/ano	4 490 000 ton/ano
Redução	-	2,5%	5%
Compostagem + tratamento anaeróbio	9%	15%	25%
Reciclagem	4%	15%	25%
Incineração	0%	26%	22%
Confinamento Térmico	0%	5%	10%
Aterros Sanitários	14%	36,5%	13%
Lixeiras e vazadouros controlados	73%	0%	0%

(*) Estimativas para os anos de 1997 e 2000

Os principais objectivos do plano de acção publicado pelo INR, no início de 2000, assentam na implementação de unidades de tratamento adequadas, servindo toda a população; na promoção de redução das quantidades de resíduos a depositar em aterro, da sua carga orgânica e das emissões de gases com efeito de estufa; e no melhoramento da qualidade dos resíduos por via da separação dos componentes perigosos neles contidos. Assim, foram traçadas cinco linhas de acção tendo como base a prevenção, tratamento, educação, reciclagem, gestão, exploração e monitorização, conforme especificado na Tabela 2.

Tabela 2 - Plano de acção 2000 e 2006 (Fonte: INR, 2000).

Linhas de acção	Medidas propostas 2000 (*)	Investimentos (Contos)
Completar as infraestruturas básicas e assegurar o seu funcionamento eficiente	Infraestruturas Gestão: • reforço dos meios humanos para uma fiscalização regular (DRA's e INR) • monitorização dos Sistemas de Gestão de RSU	37 milhões 2 milhões ----- 39 milhões
Reciclagem	• completar o conjunto de infraestruturas necessárias para permitir a recolha selectiva e triagem em todo o país; • promover campanhas de informação e sensibilização das populações para a importância da recolha selectiva; • exigir o cumprimento das obrigações das entidades gestoras do chamado sistema integrado, nomeadamente da Sociedade Ponto Verde e dos Sistemas de Gestão de RSU	12 milhões
Valorização orgânica	• obrigatoriedade para todos os Sistemas de Gestão de RSU; • desenvolvimento de estudos com o Ministério da Agricultura para aplicação de composto em medidas de combate à erosão; • definição de normas relativamente à qualidade do composto	30 milhões
Redução das emissões de metano e valorização energética	• queima do biogás com recuperação energética, se economicamente viável, de preferência por co-geração	20 milhões
Recolha selectiva de pequenas quantidades de resíduos perigosos existentes nos RSU	• medicamentos • pilhas • lâmpadas entre outros	2 milhões

De acordo com os dados publicados pelo INR, foram produzidos em Portugal Continental durante o ano de 2000 e 2001, cerca de 4 milhões 760 mil toneladas/ano e 4 milhões 830 mil toneladas/ano respectivamente (ver Tabela 3), valores bastante superiores aos estimados no PERSU.

Tabela 3 - Tipo de resíduos municipais recolhidos, por regiões (Fonte: INE, Estatísticas do Ambiente, 2001).

	ANOS	TOTAL GERAL	URBANOS (Ton)	INDUSTRIAIS (Ton)	HOSPITALARES (Ton)
PORTUGAL	2000	4768813	4658183	109105	1525
	2001	4832682	4683148	147004	2530
Norte	2000	1513718	1436545	77074	99
	2001	1558753	1433168	123741	1844
Centro	2000	633371	623123	10236	12
	2001	620234	620184	50	-
Lisboa e Vale do Tejo	2000	1868882	1850312	18498	72
	2001	1841839	1819642	22197	-
Alentejo	2000	244826	242351	1900	575
	2001	265064	264958	100	6
Algarve	2000	281208	281208	-	-
	2001	294853	294853	-	-
Açores	2000	100466	98955	1305	206
	2001	123697	122807	660	230
Madeira	2000	126342	125689	92	561
	2001	128242	127536	256	450

O D.L. n.º 152/2002, de 23 de Maio transpõe a **Directiva 1999/31/CE** relativa à deposição de resíduos em aterro, no qual define como resíduos biodegradáveis os que podem ser sujeitos a decomposição anaeróbia ou aeróbia, como, por exemplo, os resíduos alimentares e de jardim, o papel e o cartão.

No gráfico da Figura 2 apresenta-se a composição média dos RSU produzidos pelas paróquias, com base em levantamentos estatísticos lavados a efeito através das informações dadas pelos municípios que têm essa caracterização feita. Os últimos dados (1998) sugerem a seguinte composição de RSU em Portugal:

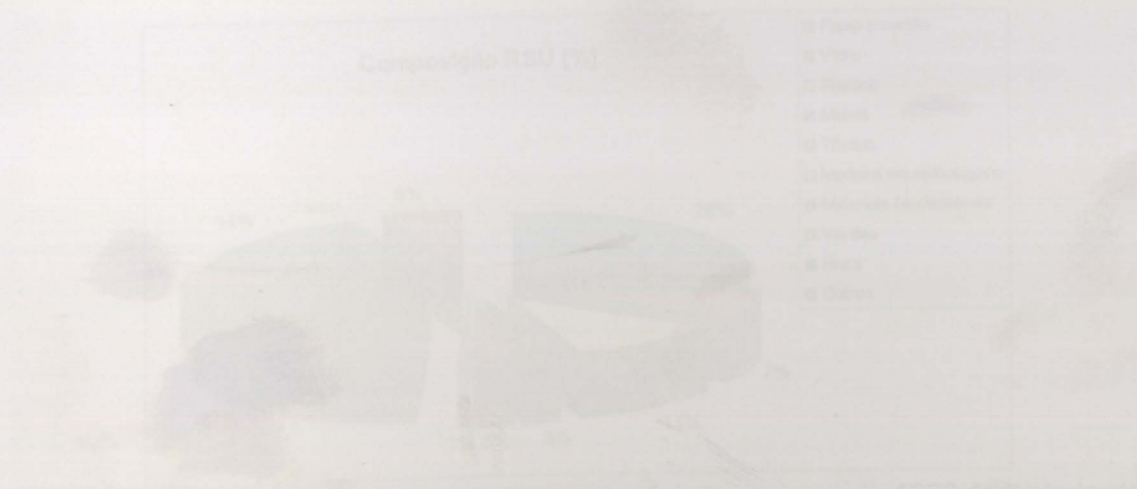


Figura 2. Composição média dos RSU em Portugal (base de 1998 adaptado de...)

1.3 Caracterização dos Resíduos Sólidos em Portugal e o seu aproveitamento energético

1.3.1 Os Resíduos Sólidos urbanos

A caracterização dos RSU não é importante apenas em termos quantitativos, também a sua composição qualitativa é decisiva para a determinação do sistema de gestão e do método de tratamento dos mesmos, bem como para a implementação de formas avançadas de valorização dos resíduos, com ênfase para as recolhas selectivas.

Para um conhecimento rigoroso da situação seriam necessários dados históricos fiáveis e actuais respeitantes à caracterização qualitativa de RSU.

Relativamente a 1995 os dados disponíveis, relativos à composição dos resíduos sólidos urbanos produzidos em Portugal, estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização dos resíduos sólidos urbanos em Portugal, ano de referência 1995. (Fonte: adaptado de INR, 2003).

Componente	%
Papel e cartão	23,0
Resíduos de comida e jardim	35,0
Plástico	12,0
Vidro	5,0
Metais	3,0
Têxteis e outros	22,0
Total	100
Resíduos urbanos biodegradáveis (t)	2 252 720
Resíduos sólidos urbanos produzidos (t)	3 884 000

No gráfico da Figura 2 apresenta-se a composição média dos RSU produzidos pelos portugueses, com base em levantamentos estatísticos levados a efeito através das informações dadas pelos municípios que têm essa caracterização feita. Os últimos dados (1998) sugerem a seguinte composição de RSU em Portugal:

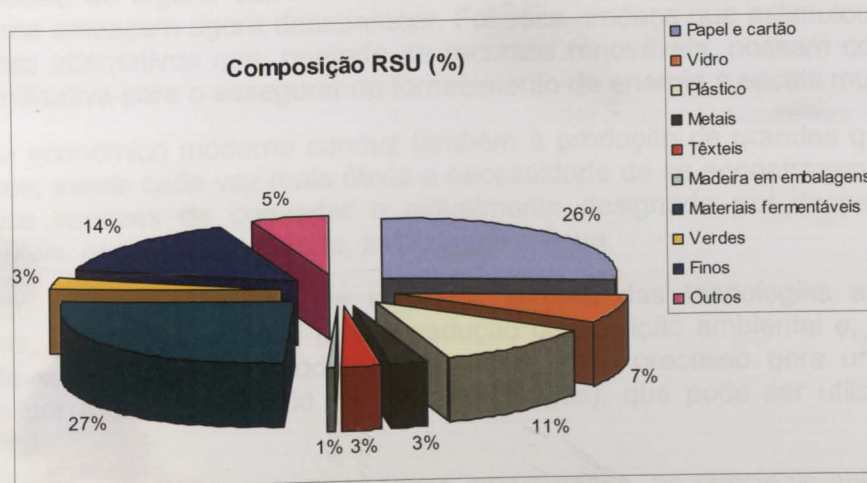


Figura 2 - Composição de RSU em Portugal referente ao ano de 1998 (adaptado de Russo, 2003).

Com base na composição dos RSU e no conhecimento da população é possível projectar-se um sistema adequado para uma determinada municipalidade ou associação de municípios e determinar-se que taxas de reintegração ambiental serão possíveis alcançar, o dimensionamento da capacidade de contentorização e dispositivos de recolha multimaterial, bem como definir os circuitos selectivos e indiferenciados.

1.3.2 Potencialidades da digestão anaeróbia no aproveitamento energético de resíduos

O sector energético tem uma posição muito especial no contexto das alterações climáticas antropogénicas, visto ser o responsável principal pelas emissões de gases com efeito de estufa.

De acordo com a Directiva Europeia de produção de electricidade de origem renovável, compromissos que advêm do protocolo de Quioto, Portugal não deve, no primeiro período do cumprimento (2008 - 2012), ultrapassar um tecto de +27% das emissões dos gases com efeito de estufa referidas em 1990 (+40% para o CO₂).

Segundo MATOS (2002), a situação energética portuguesa é grave, principalmente devido aos seguintes factores:

- Dependência externa elevada (cerca de 85%).
- Aumento do consumo (5.4% crescimento anual na procura de energia de 1990 a 1999).
- Níveis baixos de eficiência (intensidade energética com crescimento anual de 1.4% de 1990 a 1998).
- Baixa utilização de recursos naturais.

Contudo, segundo AGUIAR (2002), sendo a escala de tempo das alterações climáticas da ordem de 50 - 100 anos, é de esperar que o panorama energético nacional já seja, nesse horizonte temporal, muito mais rico em fontes renováveis.

Actualmente, nos países desenvolvidos, o sistema económico baseia-se no pressuposto de uma quase inesgotável fonte de energia de origem fóssil. Este pressuposto tem levado a um forte consumo de energia, colocando em causa a disponibilidade de alguns dos recursos naturais energéticos que são finitos, e que dessa forma ameaçam agora desaparecer. Foi essa ameaça que estimulou a procura de sistemas alternativos que, partindo de recursos renováveis, possam contribuir de forma significativa para o assegurar do fornecimento de energia à escala mundial.

O sistema económico moderno conduz também à produção de grandes quantidades de resíduos, sendo cada vez mais óbvia a necessidade de se encontrarem processos apropriados capazes de converter o actualmente designado por desperdício, em produtos úteis, como sejam energia, fertilizantes e água.

A digestão anaeróbia de matéria orgânica, é uma das tecnologias actualmente disponíveis, capaz de contribuir para a redução da poluição ambiental e, ao mesmo tempo, de valorizar os sub-produtos em causa. Este processo gera uma mistura composta por metano e dióxido de carbono (biogás), que pode ser utilizada como combustível.

Na Figura 3 apresentam-se de uma forma esquemática, as principais aplicações de utilização/ conversão do biogás.

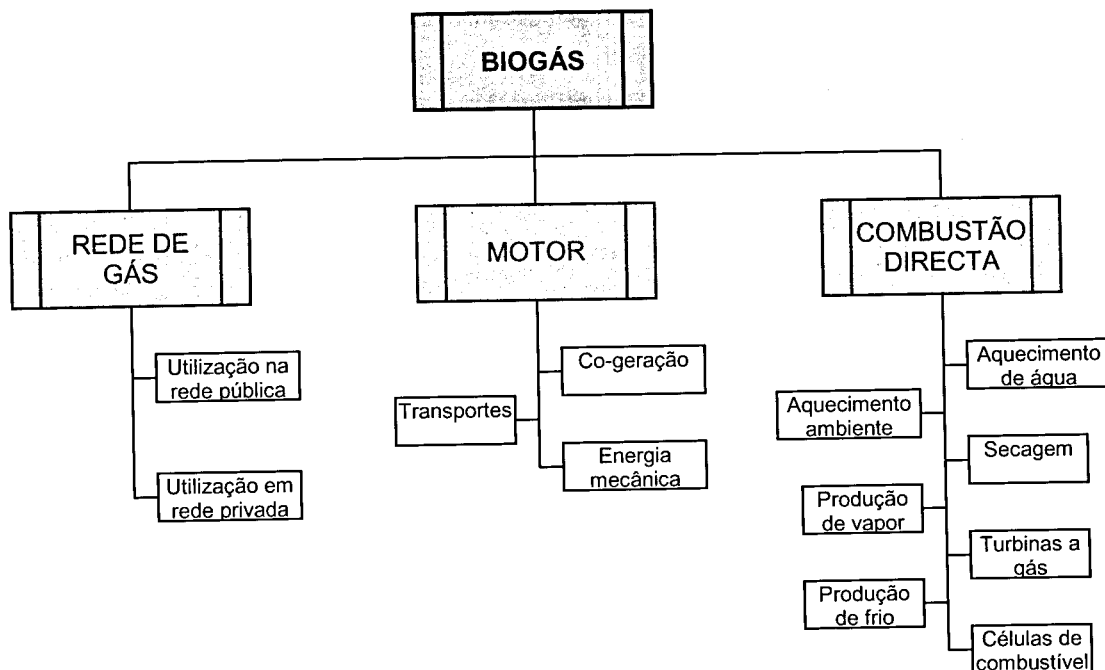


Figura 3 – Principais opções para utilização/ conversão de biogás. (Fonte: CCE, 2000).

A produção de biogás também é possível a partir de diversos resíduos orgânicos, como por exemplo dejectos de animais, esgoto, resíduos urbanos, resíduos agrícolas, efluentes industriais e plantas aquáticas. Quando a digestão anaeróbia é realizada em biodigestores, além da mistura gasosa produzida, ainda se produz uma “lama” que é um excelente biofertilizante.

Este corrector de solos, apresenta grande quantidade de azoto e de fósforo (principais componentes dos adubos químicos), além da grande facilidade de imobilização pelos microrganismos no solo, devido ao avançado grau de decomposição.

Como referido anteriormente, os principais constituintes do biogás são o metano e o dióxido de carbono. Outros gases, como o sulfureto de hidrogénio, o azoto, o hidrogénio e o monóxido de carbono, estão também presentes na mistura, embora em quantidades bastantes mais reduzidas ou mesmo vestigiais. Na Tabela 5 apresenta-se o intervalo típico para a percentagem (v/v), em que os principais gases constituintes do biogás estão presentes na mistura que é gerada pelo digestor.

Tabela 5 - Composição do biogás. Intervalos típicos em percentagem, em que estão presentes os principais constituintes do biogás (adaptado de CCE, 2000).

Gás	Símbolo	% no biogás
Metano	CH ₄	50 – 80 %
Dióxido de carbono	CO ₂	20 – 40 %
Hidrogénio	H ₂	1 – 3 %
Azoto	N ₂	0,5 – 3 %
Sulfídrico e outros	H ₂ S, CO, NH ₃ , C _n H _{2n} , ...	1 – 5 %
Vapor de água	H ₂ O	Saturado

O interesse como recurso energético do biogás deve-se ao seu principal constituinte, que é o metano. O metano puro (CH_4) em condições normais (PTN) de pressão (1 atm) e temperatura (0°C), tem um poder calorífico inferior (PCI) de $9,9 \text{ kWh/m}^3$. O biogás com um teor de metano entre 50 e 80% terá um poder calorífico inferior de $4,95$ e $7,92 \text{ kWh/m}^3$.

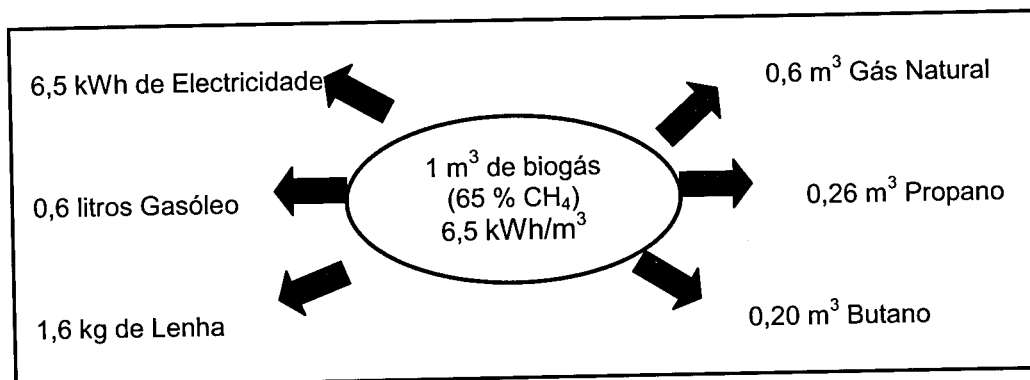


Figura 4 – Equivalência energética bruta do biogás com 70% de metano (apenas com base no PCI e sem entrar em conta com eficiências de conversão) (CCE, 2000).

A velocidade de produção do biogás é fortemente influenciada pela temperatura, podendo trabalhar-se em condições mesofílicas ou termofílicas.

De seguida apresentam-se algumas vantagens em se utilizar a digestão anaeróbia para a produção de biogás entre as quais:

- Em termos de tratamento de resíduos:
 1. é um processo natural para se tratar resíduos orgânicos;
 2. requer menos espaço que aterros sanitários ou compostagem;
 3. diminuição do volume de resíduo.
- Em termos de energia:
 1. é uma fonte de energia renovável;
 2. produz um combustível de alta qualidade e ecologicamente correcto.
- Em termos de meio-ambiente:
 1. maximiza os benefícios da reciclagem/reaproveitamento da matéria orgânica;
 2. produz como resíduo o biofertilizante, rico em nutrientes;
 3. reduz significativamente a quantidade emitida de dióxido de carbono (CO_2) e de metano (CH_4), gases causadores do efeito estufa.
- Em termos económicos:
 1. apesar do alto custo inicial, numa perspectiva a longo prazo resulta numa grande economia, pois reduz gastos com electricidade, transporte de gases, etc.

