



INSTITUTO POLITÉCNICO
DE VIANA DO CASTELO

Renata D'arc Coura

ESTUDOS DE BIODEGRADABILIDADE DE EFLUENTES
AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS EM PROCESSOS
DE CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA

Mestrado em Gestão Ambiental e Ordenamento do Território

Trabalho efetuado sob a orientação da
Professora Doutora Ana Cristina Rodrigues

Agosto de 2015

As doutrinas expressas
neste trabalho são da
exclusiva
responsabilidade do
autor.

Aos meus pais com todo amor e gratidão.

ÍNDICE

1. Enquadramento e Objetivos	1
2. Introdução	2
3. Valorização energética do biogás: Quadro legal e político	4
4. Digestão anaeróbia	8
4.1 Microbiologia e fases do processo de digestão anaeróbia	8
4.2 Biogas	10
4.2.1 Fatores que afetam o processo de degradação anaeróbia	10
4.2.1.1 Temperatura	11
4.2.1.2 Carga orgânica	11
4.2.2.3 Tempo de retenção hidráulico	13
4.2.2.4 Ácidos gordos voláteis e pH	14
4.2.1.5 Nutrientes	15
4.2.1.6 Compostos tóxicos e inibidores	16
5. Tipos de reatores	22
6. Co-digestão anaeróbia	24
6.1 Substratos	25
6.1.1 Características do substrato	27
6.1.1.1 Chorume bovino	28
6.1.1.2 Lamas de ETAR	29
6.1.1.3 Efluentes vinícolas	30
7. Pré-tratamentos	30
7.1 Pré-tratamentos térmicos	34
7.2 Pré-tratamentos mecânicos	35
7.3 Pré-tratamentos químicos	36
7.4 Pré-tratamentos biológicos	37
8. Materiais e Métodos	39
8.1 Parâmetros operacionais e instalação experimental	39
8.2 Parâmetros analíticos	40
8.2.1 Carência química de oxigênio	40
8.2.2 Sólidos totais e sólidos suspensos totais	41
8.2.3 Sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis	43
8.2.4 Azoto Kjeldhal	44

8.2.5 Produção teórica de biogás	45
9. Resultados experimentais	46
9.1 Caracterização dos substratos e das misturas testadas	46
9.2 Sólidos	46
9.3 Carência Química de Oxigênio e Azoto	49
9.4 Análise Estatística	53
9.5 Produção teórica de biogás	54
10. Conclusões	55
11. Referências bibliográficas	57

RESUMO

Perante as crescentes preocupações com o aumento da procura energética e as alterações climáticas, aliadas à grande quantidade de resíduos orgânicos gerados por atividades antropogénicas, que ainda carecem de tratamento adequado devido ao seu impacto no meio ambiente, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias limpas para tratamento de resíduos tendo em vista a sua valorização energética. Neste contexto, a digestão anaeróbia para a produção de biogás mostra-se como uma alternativa vantajosa para o tratamento de resíduos e efluentes agropecuários e agroindustriais.

O objetivo deste estudo consiste em contribuir para o desenvolvimento e otimização de uma solução integrada