Entretanto, algumas pequenas desvantagens devem também ser levadas em consideração:

- Formação de gás sulfídrico (H_2S), um gás tóxico. Consoante o tipo de resíduo essa quantidade será maior ou menor, o que implica numa possível etapa de tratamento do gás obtido, dependendo do uso dado ao mesmo.
- Escolha adequada do material utilizado na construção do biodigestor, pois há formação de gases corrosivos, como o H_2S , o que a longo prazo implica um custo extra com manutenção.

No que diz respeito à comparação do biogás com o gás natural, a principal vantagem do biogás em relação ao gás natural é que este, assim como o petróleo, não é uma fonte de energia renovável. O biogás, sendo produzido pela degradação de resíduos orgânicos, é uma fonte de energia renovável e inesgotável.

Em suma, a utilização do biogás proporciona uma poupança de recursos, valorização de resíduos e contenção do efeito de estufa, com um importante valor económico associado. As economias ou receitas que podem, desta forma, ser proporcionadas pelo biogás, contribuem para um crescente interesse por esta tecnologia "amigável".

1.3.3 Potencialidades da co-digestão anaeróbia de resíduos

A digestão anaeróbia de fracções orgânicas de resíduos sólidos urbanos, por vezes pode ser problemática devido a determinadas características do substrato (KAYHANIAN AND RICH (1996); DEMIRECKLER AND ANDERSON (1998); KAYHANIAN AND RICH (1995); RINTALA AND JÄRVINSEN (1996); MATHRANI et al. (1994); ABRING AND JOHANSEN (1992):

- Elevada percentagem de sólidos totais.
- Elevada proporção C:N.
- Deficiência em macro e micro nutrientes.
- A presença de compostos tóxicos (metais pesados, ftalatos).

A co-digestão consiste num tratamento anaeróbio de uma mistura de pelo menos 2 tipos de resíduos (Figura 5).

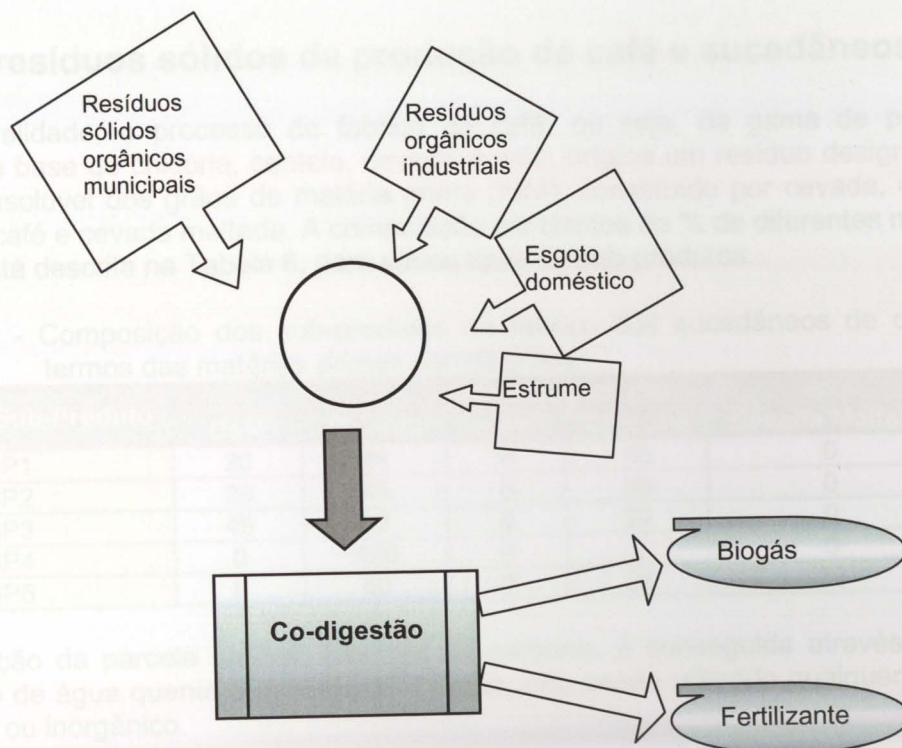


Figura 5 – Princípio da co-digestão de resíduos sólidos orgânicos municipais (MATA-ALVAREZ, 2003a).

A referida mistura tem efeitos positivos, quer no processo de digestão anaeróbia propriamente dito, quer na vertente económica do tratamento.

As vantagens da co-digestão num processo de degradação anaeróbia são:

- Aumento da produção de metano.
- Melhoria da estabilidade do processo.
- Mais valias económicas (devido à possibilidade de digestão de diferentes tipos de resíduos e à facilidade de tratamento em larga escala dos mesmos).

Na Figura 6 é apresentado o equilíbrio dos diferentes parâmetros numa mistura de co-substratos, equilíbrio esse que é a chave do sucesso da co-digestão (MATA-ALVAREZ, 2003a).

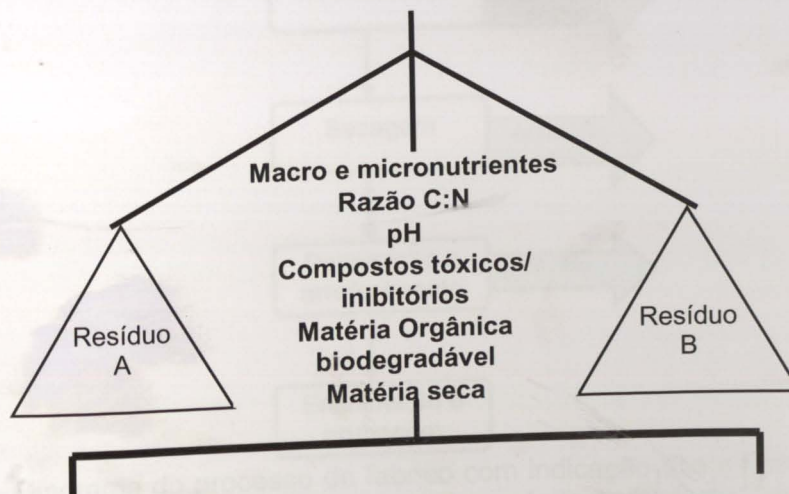


Figura 6 – A balança da co-digestão.

1.4 Os resíduos sólidos da produção de café e sucedâneos

Na generalidade, o processo de fabrico do café, ou seja, da gama de produtos solúveis à base de chicória, centeio, cevada e café, origina um resíduo designado de parcela insolúvel dos grãos de matéria prima (ISM), constituído por cevada, centeio, chicória, café e cevada maltada. A composição em termos de % de diferentes matérias primas está descrita na Tabela 6, para vários tipos de sub-produtos.

Tabela 6 - Composição dos sub-produtos de fabrico dos sucedâneos de café em termos das matérias primas constituintes.

Sub-Produto	Percentagem (%)				
	Café	Cevada	Centeio	Chicória	Cevada Maltada
SP1	20	45	0	35	0
SP2	20	45	0	35	0
SP3	45	32	0	23	0
SP4	0	100	0	0	0
SP5	0	40	5	25	30

A extracção da parcela solúvel, hidratos de carbono, é conseguida através do uso exclusivo de água quente pressurizada e vapor, não sendo utilizado qualquer produto orgânico ou inorgânico.

Na Figura 7 estão descritas as operações que originam o resíduo.

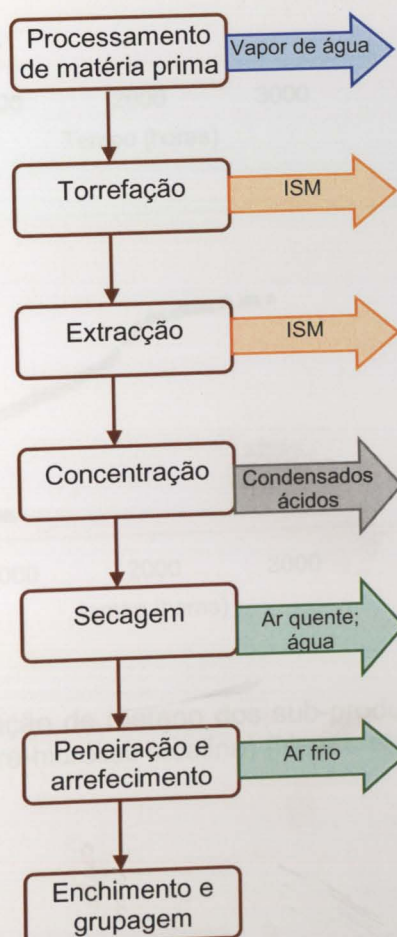


Figura 7 - Diagrama do processo de fabrico com indicação das origens dos efluentes líquidos, resíduos e emissões gasosas (adaptado de SÁ, 2003).

O resíduo é constituído essencialmente por fibras insolúveis como a celulose, a hemicelulose e a lenhina. Estas fibras podem constituir até 45% em base seca do peso do resíduo.

Estudos prévios de determinação da biodegradabilidade anaeróbia destes subprodutos, realizados no Laboratório de Biotecnologia Ambiental da UM, permitiram obter os resultados (NEVES et al., 2004) apresentados na Figura 8.

Verificou-se que o subproduto SP4 era o menos biodegradável, tendo-se verificado que o seu potencial metanogénico foi significativamente aumentado, realizando um pré-tratamento de hidrólise alcalina.

A possibilidade de co-digerir este resíduo com um resíduo facilmente biodegradável, foi objecto do presente estudo.

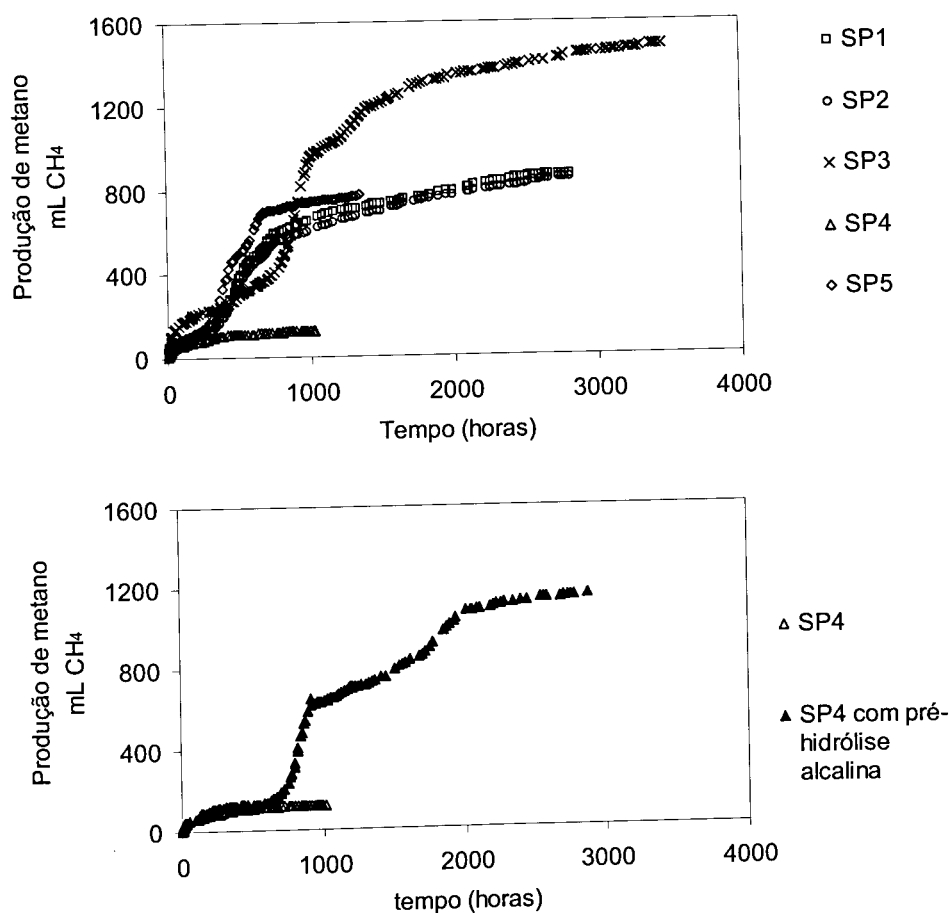


Figura 8 – Valores da produção de metano dos sub-produtos (SP1, SP2, SP3, SP4, SP5 e SP4 com pré-hidrólise alcalina) (NEVES et al., 2004).

1.5 Objectivos do trabalho

Os objectivos do presente trabalho foram os seguintes:

- avaliar a influência do teor de sólidos na biodegradabilidade anaeróbia de um resíduo típico de um restaurante.
- avaliar o efeito de co-digerir este resíduo orgânico com um sub-produto do fabrico de sucedâneos de café, designado por “borras de café”, que se sabe ser pouco biodegradável, em digestão isolada ou em co-digestão com lamas de ETAR.

2. Digestão Anaeróbia

Sumário

É dado a conhecer os tipos de tratamento de resíduos sólidos e é descrito sumariamente o processo de digestão anaeróbia e as suas principais etapas: hidrólise, acidogénese, acetogenese e metanogénese.

É também analisada a influência das condições ambientais no processo de digestão anaeróbia, tais como a temperatura, o pH, a alcalinidade, o potencial redox, os nutrientes e a presença de inibidores, bem como os parâmetros de monitorização e controlo mais frequentes.

2.1 Enquadramento Geral.....	31
2.2 Etapas da digestão anaeróbia	32
2.3 Condições ambientais da digestão anaeróbia	38
2.4 Monitorização e controlo do processo de digestão anaeróbia	42

2.1 Enquadramento Geral

No domínio dos resíduos sólidos urbanos, os tratamentos podem ser divididos em duas grandes classes:

- Tratamentos biológicos.
- Tratamentos térmicos.

Os tratamentos biológicos são processos naturais, em que os agentes intervenientes que transformam os resíduos, são os microrganismos em presença de oxigénio (via aeróbia) ou na ausência de oxigénio (via anaeróbia).

A digestão anaeróbia ocorre em diversos meios naturais tais como sedimentos, fontes termais e sistemas gastrointestinais, e em ambientes controlados como é o caso dos digestores anaeróbios. É um processo microbiológico que permite transformar, em condições de ausência de oxigénio, a matéria orgânica em metano (CAIRÓ E PARIS, 1988).

Nos processos térmicos, os resíduos são degradados a temperaturas elevadas na presença ou ausência de oxigénio. O mais conhecido é o da incineração, que se processa na presença de oxigénio, onde a queima de uma grande quantidade de resíduos origina uma pequena quantidade de cinzas. Na ausência de oxigénio, o processo mais utilizado é a pirólise, onde é fornecido calor aos resíduos que se decompõem a temperaturas elevadas quebrando-se as ligações químicas, obtendo-se no final outros produtos, no estado sólido, líquido e gasoso. Dentro destes processos térmicos, temos ainda um processo que é feito com uma pequena fracção de oxigénio e por vezes, até com alguma injeção de vapor de água (gasificação). Esta também é feita a temperaturas elevadas e o que resulta é uma elevada fracção orgânica.

A digestão anaeróbia da fracção orgânica dos resíduos sólidos urbanos é uma opção atractiva, quando comparada com a compostagem ou com a incineração e, na perspectiva duma gestão sustentável de resíduos e recursos, terá certamente um futuro importante (ALVES E OLIVEIRA, 2003).

2.2 Etapas da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é uma reacção bioquímica realizada em várias fases, por diversos tipos de bactérias, na total ausência de oxigénio. A degradação da matéria orgânica a metano e dióxido de carbono ocorre naturalmente, quando existem condições favoráveis à acção de microrganismos, e envolve uma cadeia sequencial de percursos metabólicos, requerendo a acção combinada e coordenada de diferentes grupos tróficos de bactérias anaeróbias (ZEIKUS, 1980).

O grupo de bactérias fundamental neste processo é o grupo de bactérias metanogénicas, que actuam na última etapa formando o metano. Inicialmente considerado um processo em duas fases, acidogénese e metanogénese, (MCCARTY, 1964), tem-se revelado crescente em complexidade e, actualmente, é possível distinguir pelo menos 7 etapas:

1. Hidrólise de biopolímeros incluindo proteínas, hidratos de carbono e lípidos que são convertidos nos seus monómeros, respectivamente, aminoácidos, açúcares e ácidos gordos de cadeia longa.
2. Fermentação de aminoácidos e açúcares.
3. Oxidação anaeróbia dos ácidos gordos de cadeia longa.
4. Oxidação anaeróbia dos produtos intermediários (ácidos voláteis, com excepção do acetato) a acetato e hidrogénio.
5. Homoacetogénese.
6. Conversão de acetato a metano pelas bactérias acetoclásticas.
7. Conversão do hidrogénio a metano pelas bactérias hidrogenotróficas.

Estas 7 etapas podem ser agrupadas em 4 sequências principais de degradação, assinaladas na Figura 9 (hidrólise, fermentação, acetogénese e metanogénese), e que se descrevem seguidamente.

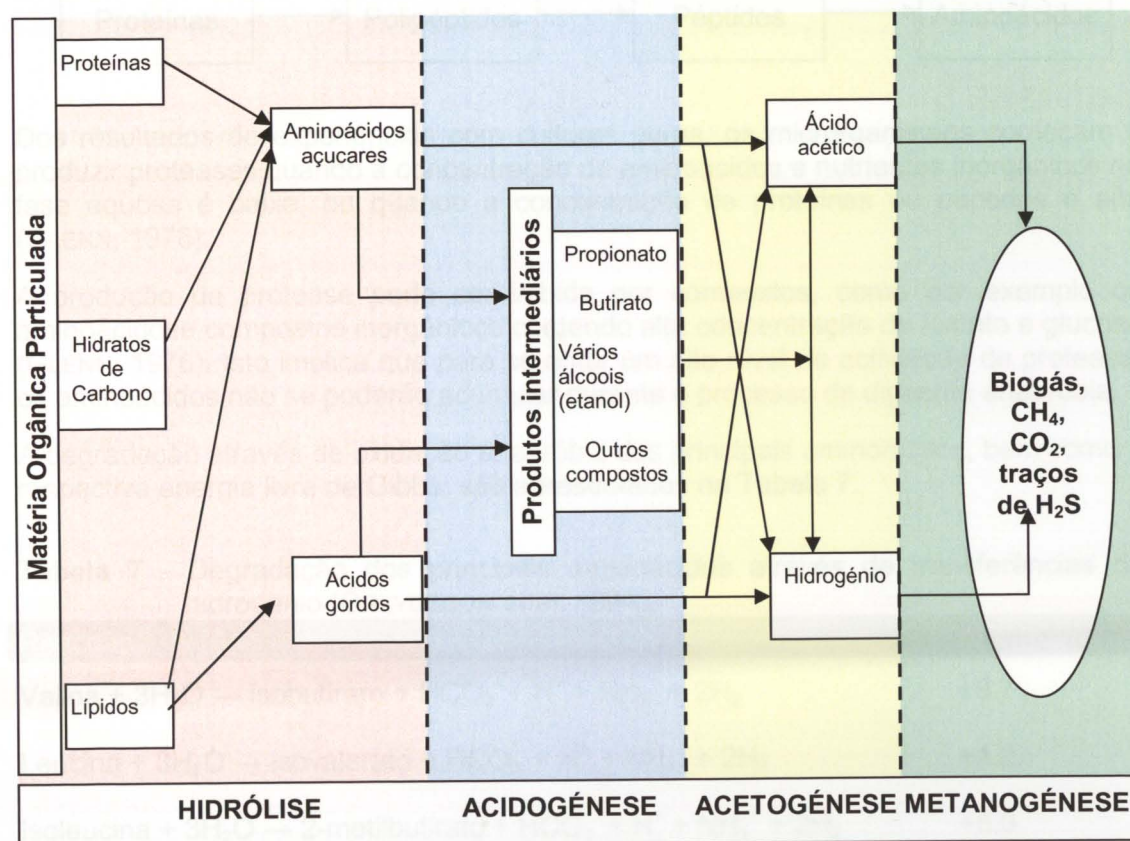


Figura 9 - Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de GUJER E ZEHNDER, 1983).

2.2.1 Hidrólise

A primeira fase da digestão anaeróbia consiste na conversão das moléculas orgânicas complexas (hidratos de carbono, proteínas, lípidos) nos seus respectivos monómeros (açúcares, aminoácidos e ácidos gordos de cadeia longa, respectivamente), por meio de enzimas extracelulares.

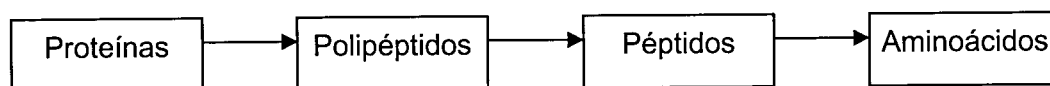
É normalmente um processo lento, sendo a velocidade da hidrólise dependente de alguns factores, nomeadamente:

- Superfície específica.
- Tipo de substrato (EASTMAN E FERGUSON, 1981).

No caso de substratos complexos e heterogéneos (por exemplo na digestão anaeróbia de resíduos sólidos), a hidrólise limita a velocidade global do processo de degradação (PARKIN E OWEN, 1986).

No caso de resíduos sólidos existe um passo prévio à hidrólise que é a desintegração, que contempla processos de lise celular, separação de fases e redução física de tamanho (ALVES E OLIVEIRA, 2003).

As proteínas são hidrolisadas durante o processo de digestão anaeróbia por dois grupos de enzimas: proteases e peptidases. De uma forma genérica, existem as seguintes transformações (STRYER, 1988):



Dos resultados de experiências com culturas puras, os microrganismos começam a produzir proteases quando a concentração de aminoácidos e nutrientes inorgânicos na fase aquosa é baixa, ou quando a concentração de proteínas ou peptidos é alta (GLENN, 1976).

A produção de protease pode ser inibida por compostos, como por exemplo os aminoácidos e compostos inorgânicos contendo alta concentração de fosfato e glucose (GLENN, 1976). Isto implica que para se obter um alto nível de actividade de protease, os aminoácidos não se poderão acumular durante o processo de digestão anaeróbia.

A degradação através de oxidação anaeróbia dos principais aminoácidos, bem como a respectiva energia livre de Gibbs, são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Degradação dos principais aminoácidos através de transferências de hidrogénio (ÖRLYGSSON et al, 1994).

Reacção	ΔG° (KJ/mole)
Valina + 3H ₂ O → isobutirato + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + NH ₄ ⁺ + 2H ₂	+9.7
Leucina + 3H ₂ O → isovalerato + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + NH ₄ ⁺ + 2H ₂	+4.2
Isoleucina + 3H ₂ O → 2-metilbutirato + HCO ₃ ⁻ + H ⁺ + NH ₄ ⁺ + 2H ₂	+5.0

Os hidratos de carbono particulados podem ser constituídos por celulose hemicelulose e lenhina (constituintes principais dos resíduos de café) e são hidrolisados por um conjunto de enzimas: celulasas e amilases. A produção de celulase torna-se inibitória perante altas concentrações de glucose e estimulada com pequenas concentrações de glucose (SANDERS, 2001). No entanto não há um efeito directo entre a concentração de aminoácidos livres na produção de celulase (GLENN, 1976). A hidrólise da celulose pode também ser inibida por NH₄⁺ (ZEEMAN, 1991).

Os lípidos, no caso geral, são hidrolisados mais lentamente que as outras macromoléculas (HENZE E HARREMÕES, 1983).

Durante a hidrólise estes componentes são hidrolisados a glicerol e a longas cadeias livres de ácidos gordos:



SARDA E DESNUELLE (1958) concluíram que a actividade das lipases aumenta quando a concentração de substrato alcança a sua solubilidade máxima e começa a formar-se a segunda fase.

A hidrólise da maior parte dos lípidos não leva à formação de monómeros solúveis, havendo emulsão dos lípidos e formação de micélios (SANDERS, 2001).

Na oxidação anaeróbia de ácidos gordos de cadeia longa, que poderá ser o passo limitante, há produção de hidrogénio e acetato, cuja energia livre de Gibbs é de +345.6KJ/mol (SAYED, 1987). Isto implica que na degradação de ácidos gordos é importante a prevalência da associação com bactérias hidrogenotróficas, porque só uma baixa pressão parcial de hidrogénio faz com que a degradação seja energeticamente favorável. Os ácidos gordos livres podem causar inibições das bactérias metanogénicas e, embora em menor extensão, das bactérias acetogénicas e consequentemente na degradação dos próprios ácidos gordos (HANAKI et al 1981, RINZEMA 1988, ANGELIDAKI AND AHRING 1992).

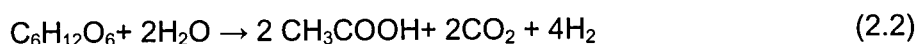
2.2.2 Acidogénese ou Fermentação ácida

Durante esta fase, os compostos resultantes da anterior (açúcares), são degradados em compostos intermédios facilmente identificáveis, os ácidos gordos voláteis (AGV) que tal como especificado no esquema da Figura 9, são o acetato, o propionato e o butirato. Sendo assim, os monómeros resultantes da hidrólise após serem transportados através da membrana celular para o interior da célula, são transformados numa variedade de produtos.

No geral, a população acidogénica representa cerca de 90% da população bacteriana total dos digestores anaeróbios (ZEIKUS, 1980) e apresentam reduzidos tempos de duplicação, pelo que esta nunca será a etapa limitante do processo (GUJER E ZEHNDER, 1983). O número e a diversidade das espécies bacterianas fermentativas envolvidas no processo depende largamente da composição do substrato e o comportamento da fase acidogénica afecta a metanogénese (BRITZ et al., 1994). Estudos microbiológicos da população fermentativa (ou acidogénica) em digestores anaeróbios, mostraram que a maioria das bactérias fermentativas são anaeróbias obrigatórias, sendo algumas anaeróbias facultativas, tais como Streptococci e Enterococcaceae (MAH E SUSSMAN, 1968). Estas últimas permitem manter o potencial redox do meio em níveis baixos, consumindo o oxigénio que eventualmente possa entrar no digestor, dissolvido no efluente a tratar. WOLIN (1974) observou que o hidrogénio tem um papel preponderante na distribuição dos produtos desta fase do processo.

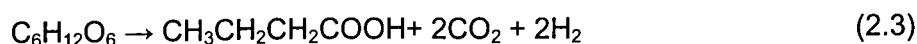
Quando a pressão parcial de hidrogénio é baixa (inferior a 10^{-4} atm), forma-se preferencialmente acetato e hidrogénio, sendo este o percurso metabólico mais rentável em termos energéticos (MOSEY E FERNANDES, 1984).

No caso da degradação da glucose, por exemplo, a estequiometria é

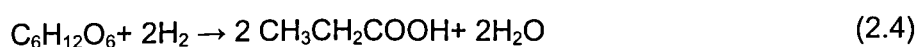


obtendo-se 4 moles de ATP por mole de glucose transformada. Se a pressão parcial de hidrogénio na fase gasosa for superior a 10^{-4} atm, são possíveis duas respostas, no sentido de contrariar o aumento da concentração de hidrogénio:

- produção de butirato, formando apenas 2 moles de hidrogénio/mole de glucose



- produção de propionato, consumindo 2 moles de hidrogénio/mole de glucose



Quando a concentração de hidrogénio num reactor anaeróbio aumenta, devido à diminuição do tempo de retenção ou aumento de carga orgânica da alimentação, a produção de hidrogénio pelas bactérias acetogénicas diminui, implicando que a matéria orgânica não seja oxidada (BRYANT, 1979). O aumento da concentração de hidrogénio faz com que as bactérias fermentativas produzam menos acetato, dióxido de carbono e hidrogénio, a partir de piruvatos, mas que, em contrapartida, produzam mais propionato e butirato.

As bactérias fermentativas têm tempos de duplicação curtos, verificando-se que a fermentação nunca é limitante no processo global da degradação anaeróbia (GUJER E ZEHNDER, 1983). Uma excepção é a degradação de compostos aromáticos (IZA et al., 1991). As bactérias acidogénicas desenvolvem-se numa gama de pH larga e permanecem activas a pH baixos (pH > 4.5).

2.2.3 Acetogénese

A etapa da acetogénese consiste na transformação dos produtos da fermentação em acetato, dióxido de carbono e hidrogénio, por acção de bactérias (BRYANT, 1976), cuja designação é efectuada tendo em conta os substratos utilizados: bactérias homoacetogénicas e acetogénicas.

As bactérias acetogénicas, igualmente denominadas por acetogéneas produtoras obrigatórias de hidrogénio (OHPA - obligate hydrogen producing acetogens), incluem espécies anaeróbias, facultativas e obrigatórias, que fermentam ácidos orgânicos (butírico e propiónico) e compostos neutros (etanol, propanol) a hidrogénio e acetato (ZEIKUS, 1981).

Em condições normais estas transformações são termodinamicamente desfavoráveis (Tabela 8).

Tabela 8 - Exemplo de algumas transformações acetogénicas (DOLFING, 1988).

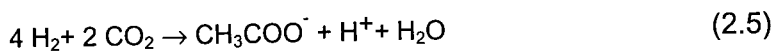
Reacção	ΔG° [kJ/reacção]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2 + \text{H}^+$	+48,1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	+74,0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2 + \text{H}^+$	+9,6

A degradação do propionato a acetato e hidrogénio é a reacção da acetogénese mais desfavorável pois apresenta um valor de ΔG° de 74 kJ (DOLFING, 1988). Neste caso verifica-se que só se a pressão parcial de hidrogénio for 10^{-4} atm ou menor, a oxidação do propionato se torna exergónica. Tal como para a degradação do propionato, as outras transformações acetogénicas produtoras de hidrogénio só são possíveis se a pressão parcial de hidrogénio no meio for da ordem de 10^{-4} atm. Normalmente tal é assegurado pelas bactérias metanogénicas hidrogenotróficas ou, no caso de existir sulfato no meio, pelas bactérias sulfato-redutoras, por meio de um processo vulgarmente designado de "transferência de hidrogénio inter-espécies" (DOLFING, 1988).

Pensa-se que as associações sintróficas requerem também uma associação física dos dois tipos de bactérias envolvidas. GUJER E ZEHNDER (1983) determinaram a distância

máxima possível entre os dois tipos de bactérias para que a transferência do hidrogénio entre as duas espécies possa ocorrer e SCHINK E THAUER (1988) referiram que, de facto, a cooperação entre os dois grupos tróficos é óptima quando a distância entre eles for mínima, o que, segundo estes autores, pode justificar em parte o fenómeno da granulação.

As bactérias homoacetogénicas, juntamente com as acetogénicas, participam na formação do acetato a partir de compostos de um ou vários carbonos ou hidrogénio e dióxido de carbono (ZEIKUS, 1981):

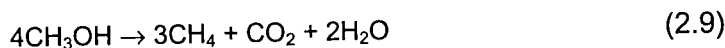
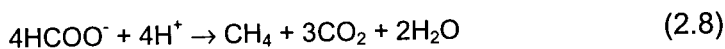
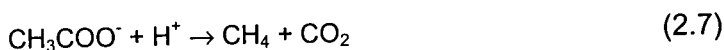


A capacidade das bactérias homoacetogénicas utilizarem uma grande variedade de substratos, pode ser um factor determinante da sua presença em digestores anaeróbios e em outros ecossistemas anaeróbios (ZEHNDER E STUMM, 1988). No entanto, a presença de elevadas concentrações em ácidos voláteis, bem como em azoto amoniacal, formado por degradação de proteínas e aminoácidos, paralelamente à produção dos primeiros, pode exercer uma função inibidora.

2.2.4 Metanogénese

A metanogénese é a etapa final do processo, responsável directa pela produção de metano e constitui, em muitos casos, o passo controlante do processo (LAWRENCE, 1971). A conversão do hidrogénio e do ácido acético a metano e dióxido de carbono é feita por bactérias metanogénicas pertencentes ao reino das Arqueobactérias, um reino distinto sob o ponto de vista filogenético. Estas bactérias são anaeróbias estritas, requerendo para o seu desenvolvimento um potencial redox entre -250 e -300 mV e degradam apenas um número limitado de substratos com baixo número de carbonos: acetato, metanol, metilaminas, formato, e hidrogénio + dióxido de carbono (WOLFE, 1992).

As transformações que ocorrem durante esta etapa são traduzidas pela equações seguintes:



Pode observar-se que, no processo de degradação anaeróbia, a maior parte do metano (70%) provém do acetato (JERIS E MCCARTY, 1965), sendo esta conversão particularmente importante. Além disso, as bactérias metanogénicas que degradam o acetato a metano, representam o elo mais fraco de toda a cadeia de degradação anaeróbia no que respeita à sua resistência a condições adversas, tais como choques orgânicos e hidráulicos e presença de substâncias tóxicas (COLLERAN, 1992).

Até à data apenas foram identificados dois géneros de bactérias como sendo acetoclásticos: *Methanosaeta* (ex. *Methanothrix*) e *Methanosarcina*, capazes de metabolizar o acetato a metano.

2.3 Condições ambientais da digestão anaeróbia

O funcionamento de um sistema anaeróbio é eficiente quando se consegue manter em equilíbrio dinâmico os microrganismos não-metanogénicos e os metanogénicos, sendo importante ter em conta as seguintes condições:

2.3.1 Temperatura

A temperatura é uma condição extremamente importante, por influenciar a eficiência do processo de degradação anaeróbia. Normalmente, são consideradas três gamas de temperatura: mesófila, termófila e psicrófila (COATES, 1991).

As bactérias metanogénicas apresentam um crescimento máximo na gama mesófila, para temperaturas entre 30 e 38 °C e na gama termófila entre 49 e 57 °C.

Os organismos designados por psicrófilos possuem os seus óptimos de crescimento e de actividade abaixo dos 16°C (WIEGANT, 1986). Embora a formação de metano microbiano ocorra entre os 2°C e os 70°C (produção de metano em sedimentos de lagos profundos (NOZEVNICHOVA et al., 1997), dificuldades associadas ao isolamento de bactéria metanogénicas e à determinação do óptimo psicrófilo em culturas mistas (ZEHNDER et al. 1981), têm limitado a utilização de baixas temperaturas. Por outro lado a velocidade de crescimento das bactérias é consideravelmente menor, pelo que não é considerada viável para a digestão em digestores anaeróbios.

Embora a operação a baixas temperaturas seja possível, a fase de arranque pode ser um processo problemático (SAKINOJA-SALONEN et al., 1983). O arranque deve ser efectuado a 35°C, com posterior diminuição gradual da temperatura, desde esse valor até à temperatura de operação desejada, à taxa de 1°C por dia, de modo a favorecer a adaptação dos microrganismos (HENZE E HARREMÕES, 1983).

As reacções biológicas a temperaturas mais altas (termófilas) são mais rápidas relativamente às mesófilas. A taxa máxima de crescimento específico das bactérias termófilas é cerca de 1.5 a 3 vezes maior que a das bactérias mesófilas (WIEGANT, 1986). Contudo a diversidade de espécies bacterianas capazes de crescer a elevadas temperaturas é limitada (HENZE E HARREMÕES, 1983). Do total da população mesófila num digestor, 9% pode crescer a 50°C (termófilas) e 1% a 60°C (termófilas obrigatórias). Por outro lado a viabilidade da operação de um digestor que opere na gama termófila tem que ser avaliada em termos de relação eficiência/custos de aquecimento. Na prática, os custos inerentes à energia necessária, tornam discutível a operação nesta gama em instalações à escala industrial, bem como a ocorrência de uma maior instabilidade de operação dos digestores com produção de cheiros desagradáveis.

2.3.2 pH

O controlo do pH no digestor é essencial pelo facto das bactérias metanogénicas possuírem uma gama óptima para o seu crescimento: 6.8 - 8.0.

O pH depende essencialmente da alcalinidade, pressão parcial de CO₂, da concentração de ácidos voláteis e do amoníaco no meio.

O processo de digestão anaeróbia é uma sequência de degradações levadas a cabo por grupos distintos de bactérias, e, como tal, é importante saber qual o pH que maximiza a eficiência global do processo. As bactérias hidrolíticas e acetogénicas e as fermentativas (produtoras de ácidos) têm o seu óptimo de pH entre 7 e 7.4 (LEMA E MENDEZ, 1988) e entre 5 e 6 respectivamente (HENZE E HARREMÕES, 1983). Segundo

ZEHNDER et al., 1980, as metanogénicas mais sensíveis a variações de pH e responsáveis pela cinética global do processo, apresentam um óptimo de pH entre 6.6 e 7.6, considerando-se normalmente esta gama de pH apropriada para o funcionamento do processo de digestão anaeróbia.

Os substratos ricos em amónio (NH_4^+) normalmente apresentam um pH > 8, indicando que a fase acidogénica não se processa nas melhores condições, libertando-se hidrogénio, amoníaco e sulfureto de hidrogénio (MCCARTY, 1964).

A produção de ácidos voláteis como produtos intermediários neste processo, pode provocar uma descida acentuada do pH do meio, se não existir alcalinidade suficiente no sistema. Quando tal não acontece podem ser adicionadas no digestor produtos com vista à correcção do mesmo como por exemplo cálcio, sódio, potássio e amónio. A utilização de bicarbonato de sódio é a solução economicamente mais vantajosa (FERGUSON et al., 1982).

Relativamente aos resíduos de sucedâneos de café, estes apresentam valores de pH entre 4.5 e 5.0 (MATA ALVAREZ, 2003).

2.3.3 Alcalinidade

A alcalinidade é uma medida da capacidade tampão do meio, que determina a aptidão do digestor a manter um pH óptimo quando se dão súbitos aumentos de AGV, e representa o teor em carbonato/ bicarbonato, amoníaco e hidrogénio.

Os requisitos da alcalinidade variam consoante a temperatura de operação, ou seja, a diminuição da solubilidade do CO_2 a temperaturas elevadas faz baixar a alcalinidade necessária.

Para a maioria dos casos práticos, uma alcalinidade compreendida entre 2500 e 5000 mg CaCO_3/L é suficiente para se obter um adequado poder tampão no sistema (MCCARTY, 1964).

2.3.4 Potencial redox

A manutenção das condições de anaerobiose estrita é fundamental para o bom funcionamento da biomassa, cuja actividade é limitante do bom desempenho de digestores anaeróbios.

O potencial redox (Eh) mede a capacidade de redução do meio, sendo afectado por alterações de equilíbrio iónico (pH).

As bactérias metanogénicas são anaeróbias estritas, requerendo para o seu desenvolvimento um potencial redox inferior a -200 mV a pH 7 (ARCHER, 1983). LEMA E MENDEZ (1988) recomendam valores na ordem dos -350 mV.

2.3.5 Nutrientes

Dado que os processos de digestão anaeróbia se caracterizam por uma baixa produção celular, ou seja, com rendimentos bacterianos relativamente baixos, as necessidades em nutrientes são relativamente pequenas (LEMA E MENDEZ, 1988).

A metanogénese é normalmente a etapa limitante do processo de degradação anaeróbia, sendo fundamental satisfazer os requisitos nutricionais deste grupo trófico, de modo a assegurar a eficiência e a estabilidade operacionais.

Os microrganismos necessitam de todos os ingredientes essenciais para o crescimento, nomeadamente macro e micro-nutrientes (SPEECE, 1983).

Os macronutrientes, carbono, azoto, fósforo e enxofre podem ser obtidos pela composição e pela taxa de crescimento da população bacteriana (LETTINGA, 1995).

O enxofre é um dos elementos presentes que está envolvido nas reacções metanogénicas (FERRY, 1992). O enxofre pode ser fornecido pelos sulfuretos, tiosulfatos, sulfatos e aminoácidos. MOUNTFORD E ASHER (1979) verificaram que concentrações de 10 a 27 mg/L de sulfureto estimulam o crescimento das bactérias metanogénicas, embora este seja tóxico para concentrações superiores a 100 mg/L na forma não ionizada (H_2S). O sulfureto também pode precipitar alguns metais essenciais tais como ferro, níquel e cobalto, reduzindo a sua disponibilidade no meio (SPEECE, 1983).

O carbono é o nutriente que é necessário em maior quantidade. Os microrganismos que participam na digestão são heterotróficos e, como tal, o carbono que utilizam provém da matéria a degradar.

O azoto é o segundo nutriente em termos de quantidade necessária e pode ser fornecido. Se o azoto estiver presente em elevadas concentrações, corre-se o risco de toxicidade por formação de azoto amoniacal, o qual terá de ser posteriormente eliminado (ANDERSON et al., 1982).

O fósforo pode ser obtido a partir de um sal de fosfato ou sob a forma de ácido fosfórico (HALL, 1982). Este nutriente pode ter que ser fornecido na fase de arranque do digestor, pois é essencial no processo de formação da biomassa. No entanto, em estado estacionário não é aconselhável a adição de fosfato, pois o processo de crescimento da biomassa é inibidor da produção de metano.

Estudos de HENZE E HARREMÕES (1983) revelam razões de CQO/N de 400/7 utilizando cargas orgânicas mássicas elevadas (de 0.8 a 1.2 kg CQO/kg SSV.dia) e de 1000/7, para sistemas a operar com cargas orgânicas mais baixas (< 0.5 kg CQO/kg SSV.dia). No que diz respeito às necessidades de fósforo e azoto, a razão mássica entre a concentração de azoto e fósforo no substrato deverá ser aproximadamente 7 (SPEECE E MCCARTY, 1964).

Para além dos referidos nutrientes, o bom funcionamento do processo anaeróbio requer certos micronutrientes, nomeadamente alguns metais como o Fe, Co e Ni que em princípio estarão presentes, ou provenientes dos resíduos ou como constituintes da água que possa ser adicionada (OREMLAND, 1988). TAKASHIMA E SPEECE (1989) verificaram que entre os metais são indispensáveis à conversão do acetato em metano.

Segundo THAUER (1981), o níquel é necessário ao crescimento das bactérias metanogénicas. O ferro está presente no citocromos e ferredoxinas, os quais estão envolvidos no metabolismo como fonte de electrões. FLORÊNCIO et al. (1997) observaram que o cobalto era o único micronutriente que afectava a metanogénese a partir do metanol, estimulando os grupos tróficos que utilizam directamente o metanol.

2.3.6 Substâncias Inibidoras/ Tóxicas

Segundo KROEKER et al., (1979), a inibição do processo anaeróbio por parte de substâncias, quer orgânicas, quer inorgânicas, é indicada pelo decréscimo da produção de metano, enquanto que a toxicidade é manifestada pela paragem da actividade metanogénica.

2.3.6.1 Ácidos Voláteis

Os ácidos voláteis como é o caso do acético, propiónico e butírico são utilizados como substrato pelas bactérias, no entanto para valores de pH baixos podem também funcionar como inibidores (GONÇALVES, 1988).

Segundo ANDERSON et al. (1982), a concentração em ácidos voláteis num processo de digestão anaeróbia deverá encontrar-se entre os valores de 250 e 500 mg/L (expresso em ácido acético).

2.3.6.2 Ácidos gordos de cadeia longa

Os ácidos gordos de cadeia longa são formados através da hidrólise dos lípidos e, embora possam precipitar em solução sob a forma de sais de cálcio, são inibitórios da metanogénese.

MCCARTY (1964) referiu que a concentração de ácido oleico da ordem dos 500 mg/L, provocava inibição da metanogénese, no entanto na presença de cálcio são toleradas concentrações da ordem dos 2000 a 3000 mg/L.

2.3.6.3 Catiões

No metabolismo dos microrganismos são necessários catiões que em determinadas concentrações podem funcionar como agentes tóxicos (KUGELMAN E MCCARTY, 1965). No entanto, catiões de sódio, potássio, cálcio e magnésio, têm um efeito estimulante a baixas concentrações (75 a 4000 mg/L).

2.3.6.4 Metais Pesados

Alguns metais (Zn, Cu, Cd, Cr, Pb e Ni) se em elevadas concentrações, podem ter um efeito adverso no processo de degradação anaeróbia. LIN (1992) verificou que o Cádmio e o Cobre são os metais mais tóxicos e que o Níquel e o Chumbo são os menos tóxicos.

Também HICKEY et al. (1989) referem que a inibição por metais pode afectar a produção de metano, sem implicar uma inibição directa da metanogénese, mas sim de outros grupos tróficos presentes no consórcio.

A adição de sulfuretos pode anular ou diminuir a acção tóxica dos metais (ANDERSON et al., 1982), devido a mecanismos de precipitação.

2.3.6.4 Amoníaco

O amoníaco é mais um exemplo de compostos que se presentes a baixas concentrações são benéficos, mas em concentrações mais elevadas são prejudiciais ao processo de metanização.

Apesar do amoníaco constituir uma das principais fontes de azoto para as bactérias metanogénicas, torna-se tóxico para concentrações superiores a 1500-3000 mgN/L, sendo o grau de toxicidade dependente do pH do meio (MCCARTY, 1964). Para pH mais elevados a toxicidade aumenta.

2.3.6.5 Detergentes e Antibióticos

De um modo geral os antibióticos, pesticidas e detergentes podem ser tóxicos para a actividade metanogénica (ALVES, 1992). No entanto as populações mistas parecem apresentar capacidade de degradação destes compostos (VAREL E HASHIMOTO, 1981).

2.4 Monitorização e controlo do processo de digestão anaeróbia

No processo de digestão anaeróbia é fundamental a monitorização e controlo do mesmo, com vista a assegurar o adequado desempenho deste processo e a possibilitar a implementação de acções de correcção e correctivas, por forma a eliminar e/ou diminuir quaisquer desvios/perturbações.

A monitorização e controlo do processo de digestão anaeróbia é efectuada com base, principalmente, nos parâmetros: pH, concentração de AGV, remoção de CQO e produção de metano e sólidos suspensos voláteis e totais (SOTO et al., 1992). Estes parâmetros são fundamentais na detecção de quaisquer mudança ou perturbação do sistema.

Nos sistemas de digestão anaeróbia mais avançados actualmente disponíveis, a instalação final é altamente instrumentalizada, permitindo a monitorização em contínuo de todas as variáveis importantes para a operação, e possui um sistema de alarme que detecta desvios, face a valores ou estratégias pré-definidas. Estes sistemas exigem, assim, equipamento e um nível tecnológico apropriado, experiência técnica e ausência de restrições temporais ou económicas (BARFORD, 1998).

3. Materiais e Métodos

Sumário

São descritos os materiais e procedimentos utilizados na execução experimental do trabalho, que sumariamente, se dividiu em duas experiências.

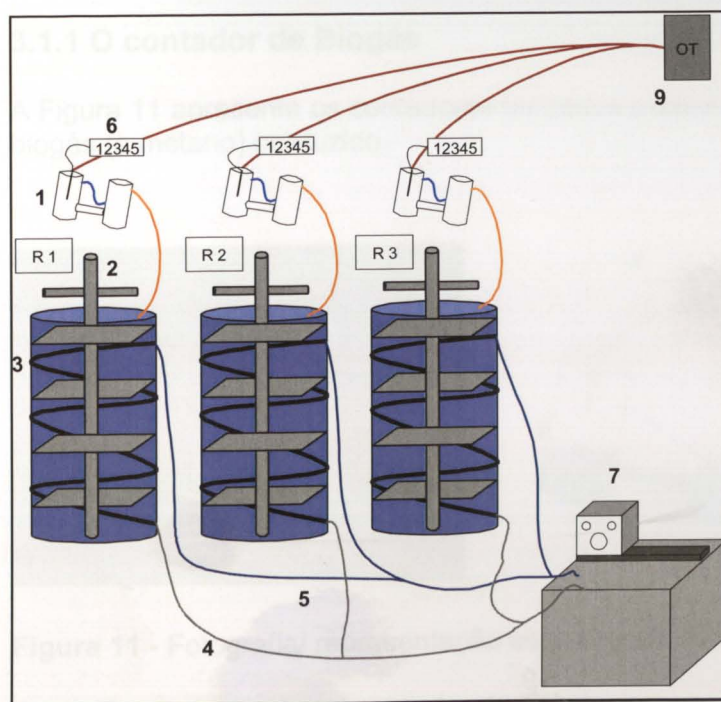
1ª Experiência: Digestão anaeróbia de resíduos da cantina da UM, comparando duas % de sólidos totais do resíduo: 10 e 24%.

2ª Experiência: Co-digestão anaeróbia de resíduos da cantina da UM e sub-produtos do fabrico de sucedâneos de café, designados por borras de café, comparando 3 proporções entre os dois tipos de resíduo: 0, 20 e 40% de borras de café (peso bruto).

3.1 Descrição da instalação	44
3.2 Monitorização e Controlo do processo.....	51
3.3 Métodos analíticos	52

3.1 Descrição da instalação

A instalação utilizada em ambas as experiências era constituída por 3 digestores aquecidos, aos quais estavam acoplados três contadores de impulsos para medir o biogás, tal como se apresenta na Figura 10.



Legenda:

- 1- Medidores de gás por impulsos
- 2- Hélices mecânicas para agitação
- 3- Serpentinas de aquecimento
- 4- Fluxo ascendente da água
- 5- Fluxo descendente da água
- 6- Contador
- 7- Cabeça de aquecimento
- 8- Banho termoestabilizado
- 9- Hotte

Figura 10 - Fotografia/ esquema da instalação dos reactores R1, R2 e R3, utilizados nas experiências.

Os 3 digestores foram construídos a partir de contentores cilíndricos de PVC, com capacidade de 120 L cada. O aquecimento dos reactores foi efectuado com serpentinas, nas quais circulava, em circuito fechado, água quente através da utilização de um banho termoestabilizado. O fluxo da mesma era ascendente por forma a diminuir a possibilidade de existência de zonas não aquecidas. A monitorização da temperatura foi efectuada no banho termoestabilizado, através de leituras diárias, utilizando para o efeito um termómetro.

O volume de biogás produzido em cada digestor foi medido individualmente com base em medidores de gás por impulsos, semelhantes aos descritos por ALVES (1998), que a seguir se detalham.

O biogás, depois de passar pelo medidor, saía pela parte superior do mesmo, através de uma tubagem que era encaminhada para uma hotte. A amostragem de biogás era efectuada numa porta de amostragem situada na tubagem, que o conduzia do reactor para o medidor respectivo.

A alimentação do resíduo da cantina, da biomassa, da água e das borras de café (para a 2ª experiência), foi efectuada exclusivamente no arranque dos digestores.

Foi construído um sistema mecânico manual de homogeneização dos resíduos constituído por umas hélices metálicas.

Da 1ª experiência para a segunda, decidiu fazer-se uma alteração na tampa do digestor. Assim, foi aberto um orifício na tampa com vista à recolha de amostras no decorrer da 2ª experiência. O orifício foi selado com uma rolha.

Embora inicialmente fosse pensado operar os reactores de modo contínuo, tal não foi possível devido à dificuldade de bombear o resíduo com bombas peristálticas, especialmente quando a concentração de sólidos era maior. Assim optou-se por operar os reactores de modo descontínuo, fazendo uma alimentação de resíduos de cantina apenas no tempo inicial, a qual foi efectuada pela parte superior do digestor.

3.1.1 O contador de Biogás

A Figura 11 apresenta os contadores utilizados para a determinação da quantidade de biogás (e metano) produzido.

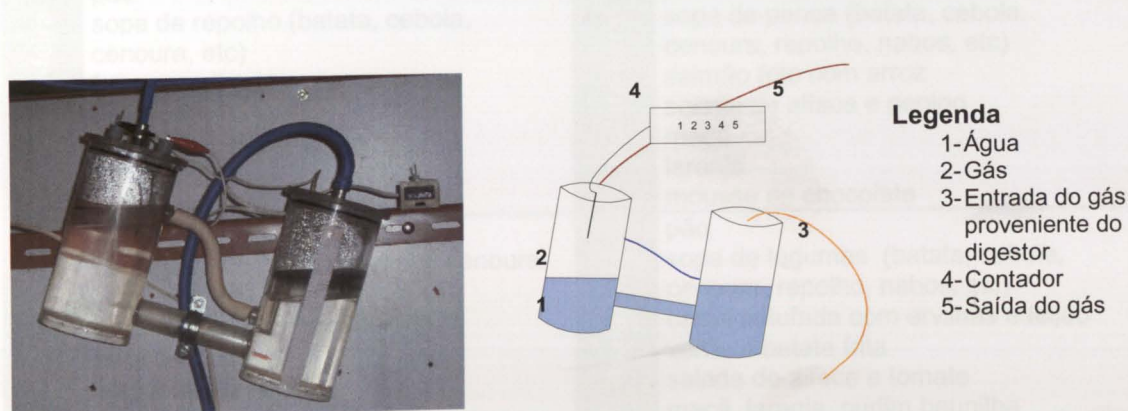


Figura 11 - Fotografia/ representação esquemática do contador de biogás.

O princípio subjacente ao contador de biogás é a geração de impulsos eléctricos pelo encerramento de um circuito.

Basicamente, o contador é constituído por um recipiente onde estão presentes dois eléctrodos, uma solução ácida e um contador de impulsos analógico.

O recipiente é constituído por um tubo de plástico em "U" (ângulos rectos), estando ambos os lados ligados por um tubo de borracha a cotas diferentes. A cota é menor no lado onde se dá a entrada do biogás. No outro lado do recipiente, encontram-se dois eléctrodos de grafite e a saída (pela parte superior) do biogás. Os dois eléctrodos encontram-se ligados ao contador de impulsos eléctrico. O circuito eléctrico é fechado quando a solução condutora, constituída por água e ácido clorídrico, contacta com ambos os eléctrodos.

A forma de funcionamento do contador de biogás é simples e baseada na diferença de pressões. Desta forma, a entrada de biogás no recipiente provoca o abaixamento do nível de água nesse lado, ocasionando, como é óbvio, a subida do nível no lado oposto. Quando o nível do líquido atinge ambos os eléctrodos, gera-se um impulso, registado no respectivo contador. A acumulação de biogás no lado de entrada, provocará a contínua descida do nível, até que o mesmo atinja o tubo de ligação referido anteriormente. Quando esta situação ocorre, o gás escapa-se pelo tubo de ligação para o lado oposto e daqui para a hotte. Como resultado, os níveis do líquido voltam ao estado inicial, recomeçando um novo ciclo de medição.

Através do volume correspondente a um impulso (calculado com base na diferença de cotas entre o estado inicial e quando se dá o retorno ao mesmo e utilizando o diâmetro interno do recipiente), é possível determinar-se a quantidade (em volume de biogás formado por unidade de tempo). As leituras do contador de biogás foram efectuadas diariamente.

3.1.2 Caracterização dos substratos utilizados

O residuo orgânico da cantina da UM foi utilizado como substrato em ambas as experiências. Na experiência 2, a este residuo foi adicionado um residuo resultante da produção de sucedâneos de café (borras de café, anteriormente descrito como SP4). A recolha dos resíduos da cantina decorreu durante 1 semana, podendo a sua composição ser inferida pela análise da ementa semanal apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 - Ementa semanal da cantina da Universidade do Minho, situada no Campus de Gualtar, em Braga.

Segunda-feira	pão sopa de repolho (batata, cebola, cenoura, etc) frango grelhado hamburger alface arroz salada de fruta, maçã, laranja	Quinta-feira	pão sopa de penca (batata, cebola, cenoura, repolho, nabos, etc) salmão frito com arroz salada de alface e pepino maçã laranja mousse de chocolate
Terça-feira	pão sopa de grão (batata, cebola, cenoura, repolho, etc) peixe no forno com cebolada batata cozida couve de bruxelas maçã, laranja	Sexta-feira	pão sopa de legumes (batata, cebola, cenoura, repolho, nabos, etc) carne estufada com ervilhas e feijão verde e batata frita salada de alface e tomate maçã, laranja, pudim baunilha
Quarta-feira	pão caldo verde lombo de porco com massa talharim (com repolho, cenoura, chouriço, toucinho) gelatina maçã, laranja		

Na Figura 12 está apresentado o aspecto geral deste resíduo.



Figura 12 - Aspecto geral dos resíduos produzidos na cantina da Universidade do Minho após trituração e homogeneização.

O resíduo borras de café é constituído essencialmente por Cevada (100%), resultante do produto comercial "Pensal". Na Figura 13 está apresentado o aspecto geral deste resíduo.

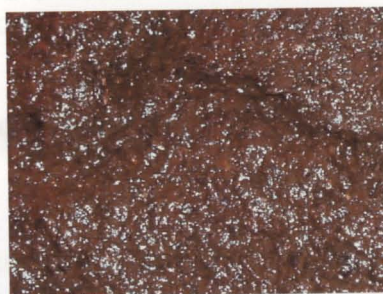


Figura 13 - Aspecto geral das borras de café.

Todos os resíduos foram homogeneizados e triturados antes de serem introduzidos nos reactores. Na Tabela 10 são apresentados os dados relativos à caracterização dos dois tipos de resíduos.

Tabela 10 - Caracterização dos resíduos da cantina e das borras de café.

	Borras de café	Resíduo da cantina
St (%)	21.4 ± 0.2	23.8 ± 1.4
Sv (%)	20.8 ± 0.2	21.4 ± 0.7
CQO (g/kg ST)	575 ± 5	1370 ± 307
Azoto Kjeldhal (g AKT/kg ST)	98	56
Gorduras (g/kg ST)	-	84

3.1.3 Caracterização dos inóculos utilizados

Os inóculos utilizados nas experiências 1 e 2 foram distintos. Na experiência 1 utilizou-se uma biomassa anaeróbia dispersa, proveniente da ETAR municipal de Braga, localizada em Frossos. Na experiência 2 utilizou-se uma biomassa anaeróbia granular, proveniente do digestor anaeróbio do tipo manto de lamelas que trata os efluentes duma indústria cervejeira, localizada no Porto. O teor em sólidos voláteis e totais de cada biomassa, bem como os valores das respectivas actividades metanogénicas na presença de acetato, propionato, butirato e H_2/CO_2 , estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores da actividade metanogénica específica na presença de acetato, propionato, butirato e etanol, dos sólidos voláteis e dos sólidos totais da biomassa utilizada como inóculo nas duas experiências.

		acetato	propionato	butirato	H ₂ / CO ₂
Inóculo experiência 1 (biomassa dispersa)	Actividade específica (mL CH ₄ /g SV. dia)	45 ± 1	2 ± 1	31 ± 1	93 ± 6
	ST (g/L)	26.5±0.3			
	SV (g/L)	13.0±0.6			
Inóculo experiência 2 (biomassa granular)	Actividade específica (mL CH ₄ /g SV. dia)	525 ± 54	39 ± 1	79 ± 10	812 ± 49
	ST (g/L)	109.2±0.2			
	SV (g/L)	90.1±0.3			

Realizaram-se ensaios em reactor laboratorial fechado, para determinar a produção de metano devido à biomassa, na ausência de qualquer substrato. Obtiveram-se valores de 50 LCH₄/kgSV_{biomassa} para o inóculo da experiência 1 e de 20 L CH₄/kg SV_{biomassa} para o inóculo da experiência 2. Esta produção de metano é devida à presença de substrato residual.

3.1.4 Planeamento das experiências

Experiência 1

Nesta experiência, pretendeu-se estudar a biodegradabilidade dos resíduos da cantina (RC) da Universidade do Minho, situada no campus de Gualtar, em Braga, testando o resíduo tal e qual (24% de ST) e o resíduo diluído (10% ST). Para tal procedeu-se ao arranque de dois reactores em que se adicionaram as quantidades de resíduo, água e biomassa indicadas na Figura 14.

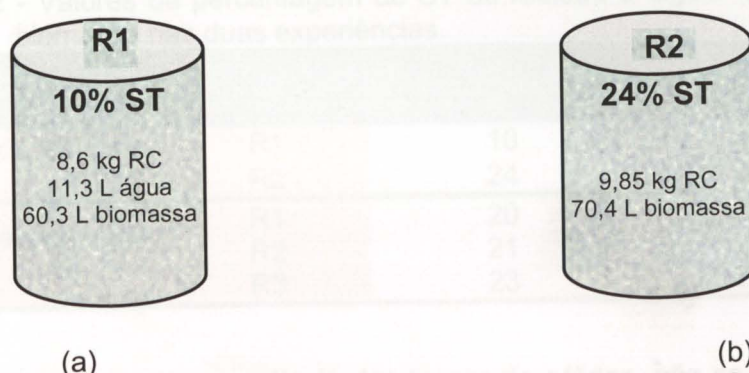


Figura 14 - Quantidades de resíduo, água e biomassa, adicionados nos dois ensaios da experiência 1. (a) 10% ST do resíduo. (b) 24% de ST do resíduo.

Experiência 2:

Na experiência 2, estudou-se a co-digestão das borras de café e dos resíduos da cantina já estudados na experiência 1. O objectivo foi testar diferentes proporções entre os dois tipos de resíduo, mantendo constante o teor de sólidos do resíduo em torno de 21%. Para tal procedeu-se ao arranque de três reactores, em que se adicionaram as quantidades de resíduos, água e biomassa indicadas na Figura 15.

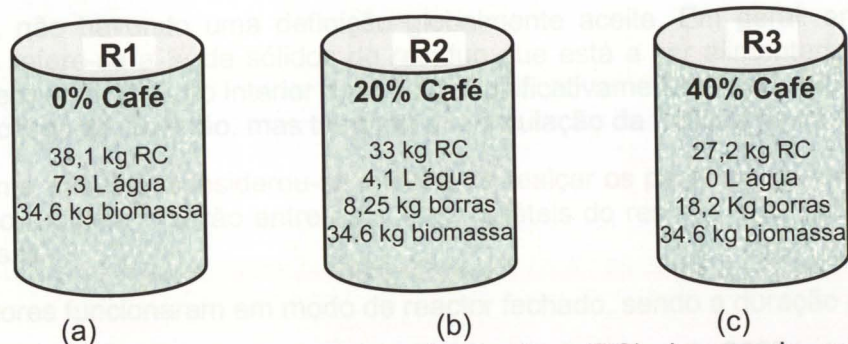


Figura 15 - Quantidades de resíduos da cantina (RC), borras de café, água e biomassa adicionados a cada reator na experiência 2. (a) 0% de borras de café. (b) 20% de borras de café. (c) 40% de borras de café (peso bruto).

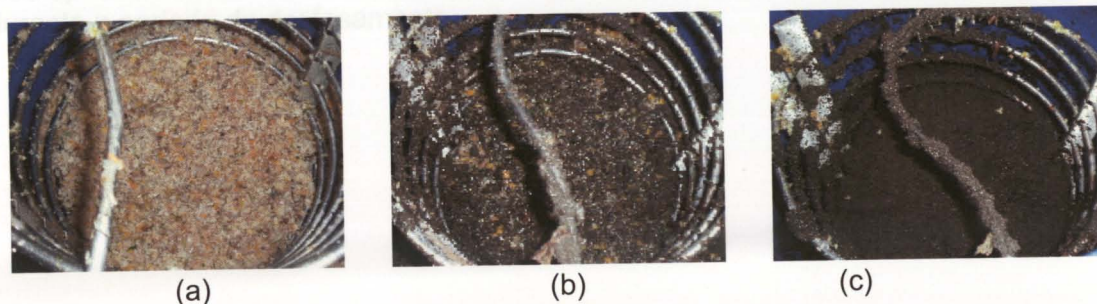


Figura 16 - Aspecto geral do conteúdo de cada reator. (a) R1. (b) R2. (c) R3.

Na Tabela 12 estão resumidos alguns dados relevantes relativos às duas experiências.

Tabela 12 - Valores da percentagem de ST do resíduo a digerir e gSV resíduo/gSV biomassa nas duas experiências.

		% ST do resíduo a digerir	gSV resíduo/gSV biomassa
experiência 1	R1	10	2.35
	R2	24	2.30
experiência 2	R1	20	2.35
	R2	21	2.45
	R3	23	2.56

É importante referir que, no cálculo dos teores de sólidos, não se considerou a água introduzida no sistema pela adição do inóculo. No caso da experiência 1, este facto é particularmente relevante, uma vez que se usou como inóculo uma lama pouco concentrada (26.5 g ST/L). Se se tiver em conta esta água, o teor de sólidos global nos reatores 1 e 2, será consideravelmente mais baixo e as diferenças deixam de ser significativas (2.6% ST em R1 e 2.9% ST em R2). No caso da experiência 2, a situação é algo diferente, porque o inóculo granular utilizado, devido às suas características era muito mais concentrado em sólidos (109 g ST/kg), sendo significativamente inferior a quantidade de água livre que se introduziu nos reatores com a inoculação. No entanto, se se recalcular o teor global de sólidos nesta experiência, tal como se fez no caso anterior, obtêm-se valores de 11.4, 11.9 e 12.6 %ST, para R1, R2 e R3, respectivamente. O cálculo do teor de sólidos é, assim,

discutível, não havendo uma definição globalmente aceite. Em geral, em reactores contínuos refere-se a % de sólidos do resíduo que está a ser alimentado ao reactor, sendo o teor de sólidos no interior do reactor significativamente mais baixo, devido não só ao processo de digestão, mas também à recirculação da fracção líquida.

No presente trabalho, considerou-se importante realçar os parâmetros: teor de sólidos no resíduo a digerir e razão entre os sólidos voláteis do resíduo e os sólidos voláteis da biomassa.

Os digestores funcionaram em modo de reactor fechado, sendo a duração a seguinte:

- Experiência 1: de 6 de Janeiro de 2003 a 14 de Março de 2003.
- Experiência 2: de 9 de Junho de 2003 a 28 Novembro de 2003.

É de salientar que, por questões técnicas, na experiência 2, o reactor R2 arrancou 3 dias após terem arrancado os reactores R1 e R3. As borras de café foram congeladas durante o período de desfasamento.

3.2 Monitorização e Controlo do processo

Como referido no capítulo anterior, é fundamental a monitorização e controlo do processo de digestão anaeróbia para assegurar o bom desempenho do mesmo.

Na experiência 1, o processo foi controlado no início e no fim da operação no que diz respeito ao pH, CQO solúvel, sólidos voláteis e sólidos totais. Ao longo da experiência foi apenas monitorizado o volume acumulado de biogás e o respectivo teor em metano.

Na experiência 2, a operação dos digestores foi monitorizada por determinações periódicas da carência química de oxigénio solúvel, dos sólidos voláteis, dos sólidos totais, do pH, da temperatura, do teor em metano e dos ácidos gordos voláteis. A monitorização do conteúdo em metano do biogás produzido, foi efectuada 2 a 3 vezes por semana. As outras medições foram efectuadas semanalmente, excepto a temperatura e o volume de biogás que foram medidos diariamente. Todo o trabalho foi efectuado tendo em conta as normas de segurança e ambientais do Departamento de Engenharia Biológica, sendo cumprido o descrito nas fichas de segurança de todos os produtos químicos.

Os métodos analíticos utilizados estão seguidamente detalhados.

3.3 Métodos analíticos

3.3.1 pH

O valor do pH foi monitorizado semanalmente através de um potenciómetro, marca WTW e um eléctrodo específico Sen Tix 21:



Figura 17 - Aparelho utilizado da determinação do pH.

A calibração do mesmo foi efectuada através de soluções tampão pH=4 e pH=7.

A concentração do ião hidrogénio (H^+) de uma solução aquosa é normalmente medida pelo pH (equação 3.1).

$$pH = -\log [H^+] \quad (3.1)$$

É de referir que foi adicionado, a todos os reactores, 0.5 kg de bicarbonato de sódio para fornecer a alcalinidade adequada, de modo a controlar o pH.

3.3.2 Ácidos Gordos Voláteis (AGV)

Os AGV foram determinados por cromatografia líquida de alta *performance* (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*), constituída por:

- o reservatório do eluente - H_2SO_4 0,01N (fase móvel), filtrado por membrana de porosidade 0,2 μm .
- a bomba: 880 – PU (Jasco, Tóquio, Japão); o caudal do eluente foi de 0,7mL/min
- a coluna cromatográfica: Chrompack (Middelburg, Holanda) – 300 x 6,5 mm
- o detector UV: espectrofotométrico a $\lambda = 210$ nm, 870 – UV (Jasco, Tóquio, Japão),
- o sistema de aquisição de dados.



Figura 18 - Aparelho HPLC utilizado na determinação da composição de ácidos gordos voláteis.

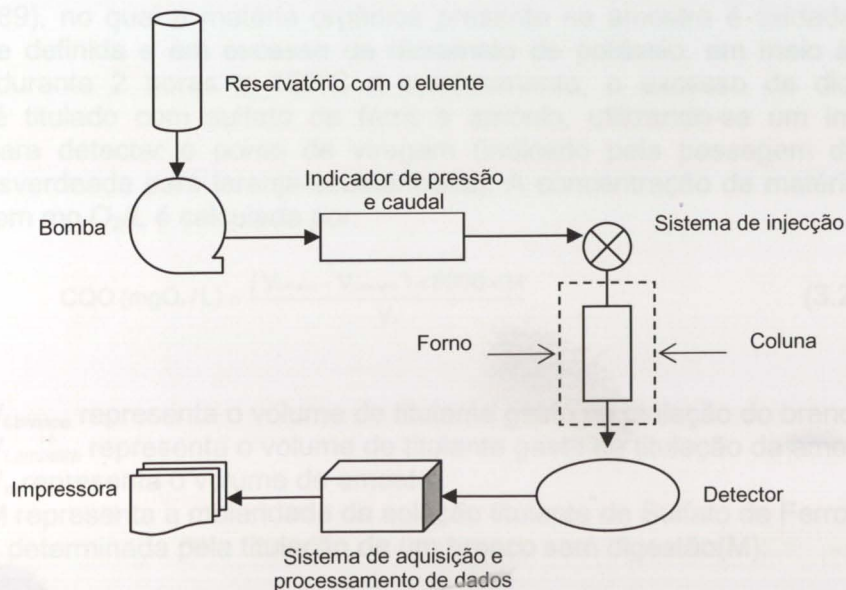


Figura 19 - Diagrama de blocos dum cromatógrafo líquido.

As amostras foram filtradas por membrana de porosidade 0,45 μm , centrifugadas e analisadas em seguida, tendo sido excepcionalmente preservadas por congelação.

A calibração do aparelho foi efectuada através de injeção soluções com concentrações conhecidas dos respectivos ácidos (Tabela 13), tendo-se obtido as seguintes curvas de calibração (Tabela 14):

Tabela 13 - Concentrações dos padrões utilizados na calibração.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÕES, MG/L						
Ácido fórmico	2344,00	1172,00	586,00	234,40	117,20	58,60	23,44
Ácido acético	2507,00	1253,50	626,75	250,70	125,35	62,68	25,07
Ácido propiónico	2320,00	1160,00	580,00	232,00	116,00	58,00	23,20
Ácido iso-butírico	2623,00	1311,50	655,75	262,30	131,15	65,58	26,23
Ácido n-butírico	2332,00	1166,00	583,00	233,20	116,60	58,30	23,32
Ácido n-valérico	2055,00	1027,50	513,75	205,50	102,75	51,38	20,55

Tabela 14 - Curvas de calibração dos AGV.

Ácido	Curva de calibração
Ácido fórmico	concentração (mg/L) = 0,0005xárea + 15,275 $R^2 = 0,9987$
Ácido acético	concentração (mg/L) = 0,0009xárea - 1,6133 $R^2 = 1$
Ácido propiónico	concentração (mg/L) = 0,0009xárea + 1,4267 $R^2 = 1$
Ácido iso-butírico	concentração (mg/L) = 0,0007xárea + 2,7128 $R^2 = 1$
Ácido n-butírico	concentração (mg/L) = 0,0009xárea + 22,769 $R^2 = 0,999$
Ácido n-valérico	concentração (mg/L) = 0,001x área + 17,359 $R^2 = 0,9991$

3.3.3 Carência Química de Oxigénio (CQO)

A carência química de oxigénio (CQO) é usada como uma medida do oxigénio equivalente à fracção orgânica da amostra susceptível de ser oxidada por um oxidante químico forte. Neste trabalho, utilizou-se o método de refluxo fechado com titulação (APHA, 1989), no qual a matéria orgânica presente na amostra é oxidada com uma quantidade definida e em excesso de dicromato de potássio, em meio ácido. Após digestão durante 2 horas a 150°C e arrefecimento, o excesso de dicromato de potássio é titulado com sulfato de ferro e amónio, utilizando-se um indicador de ferroína para detectar o ponto de viragem (indicado pela passagem de uma cor amarela-esverdeada para laranja-acastanhada). A concentração de matéria orgânica, expressa em mg O₂/L é calculada por:

$$CQO (mgO_2/L) = \frac{(V_{t,branco} - V_{t,amostra}) \times 8000 \times M}{V_a} \quad (3.2)$$

onde

$V_{t,branco}$ representa o volume de titulante gasto na titulação do branco

$V_{t,amostra}$ representa o volume de titulante gasto na titulação da amostra

V_a representa o volume de amostra

M representa a molaridade da solução titulante de Sulfato de Ferro e Amónio, determinada pela titulação de um branco sem digestão(M):

$$M = \frac{1.5 \times 0.1}{V_{t,brancoSD}} \quad (3.3)$$

sendo:

$V_{t,brancoSD}$ representa o volume de titulante gasto na titulação do branco sem digestão

0.1 representa a concentração molar do dicromato de potássio

1.5 representa o volume de dicromato de potássio adicionado à amostra.

3.3.5 Temperatura

Para a análise da CQO solúvel procedeu-se a uma centrifugação prévia da amostra durante 15 minutos a 15000 rpm.

3.3.4 Sólidos Totais e Voláteis

O conteúdo em sólidos totais (ST) presente nas amostras foi determinado através da diferença de peso inicial da amostra e após evaporação a 103°C – 105°C (até atingir peso constante) (APHA, 1989), tendo-se sempre efectuado estas análises em triplicado. O conteúdo em sólidos voláteis presente nas amostras foi determinado através da diferença de peso da amostra após evaporação a 103°C – 105°C (até atingir peso constante) e depois de calcinação durante 2 horas a 550°C, numa mufla (APHA, 1989), tendo-se sempre efectuado estas análises em triplicado.

3.3.5 Composição do Biogás

A composição em metano do biogás produzido nos digestores, foi determinada através do processo de cromatografia gasosa (GC).

Para tal foi utilizado um cromatógrafo CHROMPACK, modelo CP 9001, a que estava acoplada uma coluna Chrompack "ML 4989" com enchimento *Porapak Q*.



Figura 20 - Aparelho GC utilizado da determinação da composição em metano do biogás.

As temperaturas de operação foram de 110°C para o injetor, 110°C para o detector e 35°C para o forno. O caudal de gás de arrasto (hélio) foi de 30 ml/min.

A calibração do aparelho foi efectuada em cada análise, através de injeção de uma mistura de CH₄/CO₂ com concentração conhecida.

O volume injectado era de 5 ml.

3.3.6 Temperatura

A temperatura dos reactores foi controlada diariamente, através de um termómetro:

A digestão anaeróbia processou-se na zona mesofílica.

4. Resultados e Discussão

Sumário

São apresentados os resultados experimentais obtidos para a experiência 1 e 2, com base na metodologia apresentada no capítulo 3. São ainda comparados dos dados das duas experiências.

4.1 Resultados e discussão da Experiência 1	58
4.2 Resultados e discussão da Experiência 2	60
4.3 Comparação entre as duas experiências.....	68

4.1 Resultados e discussão da Experiência 1

Nesta experiência apenas o biogás formado foi monitorizado ao longo do tempo. Todos os outros parâmetros apenas foram medidos no início e no final da experiência.

Na Tabela 15 estão resumidos os valores obtidos para o pH, SST, SSV e CQO total e solúvel, no início e no final da experiência, para cada um dos reactores.

Tabela 15 - Valores médios obtidos para o pH, os sólidos totais (ST), os sólidos voláteis (SSV) e a CQO total e solúvel, referentes aos reactores R1 e R2.

	R1 - 10% ST	R2 - 24% ST
pH		
Início (6/Jan)	7.30	7.11
Fim (14/Março)	7.72	7.58
SST média [g/kg]		
Início (6/Jan)	24.0±0.5	30.3±0.6
Fim (14/Março)	9.8±0.1	22.1±0.2
SSV média [g/kg]		
Início (6/Jan)	13.3±0.2	16.7±0.4
Fim (14/Março)	3.9±0.4	11.1±0.1
CQO total (g/L)		
Início (6/Jan)	11.8±0.2	14.7±0.3
Fim (14/Março)	6.2±0.8	12.0±1.4
CQO solúvel		
Início (6/Jan)	1.6±0.1	2.6±0.1
Fim (14/Março)	2.8±0.2	4.0±0.4

Verificou-se em ambos os reactores que o pH se manteve perto da neutralidade, o que indica uma suficiente alcalinidade no meio. Por outro lado, verificaram-se reduções de sólidos totais e voláteis, mais significativas no reactor 1 (59 e 71%, respectivamente) do que no reactor 2 (45 e 50%, respectivamente). De realçar que os valores iniciais representam uma amostragem do conteúdo do reactor no tempo zero e não apenas o valor relativo ao resíduo adicionado, tendo a diluição do resíduo com as lamas utilizadas como inóculo, sido significativa. Também no final da experiência os teores de sólidos, e CQO representam a mistura entre o resíduo digerido e a biomassa que entretanto aumentou devido ao crescimento microbiano. Assim, as reduções de sólidos e CQO são meramente indicativas das alterações globais do conteúdo dos reactores entre o tempo inicial e o tempo final. A redução de CQO total acompanhou a redução dos sólidos, tendo sido mais importante no reactor 1 do que no reactor 2 (47 e 18%, respectivamente).

Em relação à produção de biogás, encontra-se apresentado na Figura 21, o volume de metano produzido por unidade de SV adicionados.

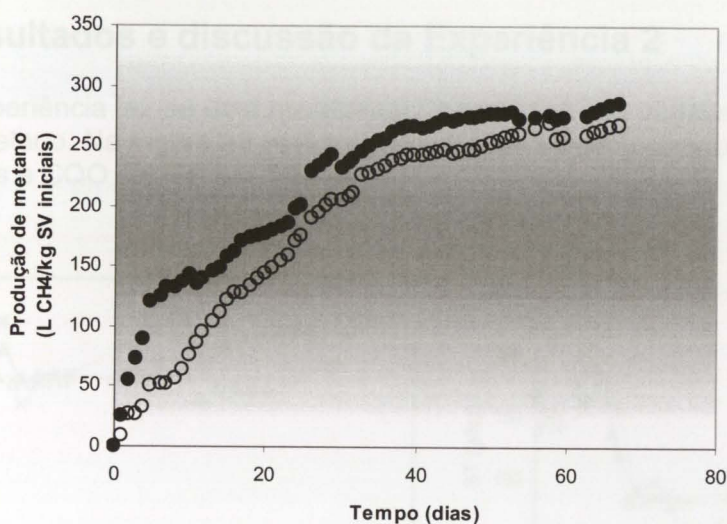


Figura 21 - Produção cumulativa de metano (por unidade de SV adicionados) em R1 (○ - 10% ST) e R2 (● - 24% ST).

Verificou-se uma maior taxa inicial de produção de metano (por unidade de SV adicionados) no reactor R2 em que o resíduo estava mais concentrado, embora o plateau final, que representa a biodegradabilidade do resíduo ao fim do tempo do ensaio, não tenha sido significativamente diferente nos dois ensaios (268 *versus* 286 L CH₄/kg SV adicionados em R1 e R2, respectivamente). No entanto, o teor de sólidos pode influenciar a biodegradabilidade dos resíduos. Na Digestão Anaeróbia seca de um resíduo facilmente biodegradável, pode ocorrer com maior relevância uma acumulação localizada de compostos inibitórios porque as concentrações de metabolitos são elevadas e o transporte dos mesmos é dificultado. A vantagem de utilizar um resíduo mais concentrado na digestão está mais relacionada com questões ambientais do que com questões económicas já que o consumo de água é significativamente reduzido.

Os teores de metano no biogás produzido nos dois reactores foi semelhante (Figura 22). Em termos médios no R1 a produção de metano foi de 70.4% e no R2 de 69.6%.

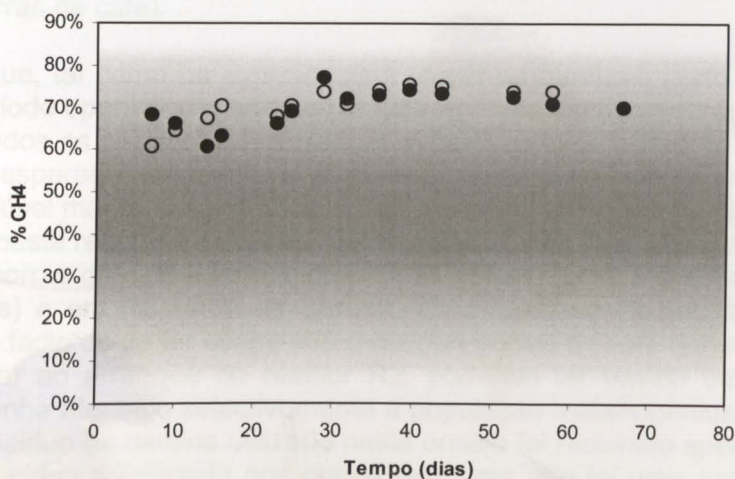


Figura 22 - Evolução dos teores de metano no biogás produzido em R1 (○ - 10% ST) e R2 (● - 24% ST).

4.2 Resultados e discussão da Experiência 2

Nesta experiência fez-se uma monitorização periódica das variáveis pH, ST, SV, CQO, AGV e metano. Na Figura 23 estão representadas as evoluções ao longo do tempo do pH sólidos e CQO solúvel nos três reactores

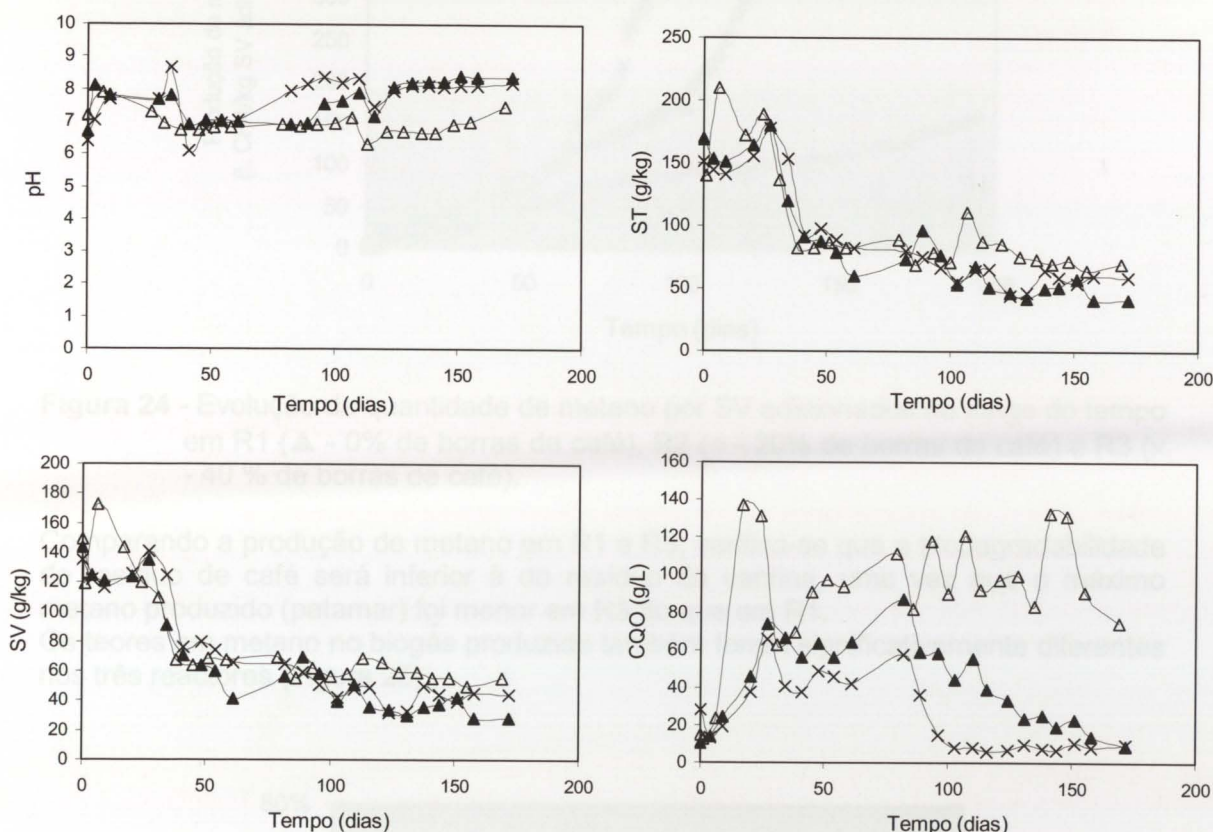


Figura 23 - Evolução do pH, ST, SV e CQO ao longo do tempo em R1 (▲ - 0% de borras de café), ×, R2 (△ - 20% de borras de café) e R3 (× - 40 % de borras de café).

Verificou-se que, tal como na experiência 1, o pH se manteve perto da neutralidade em todo o período operativo e que houve uma redução significativa de sólidos totais e voláteis em todos os reactores. Em relação à CQO solúvel, o padrão de variação em R1 e R3 foi o esperado, tendendo para um valor residual no final da digestão, mas em R2 a CQO solúvel manteve-se elevada. Este comportamento em R2 não era esperado uma vez que neste reactor o substrato era constituído por uma mistura de resíduos da cantina e de borras de café intermédia (20% de borras) entre a que se utilizou em R1 (0% de borras) e em R3 (40% de borras). Uma hipótese de explicação para esta ocorrência é o facto de se ter congelado o resíduo borras de café durante 3 dias, antes de se proceder ao arranque do reactor R2, podendo ter havido uma alteração do resíduo que tenha afectado selectivamente a população metanogénica do inóculo. Por outro lado o resíduo de cantina utilizado neste ensaio foi recolhido apenas num dia, ao contrário do resíduo adicionado aos outros reactores que foi uma amostra composta de uma semana. O facto da CQO solúvel neste reactor não ter descido, está de acordo com o observado na produção de metano por unidade de sólidos voláteis adicionados, podendo observar-se na Figura 24 que o metano produzido no reactor R2 foi significativamente inferior ao produzido em R1 e R3.

Tabela 16 - Produção de metano e redução de sólidos em R1, R2 e R3

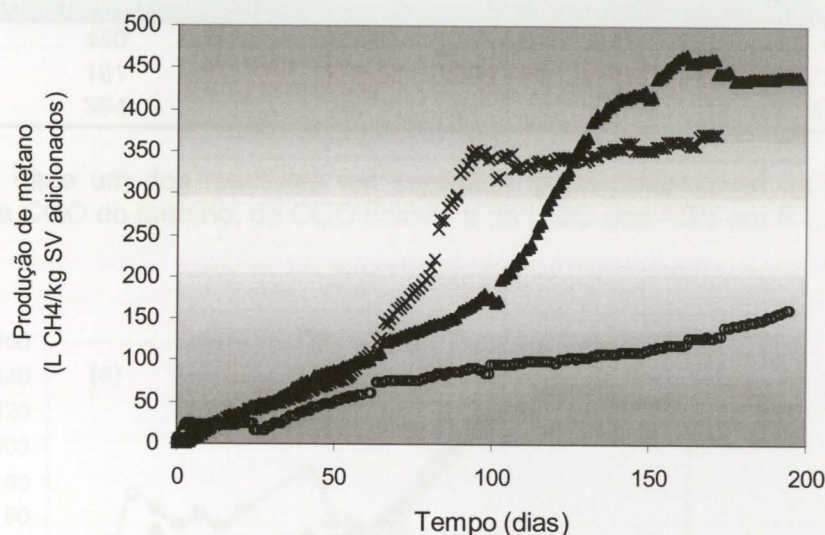


Figura 24 - Evolução da quantidade de metano por SV adicionados ao longo do tempo em R1 (▲ - 0% de borras de café), R2 (○ - 20% de borras de café) e R3 (× - 40 % de borras de café).

Comparando a produção de metano em R1 e R3, verifica-se que a biodegradabilidade do resíduo de café será inferior à do resíduo da cantina, uma vez que o máximo metano produzido (patamar) foi menor em R3 do que em R1.

Os teores em metano no biogás produzido também foram significativamente diferentes nos três reactores (Figura 25).

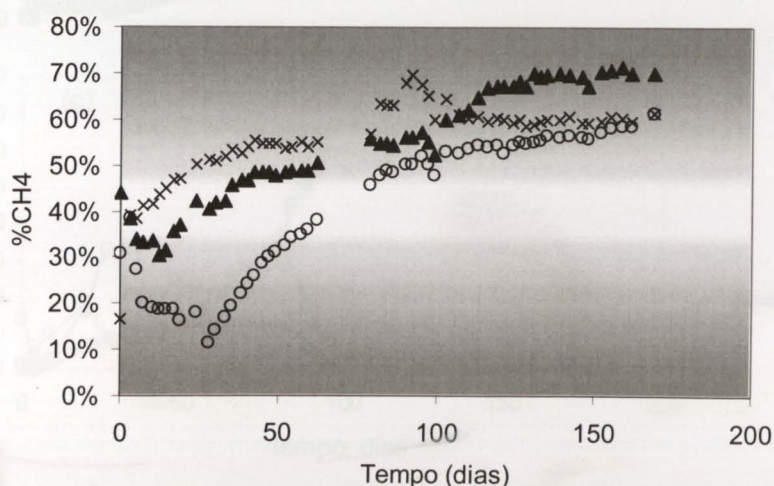


Figura 25 - Evolução dos teores em metano no biogás produzido em R1 (▲ - 0% de borras de café), R2 (○ - 20% de borras de café) e R3 (× - 40% de borras de café).

Na Tabela 16 estão sumariados os dados de produção de metano e de redução de sólidos em R1, R2 e R3.

Tabela 16 – Produção de metano e redução de sólidos em R1, R2 e R3.

	Produção de metano (L CH ₄ /kg SV adicionado)	Redução de sólidos totais (%)	Redução de sólidos voláteis (%)
R1	440	75	80
R2	161	58	73
R3	364	61	67

Analisando cada um dos reactores em separado, pode observar-se na Figura 26 a evolução da CQO do metano, da CQO solúvel e da CQO dos AGV em R1, R2 e R3.

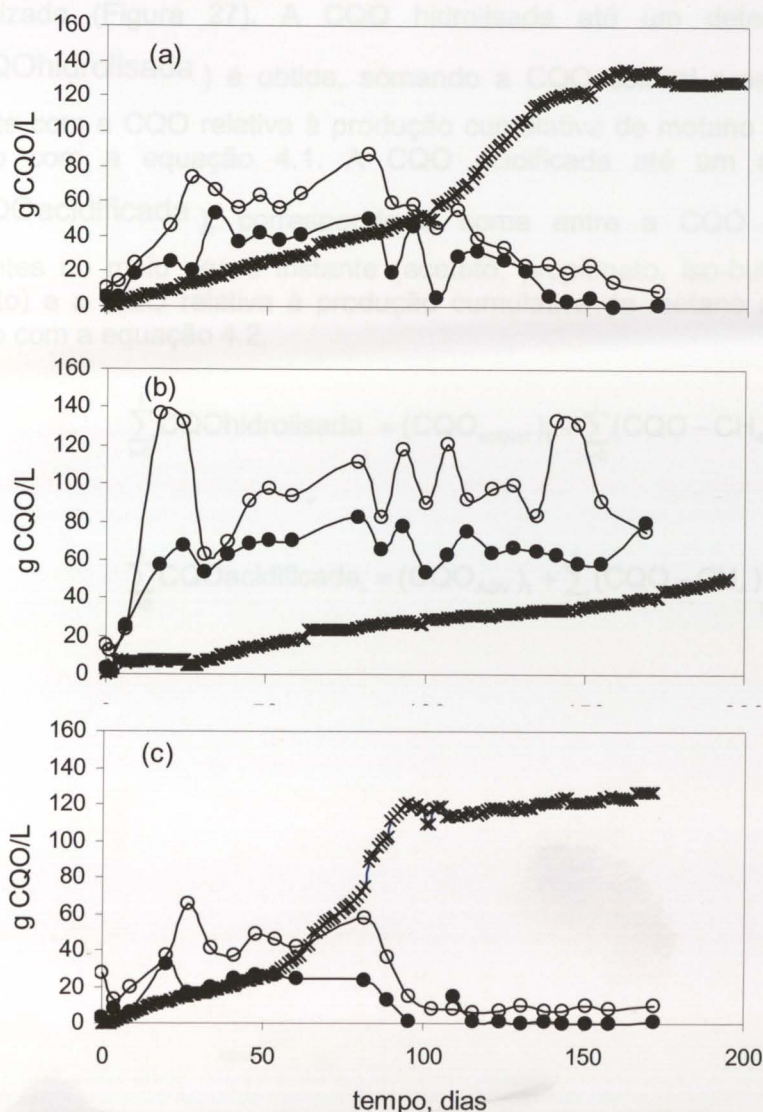


Figura 26 - Evolução ao longo do tempo da CQO solúvel (○), CQO relativa aos AGV (●) e CQO relativa ao metano (x) durante a experiência 2. (a) R1, (b) R2, (c) R3.

Observando as Figuras pode constatar-se que a digestão foi mais rápida no reactor R3 do que em R1 e R2, tendo-se praticamente completado ao fim de 100 dias. Em R1, onde apenas o resíduo da cantina foi digerido, a redução de CQO e o patamar na produção cumulativa de metano só foram atingidos ao fim de cerca de 150 dias. Este resultado não era esperado uma vez que as borras de café que se co-digeriram eram

pouco biodegradáveis em condições anaeróbias e só um pré-tratamento alcalino tinha permitido a sua mineralização em metano (Figura 8). No entanto, o resultado é importante tendo em vista a valorização deste resíduo em particular. A indústria produtora dos sucedâneos de café, pondera a hipótese de construir um digestor anaeróbio para valorizar energeticamente os subprodutos borras de café. A análise prévia da biodegradabilidade dos diferentes resíduos permitiu concluir que o resíduo SP4 (Tabela 6) era o mais recalcitrante se digerido isoladamente ou em co-digestão com lamas de ETAR. A hipótese de o encaminhar para um sistema de co-digestão de resíduos orgânicos facilmente biodegradáveis tais como os estudados no presente trabalho pode ser uma alternativa a considerar.

A partir dos dados da Figura 26 é possível calcular a CQO hidrolisada, acidificada e metanizada (Figura 27). A CQO hidrolisada até um determinado instante (t) ($\sum_{i=0}^i \text{CQO}_{\text{hidrolisada}}$) é obtida, somando a CQO solúvel presente no meio nesse instante com a CQO relativa à produção cumulativa de metano até esse instante, de acordo com a equação 4.1. A CQO acidificada até um determinado instante ($\sum_{i=0}^i \text{CQO}_{\text{acidificada}}$), corresponde à soma entre a CQO dos principais AGV presentes no meio nesse instante (acetato, propionato, iso-butirato, n-butirato e n-valerato) e a CQO relativa à produção cumulativa de metano até esse instante, de acordo com a equação 4.2.

$$\sum_{i=0}^i \text{CQO}_{\text{hidrolisada}} = (\text{CQO}_{\text{solúvel}})_t + \sum_{i=0}^i (\text{CQO} - \text{CH}_4)_i \quad (4.1)$$

$$\sum_{i=0}^i \text{CQO}_{\text{acidificada}} = (\text{CQO}_{\text{AGV}})_t + \sum_{i=0}^i (\text{CQO} - \text{CH}_4)_i \quad (4.2)$$

Figura 27 – Evolução da CQO hidrolisada (a), acidificada (b) e metanizada (c) para os resíduos R2, R3, R4 e R5.

Da análise da Figura 27 pode observar-se, no resíduo R2, em que se trata de um resíduo da cantina, houve um período de latência em que a CQO não se acidificou, devido à produção de metano. No resíduo R3, houve uma rápida acidificação, devido à produção de metano. No resíduo R4, houve uma rápida acidificação, devido à produção de metano. No resíduo R5, houve uma rápida acidificação, devido à produção de metano.

A partir dos dados da Figura 27, é possível calcular a CQO hidrolisada, acidificada e metanizada. A partir dos dados da Figura 27, é possível calcular a CQO hidrolisada, acidificada e metanizada. A partir dos dados da Figura 27, é possível calcular a CQO hidrolisada, acidificada e metanizada.

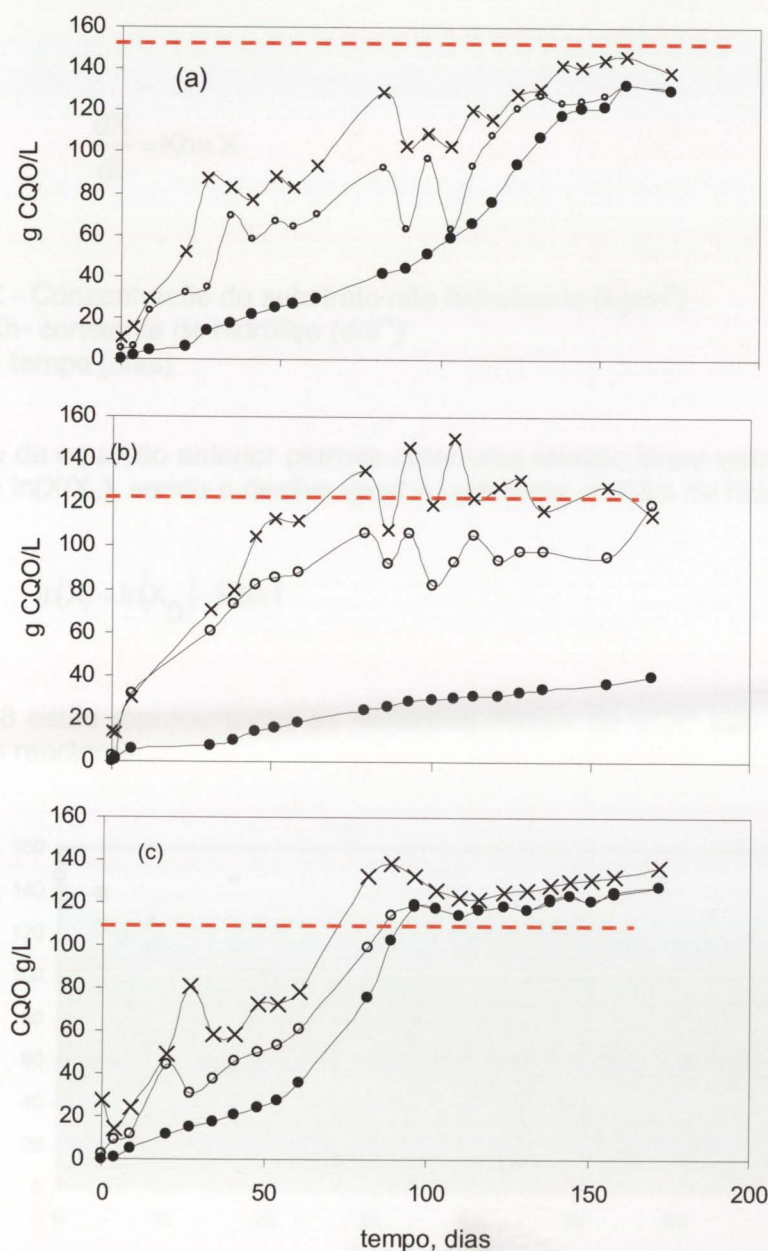


Figura 27 – Evolução da CQO hidrolisada (x), acidificada (o) e metanizada (•). (a) R1, (b) R2, (c) R3. ---- CQO total adicionada inicialmente.

Da análise da Figura 27 pode observar-se no reactor R1, em que apenas foi digerido o resíduo da cantina, houve um período inicial em que a CQO hidrolisada era rapidamente acidificada, mas esta não era metanizada eficientemente, provavelmente devido a problemas de inibição da população metanogénica. Em relação ao reactor R3 a metanogénese foi significativamente mais eficiente, não se notando esse desfasamento.

A partir dos dados da Figura 27, é possível calcular constantes de hidrólise, em cada um dos ensaios, assumindo que é válida uma cinética de hidrólise de 1ª ordem, de acordo com a equação 4.3 (EASTMAN E FERGUSON, 1981).

$$-\frac{dX}{dt} = Kh \times X \quad (4.3)$$

em que

X - Concentração do substrato não hidrolisado (kg/m^3)

Kh- constante de hidrólise (dia^{-1})

t- tempo (dias)

A integração da equação anterior permite obter uma relação linear entre o tempo de digestão e o $\ln(X/X_0)$, sendo o declive igual à constante cinética de hidrólise (equação 4.4)

$$\ln(X) = \ln(X_0) - Kh \times t \quad (4.4)$$

Na Figura 28 estão representadas as variações iniciais de CQO não hidrolisada em cada um dos reactores.

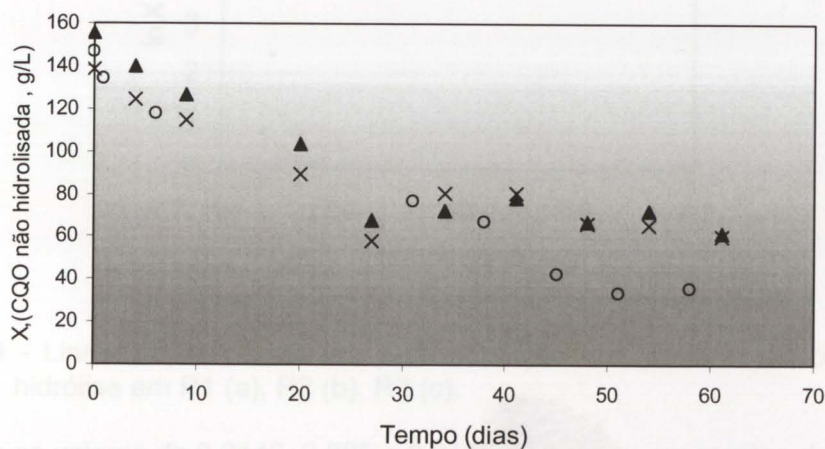


Figura 28 - Evolução inicial da CQO não hidrolisada em R1 (▲), R2 (○) e R3 (×).

Na Figura 29 estão representadas as relações lineares que permitiram calcular as constantes de hidrólise nos três casos estudados no presente trabalho.

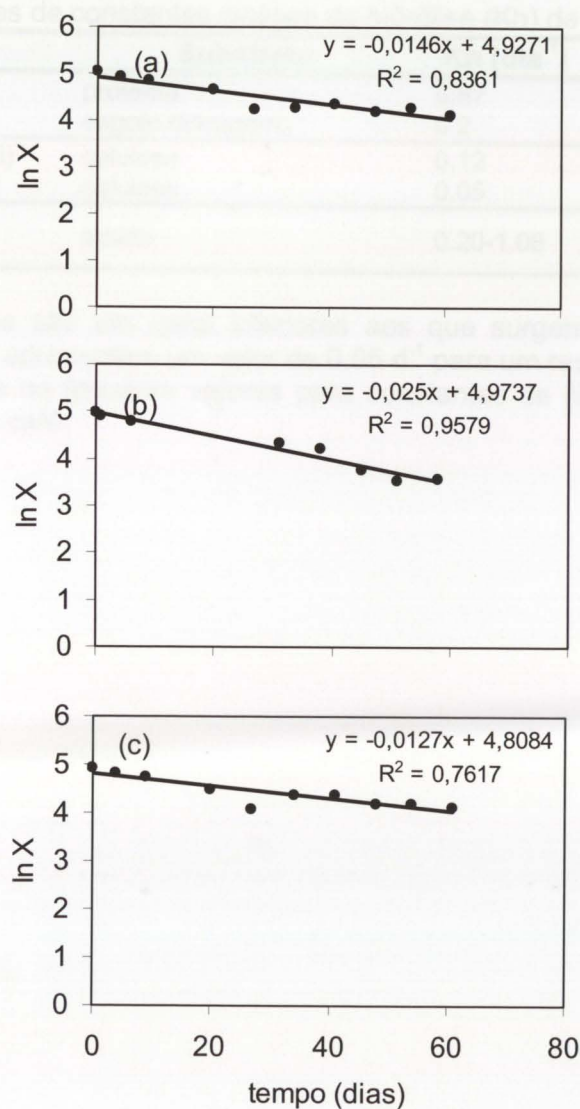


Figura 29 - Linearização dos dados para obtenção dos valores das constantes de hidrólise em R1 (a), R2 (b), R3 (c).

Obtiveram-se valores de 0,0146, 0,025 e 0,0135 d^{-1} para as constantes de hidrólise em R1, R2 e R3, respectivamente. A comparação destes valores com dados da literatura é delicada. Embora existam parâmetros óbvios que influenciam os valores obtidos, tais como a temperatura e o pH, há outros parâmetros que são bem menos evidentes. Por exemplo o teor total de sólidos, a razão inóculo/substrato, o tipo de agitação e a granulometria do resíduo não são em geral descritos na literatura quando se apresentam dados cinéticos.

Na Tabela 17 estão apresentados alguns valores de constantes de hidrólise obtidas por alguns autores para resíduos orgânicos.

Tabela 17 - Valores de constantes cinética de hidrólise (Kh) de primeira ordem.

Autor	Substrato	Kh (dia ⁻¹)	Temperatura (°C)
O'ROURKE(1968)	proteína	0.67	35
BOON(1994)	esgoto doméstico	0.2	35
GRECO R. L. (1983)	celulose	0.12	35
SING et al., (1982)	celulose	0.05	35
SPEECE R.E et al (1964)	amido	0.20-1.08	35

Os valores obtidos são em geral inferiores aos que surgem na literatura, embora SINGH et al (1982) apresentem um valor de 0.05 d⁻¹ para um resíduos de celulose. Não foram encontrados na literatura valores para constantes de hidrólise de resíduos de processamento de café.

4.3 Comparação entre as duas experiências

Pode ser feita uma comparação entre a experiência 1 e o reactor R1 da experiência 2, uma vez que ambos se referem à digestão do resíduo da cantina, mas na experiência 1 o teor global de sólidos foi bastante inferior ao da experiência 2. Além disso o tempo de ensaio foi significativamente superior na experiência 2 e utilizou-se um inoculo com propriedades muito diferentes, quer em termos de actividade de alguns grupos tróficos relevantes para o processo de digestão, quer em termos de estrutura e teor de humidade. Tal como descrito na secção de materiais e métodos, embora a experiência 1 tivesse sido planeada para comparar a digestão do mesmo resíduo com diferentes teores de sólidos, o requisito de manter razões semelhantes entre os SV do resíduo e os SV da biomassa, obrigaram a que, como as lamas eram bastante diluídas, se tivesse um teor global de humidade semelhante entre os dois reactores (2.6% ST em R1 e 2.9% ST em R2). No caso da experiência 2, a situação é algo diferente, porque o inóculo granular utilizado, devido às suas características era muito mais concentrado em sólidos (109 g ST/kg), sendo significativamente inferior a quantidade de água livre que se introduziu nos reactores com a inoculação. No entanto, se se recalcular o teor global de sólidos nesta experiência, tal como se fez no caso anterior, obtêm-se valores de 11.4, 11.9 e 12.6% ST, para R1, R2 e R3, respectivamente.

Assim a comparação entre um dos reactores da experiência 1 e o reactor R1 da experiência 2 pode ser feita, embora, vários factores tenham variado (Figura 30).

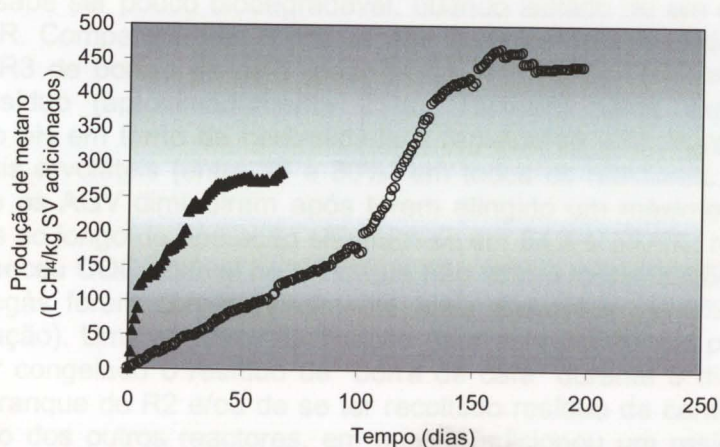


Figura 30 – Evolução da produção de metano no reactor R2 da experiência 1 (▲) e no reactor R1 da experiência 2 (○). Razão resíduo/inóculo=2.4 gSV resíduo/gSV inóculo em ambas as experiências.

O maior teor de humidade permitiu acelerar significativamente o processo, embora se tenha atingido um patamar na produção de metano muito inferior ao observado em R1, da experiência 2. Provavelmente, este patamar não seria o único, uma vez que havia uma ligeira tendência crescente no final da curva. As vantagens de reduzir os teores de humidade são mais relevantes do ponto de vista ambiental, do que, do ponto de vista económico, uma vez que o processo mais húmido é acelerado em relação ao processo seco, tal como pode ser observado na Figura 30.

5. Conclusões

Concluiu-se que a digestão anaeróbia do resíduo da cantina da UM era um processo viável, uma vez que se obtiveram produções de metano da mesma ordem de grandeza de outros valores citados na literatura para resíduos orgânicos. Numa 1ª experiência estudou-se este resíduo em digestão isolada comparando dois teores de sólidos: 10% (reactor R1) e 24% (reactor R2). Verificou-se que em ambos os reactores a digestão se processou de forma estável, não se tendo detectado a acidificação do meio. Em R1, as reduções de sólidos totais e voláteis situaram-se em 59 e 71%, respectivamente e em R2 as reduções foram menores, situando-se em 45 e 50%, respectivamente. Os teores médios de metano no biogás produzido, foram semelhantes, tendo-se obtido 70.4% para R1 e 69.6% para R2, assim como a produção de metano, que atingiu 268 LCH₄/kg SVadicionado em R1 e 286 LCH₄/kgSVadicionado em R2.

Numa 2ª experiência pretendeu-se avaliar o efeito da co-digestão anaeróbia deste resíduo orgânico com um sub-produto do fabrico de sucedâneos de café (borras de café), que se sabe ser pouco biodegradável, quando isolado ou em co-digestão com lamas de ETAR. Compararam-se 3 proporções entre os dois tipos de resíduo: 0-R1, 20-R2 e 40%-R3 de borras de café (peso bruto), mantendo-se constante o teor de sólidos do resíduo (aproximadamente 21%). Também nesta experiência houve estabilidade do pH em torno da neutralidade e registou-se uma significativa redução de sólidos totais e voláteis (entre 58 e 80%) em todos os reactores. Em R1 e R3, a CQO solúvel e os AGV diminuíram após terem atingido um máximo e os teores de metano médios ao longo da operação situaram-se em 54.4 e 55.6%, respectivamente. Em R2 permaneceu CQO solúvel no meio que não sofreu metanização e os teores de metano no biogás foram consideravelmente mais reduzidos (40.9% em média, ao longo da operação). Uma possível justificação para esta ocorrência prende-se com o facto de se ter congelado o resíduo de "borra de café" durante 3 dias, antes de se proceder ao arranque do R2 e/ou de se ter recolhido resíduo da cantina apenas num dia ao contrário dos outros reactores, em que se adicionou um resíduo composto, baseada numa recolha diária ao longo duma semana.

Constatou-se ainda nesta experiência que, ao contrário do esperado, a biometanização foi mais rápida em R3 (40% de borras de café) do que em R1 e em R2. Este resultado não era esperado visto que as borras de café que se co-digeriram eram pouco biodegradáveis em condições anaeróbias. Demonstrou-se também que nos reactores R1 e R2 houve um período inicial em que a CQO hidrolisada era rapidamente acidificada, mas esta não era metanizada eficientemente, ao contrário do R3 em que a metanogénese foi significativamente mais eficiente, não se notando esse desfasamento.

As constantes de hidrólise de 1ª ordem, determinadas para cada reactor foram: 0.0146 d⁻¹, 0.025 d⁻¹ e 0.0127 d⁻¹, para R1, R2 e R3, respectivamente.



6. Referências e Bibliografia

- ABRING, B.K., ANGELIDAKI, I. AND JOHANSEN, K. (1992a). Anaerobic treatment of manure together with industrial waste. *Waste Science And Technology* 25 (7), 311-318.
- ADENE / INETI (2001). Forum Energias Renováveis em Portugal - Relatório Síntese. Versão Online no site do IGM.
(http://www.igm.pt/edicoes_online/diversos/energias_renov/indice.htm).
- AGUIAR, R. (2002). INETI, Impactos e Adaptações.
- ALVES, M.M. (1992). Estudo de optimização do funcionamento de um filtro anaerobico, Tese de Mestrado, IST, Lisboa.
- ALVES, M. E OLIVEIRA, R. (2003). A importância da digestão anaeróbia na gestão integrada de resíduos.
- ANDERSON, G.K., DONNELLY, T. E MCKEOWN, K.J. (1982). Identification and control in methanogenic fermentation of soluble wastes. *Enzyme Microbial. Technol.*, 5, 162-170.
- ANGELIDAKI AND AHRING (1992). Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*
- APHA, AWWA, WPCF (1989). Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th Ed. Washington D.C..
- ARCHER, D. B. (1983). The microbiological basis of process control in methanogenic fermentation of soluble wastes. *Enzyme Microb. Technol.*, 5, 162-170.
- BARFORD, J.P. (1998). Start-up, dynamics and control of anaerobic digesters. In: *Handbook of Anaerobic Fermentations*, L.E. Erickson e D.Y.C. Fung (Eds.), Marcel Dekker, New York, 803-833.
- BOON, F (1994). Influence of pH, High Volatile Fatty Acids Concentrations and Partial Hydrogen Pressure on Hydrolysis, MSc. Thesis, Wageningen University.
- BRITZ, T.J. SPANGENBERG, G. E VENTER, C.A. (1994). Acidogenic microbial species diversity in anaerobic treating different substrates. *Wat. Sci. Technol.*, 30:12, 55-62.
- BRYANT, M.P. (1979). Microbial methane production – theoretical aspects. *J. Anim. Sci.*, 48, 193.
- CAIRÓ, J.J. E PARIS, J.M. (1988). Microbiologia de la digestion anaerobia, matanogenesis. In *actas del 4º Seminario D.A.A.R., F.Fdz. – Polanco, P.A.Garcia, S. Hernando (Eds.)*, Univ. Valladolid, 41-51.
- CCE E DGE (2000). Guia Técnico de Biogás, Centro para a Conservação de Energia, 65-99.
- CHYNOWETH DP, TURICK CE, OWENS JM, JERGER DE, PECK MW (1993). Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass and bioenergy*, 5, 95-111.
- COATES, J. D. (1991). Development, Characterization and stabilisation of granular methanogenic sludge. Tese de Doutoramento, Nacional University of Ireland.
- COLLERAN, E., CONCANNON, F., GOLDEM, T., GEOGHEGAN, F., CRUMLISH, B., KILLILEA, E., HENRY, M., AND COATES, J. (1992). Use of methanogenic activity tests to characterize anaerobic sludges, screen for anaerobic biodegradability and determine toxicity thresholds against individual anaerobic trophic groups and species. *Wat. Sci. Technol.*, 25, 31-40.
- DECISÃO 94/3/CE, de 20 Dezembro de 1993.
- DECISÃO 94/904/CE de 22 de Dezembro de 1994.
-

- DECISÃO n.º 96/350/CE, de 24 de Maio de 1996.
- DECISÃO 2000/532/CE de 3 de Maio de 2000.
- DECISÕES 2001/118/CE de 16 de Janeiro de 2001.
- DECISÃO 2001/119/CE de 22 de Janeiro de 2001.
- DECISÃO 2001/573/CE de 23 de Julho de 2001.
- DEMIRECKLER, E. AND ANDERSON, G.K. (1998). Effect of sewage sludge addition on the startup of the anaerobic digestion of OFMSW. *Environmental technology* 19(8), 837-843.
- DIRECTIVA 75/442/CEE de 15 de Julho de 1975.
- DIRECTIVA 87/101/CEE de 22 de Dezembro de 1987.
- DIRECTIVA 91/156/CEE de 18 de Março de 1991.
- DIRECTIVA 91/689/CEE de 12 de Dezembro de 1991.
- DIRECTIVA 94/62/CE, de 20 de Dezembro de 1994.
- DIRECTIVA 1999/31/CE, de 26 de Abril de 1999.
- DIRECTIVA 2000/53/CE, de 18 de Setembro de 2000.
- DIRECTIVA 2000/76/CE de 4 de Dezembro de 2000.
- D.L. n.º 294/94, de 16 de Novembro de 1994.
- D.L. n.º 296/95, de 17 de Novembro de 1995.
- D.L. n.º 310/95, de 20 de Novembro de 1995.
- D.L. n.º 239/97, de 9 de Setembro de 1997.
- D.L. n.º 268/98, de 28 de Agosto de 1998.
- D.L. n.º 152/2002, de 23 de Maio de 2002.
- DOLFING, J. (1988). *Acetogenesis. Biology of anaerobics microorganisms*, Alexander J. B. Zehnder (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 417-468.
- EDELMANN ET AL, W., JOSS, A. AND ENGELI, H. (1999). Two step anaerobic digestion of organic solid waste. In: *Pro II Int. Symp. Anaerobic Digestion of solid wastes*, (J. Mata-Alvarez, A. Tilche, F. Cecchi, Eds) vol 2, 150-153.
- EASTMAN, J.A. E FERGUSON, J.F. (1981). Solubilization of particule organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 53 :3, 352-366.
- FERGUSON, J.F., EIS, B.J. E BENJAMIN, M.M. (1982). Neutralization in anaerobic treatment of na acid wast. Presented at IAWPR – specialised Seminar on Anaerobic Treatment, June, Copenhagen, Denmark
- FERRY, J.G. (1992). Biochemistry of methanogenesis. *Critical Rev. Biochem. Mol.ecul. Biol.*, 27:6, 473-503.
- FLORÊNCIO, L., FIELD, J.A., E LETTINGA, G. (1997). Methanol degradation in anaerobic bioreactors. In *Proc. 8th International Conf. On Anaerobic Digestion*, Sendai, Japão, vol.3, 35-38.
- GLENN, A. R. (1976). Production of extra-celular proteins by bacteria, *Ann Rev. Microbiol.*, 30, 41-62.
- GONÇALVES, I.M.C. (1988). Tratamento anaeróbio de efluentes líquidos. Trabalho de sistese com vista a apresentação de provas de capacidade científica. Universidade da Beira Interior, Departamento de Química, Covilhã.
- GONÇALVES HELDER, JOYCE ANTÓNIO E SILVA LUÍS (2002). *Forum Energias Renováveis em Portugal, Uma contribuição para os objectivos de Política Energética e Ambiental*.
- GRADY, JR., C. P. L., LIM, H. C. E LIM (1980). *Biological Waste Treatment*, Marcel Dekker Inc., New York.

- GRECO, R.L., COTO, J.M., DENTEL, S.K., AND GOSSET, J.M. (1983) Aluminum-Organic Influencing Anaerobic Digestion of Coagulated Substrates in Technical Rep. -Environmental Engineering Department, Cornell University, Ithaca, New York.
- GUJER E ZEHNDER, A.J.B. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion, Wat. Sci. Technol., 15, 127-167.
- GUNASEELAN VN. (1997). Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review. Biomass and bioenergy, 13: 1/2 83-114.
- HALL, E.R. (1982). Biomass retention and mixing characteristics in fixed-film and suspended grow anaerobic reactors. In: Proc. LAWPR Specialized Seminar on Anaerobic Treatment, Copenhagen, Denmark, 371-396.
- HANAKI, K., MATSUO, T. E NAGASE, M.(1981) Mechanisms of inhibition caused by long chain fatty acids in anaerobic digestion process. Biotechnol. Bioeng.
- HENZE, M. E HARREMÔES, P. (1983). Anaerobic Treatment of wastewater in fixed film reactors – a literature review. Wat. Sci. Technol., 15, 1-101.
- HICKEY, R.F., VANDERWIELEN, J. E SWITZENBAUM, M.S. (1989). The effect of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide levels during batch anaerobic sludge digestion. Wat.Res., 23, 207-218.
- <http://www.ine.pt>.
- <http://www.igm.pt>.
- <http://www.dge.pt>.
- <http://www.edp.pt>.
- <http://www.iambiente.pt> .
- <http://www.inresíduos.pt>.
- <http://www.diramb.gov.pt.pt>.
- INE (2001). Estatísticas do Ambiente.
- INR (1997). Plano Estratégico dos Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU).
- INR (1999). Plano Estratégico Sectorial de Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos.
- INR (2000). Plano de Acção para os Resíduos Sólidos Urbanos 2000-2006, Lisbon.
- INR (2001). Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais, Lisbon, 2001.
- INR (2003). Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente, estratégia nacional para a redução de resíduos urbanos biodegradáveis (RUB) destinados aos aterros.
- IZA, J., COLLERAN, E., PARIS, J. M., WU, W.-M. (1991). International workshop on anaerobic treatment technology for municipal and industrial wastewaters: summary paper. Wat. Sci. Tech, 24:8, 1-16.
- JERIS, J., E MCCARTY, P.L. (1965). The biochemistry of methane fermentation using C14 tracers. J. Wat Pollut. Control Fed., 37:2, 143-148.
- KAYHANIAN, M. AND RICH, D. (1995). Pilot-scale high solids thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste na emphasis on nutrient requirements. Biomass and Bioenergy 8(6), 433-444.
- KAYHANIAN, M. AND RICH, D. (1996). Sludge management using the biodegradable organic fraction of municipal solid waste as a primary substrate. Water Environment Research 68 (2), 240-252.
- KROEKER, E.J., SCHULTE, D.D., SPARLING, A.B. E LAPP, H.M. (1979). Anaerobic treatement process stability. J. Water Pollut. Control Fed., 37:1, 97-116.
- KUGELMAN E MCCARTY (1965). Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. J. Water Pollut. Control Fed., 37 (1), 97.
-

- LAWRENCE, A.A. (1971). Application of process kinetics to design of anaerobic processes. *Adv. Chem. Ser.*, 105, 163-189.
- LEMA, J.M. E MENDEZ, R.J. (1988). Diseño y operation de digestores anaerobicos basados en conceptos cineticos. In *Actas del 4º Seminario D.A.A.R., F. Fdz. Polanco, P.A. Garcia, S. Hernando (eds), Univ. Valladolid*, 21-39.
- LETTINGA, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment. *Antonie van Leewenhoek*, 67, 3-28.
- MADALENA ALVES E ROSÁRIO OLIVEIRA (2003). A importância da digestão anaeróbia na gestão integrada de resíduos, Braga.
- MAH, R.A. E SUSSMAN, C. (1968). Microbiology of anaerobic sludge fermentation. 1. Enumeration of the non-methanogenic anaerobic bacteria. *Applied Microbiol.* 16, 358.
- MATA-ALVAREZ (2003). Anaerobic Digestion of organic fraction of Municipal Solid Wastes: a perspective. In: *Biomethanization of organic fraction of Municipal Solid Wastes*, (Mata-Alvarez, Ed.), IWA publishing, p 91-109.
- MATA-ALVAREZ (2003a). Biomethanization of the organic fraction of Municipal Solid Wastes, IWA publishing, p 181-199.
- MATHRANI, I.M., JOHANSEN, K., AND AHRING, B.K. (1994). Experiences with thermophilic anaerobic digestion of manure, organic industrial and household waste at the large scale biogas in Vegger, Denmark. In *Proceedings of the 7th International Symposium on Anaerobic Digestion*, Cape Town, South Africa, January 23-27 (ed. IAWQ Specialist Group on Anaerobic Digestion, IAWQ Southern African National Committee, Anaerobic Processes Division of the Water Institute of Southern Africa), pp365-374. RSA Litho Ltd., Howard Place, South Africa.
- MATOS, JORGE (2002). Energia, Aproveitamento energético de Resíduos, XI Congresso Ibérico e VI Iberoamericano de Energia Solar, Vilamoura 2002.
- MCCARTY, P.L. (1964). Anaerobic waste treatment fundamentals. Part 3. *Public Works*, 91-94.
- MOSEY E FERNANDES (1984). Mathematical modelling of methanogenesis in sewage sludge digestion. In: *Microbiological Methods for Environmental Biotechnology*, J.M. Graincher, J.M. Lynch (Eds.), Academic Press, New York, 159-168.
- MOUNTFORD, D.O. E ASHER, R.A. (1979). Effect of inorganic sulfide on the growth and metabolism of *Methanosarcina barkeri* strain DM. *Appl. Environ. Microbiol.*, 37, 670-675.
- NEVES, L., OLIVEIRA, R., ALVES, M.M., (2004). Anaerobic Digestion of solid waste from the instant coffee industry (in preparation).
- NEVES, L., OLIVEIRA, R., ALVES, M.M., (2004). Influence of inoculum activity on the biomethanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios data. *Process Biochemistry* (in press).
- NOZEVNICHOVA, A.N., HOLLIGER, C., AMMANN, A. E ZEHNDER, A.J.B. (1997). Methanogenesis in sediments from deep lakes at different temperatures (2-70°C). *Wat. Sci. Technol.*, 36:6-7, 57-64.
- OREMLAND, R.S. (1988). Biogeochemistry of methanogenic bacteria. In: *Biology of Anaerobic Microorganisms*, Alexander J.B. Zehnder (Ed.) John Wiley & Sons, New York, 641-705.
- O'ROURKE, J.P. (1968) Kinetics of Anaerobic Waste Treatment at Reduced Temperatures, Ph. D. Thesis, Stanford University.
- PARKIN, G.F.; OWEN, W.F., (1986). Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges, *J. Environ. Eng. Div. ASCE*.
- PÁSSARO D. A. (2002). Report: waste management in Portugal between 1996 and 2002.
- PÁSSARO D. A. (2003). Entrevista: Gestão de resíduos: um longo caminho ainda a percorrer, *Revista Água & Ambiente*, edição n.º 34.
- PORTARIA N.º 15/96, de 23 de Janeiro de 1996.

PORTARIA N.º 335/97, de 16 de Maio de 1997.

PORTARIA N.º 818/97, de 5 de Setembro de 1997.

PROPOSTA DE REGULAMENTO COM (99) 31 final, de 29 de Março de 1999.

REGULAMENTO COMUNITÁRIO N.º 259/93 de 1 de Fevereiro de 1993.

RINTALA, J.A. AND JÄRVINSEN, K.T. (1996). Full-scale mesophilic anaerobic co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge: methane production characteristics. *Waste Management and Research* 14(2), 163-170.

RINZEMA, A. (1988) Anaerobic treatment of wastewater with high concentration of lipids or sulfate. Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

RUSO, MÁRIO AUGUSTO TAVARES (2003). Tratamento de Resíduos Sólidos, Universidade de Coimbra.

SÁ, ELIANA (2003). Alternativas para o tratamento do resíduo resultante da produção de café solúvel e sucedâneos.

SALKINOJA-SALONEN, M.S., NYNS, E.J., SUTTON, P.N., VAN DEN BERG, L. E WHEATLEY, A.D. (1983) Starting-up of anaerobic fixed-film reactors. *Wat. Sci. Technol.*, 15, 305-308.

SARDA, L., DESNUELLE, P. (1958) Action de la Lipase Pancreatic sur les Esters en Emulsion, in *Biochim. Biophys. Acta*, 30, 513-521.

SAYED, S.K.I (1987) Anaerobic Treatment of Slaughterhouse Wastewater using the UASB Process, Ph. D. Thesis, Agricultural University, Wageningen.

SANDERS, W. T. M. (2001). Anaerobic hidrólisis during digestion of complex substates, tese de doutoramento, Universidade Wageningen.

SCHINK, B. THAUER, R.K. (1988) Energetics of syntrophic methane formation and the influence of aggregation. In: *Proc. Granular Anaerobic Sludge: Microbiology and Technology (GASMAT) Workshop*, G. Lettinga, A.J.B. Zehnder, J.T.C. Grotenhuis, L.W. Hulshoff Pol (Eds.), Puduc Wageningen, Wageningen, 5-17.

SINGH, R. JAIN, M.K., TAURO, P. (1982). Rate of anaerobic digestion of cattle waste. *Agric. Wastes* 4, 267.

SOTO, M., MÉNDEZ, R. E LEMA, J.M. (1992). Diseño y operacion de digestores anaerobios. II. Operacion y control. *Ingeniería Química* (no prelo).

SPEECE, R.E. (1983). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 9, 416-427.

SPEECE, R.E. E MACCARTY, P.L. (1964). Nutrient requirements and biological solids accumulation in Anaerobic digestion. *Adv. Wat. Pollut. Res.*, 2, 305-322.

STRYER, L. (1988) *Biochemistry*, third edition, W.H. Freeman and Company, New York.

STRYER, L. (1998). *Biochemistry*, Third Edition, W.H. Freeman ando company, New York.

TAKASHIMA, M. E SPEECE, R.E. (1989). Mineral requirements for methane fermentation. *Crit. Rev. Env. Control*, 19:5, 465-479.

TAKASHIMA, M. E SPEECE, R.E. (1989). Mineral requirements for high-rate methane fermentation of acetate at low SRT. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 61, 1645-1650.

TILCHE, A. E MALASPINA, F. (1998). Biogas prodution en Europe. Paper presented at 10th European Conference Biomass for Energy and Industry, Wurzburg, Germany, 8-11 June.

VEEKEN, A. AND HAMELERS, B. (1999). Effect of temperature on the hydrolysis rate of selected biowaste components. *Bioresource Technol.* 69, 3, 249-255.

VAREL, V.H. E HASHIMOTO, A.G. (1981). Effect of dietary monesin or chlortetracycline on methane production from cattle waste. *Wate. Appl. Environ. Microbiol.*, 41, 29-34.

WIEGANT, W. M. (1986). Thermophilic anaerobic wastewater treatment. *Proc. Anaerobic treatment. A grow-up technology*, 15-19 Sep., Amesterdam, The Netherlands, 115-127.

- WOLFE, R.S. (1992). Biochemistry of methanogenesis. In: The Archaeobacteria: Biochemistry and Biotechnology, Biochem. Soc. Symp, nº 58, 41-49.
- WOLIN, M.J. (1974). Metabolic interactions among intestinal microorganisms. *Americ J. Of Clinical Nutricao*, 27, 1320-1334.
- ZEEMAN, G. (1991), Mesophilic and Psychrophilic Digestion of Liquid Manure, Ph. D. Thesis, Wageningen University.
- ZEIKUS, J.G. (1980). Microbial intermediary metabolism in anaerobic digestion. Proc. Second Inter. Symp. on Anaerobic Digestion, 6-11, Sep. Travemünde, Fed. Rep. Ger., 23-35.
- ZEIKUS, J. C. (1981). Microbial intermediary metabolism in anaerobic digestion. Proc. Second Inter.Symp. on Anaerobic Digestion, 6-11, Sep. Travemünde, Fed. Rep. Ger., 23-25.
- ZEHNDER, A.J.B. E STUMM, W. (1988). Geochemistry and biogeochemistry of anaerobic bacteria. In *Biology of Anaerobic Microorganisms*, Alexander J.B. Zehnder (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 1-38.
- ZEHNDER, A.J.B., INGVORSEN, K. E MARTI, T. (1981). Microbiology of methane bacteria. Proc. Second Inter. Symp. On Anaerobic Digestion, 6-11 Sep., Travemünde, F. Rep. Germ., 45-68.
-



FACULDADE DE ENGENHARIA

UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000078221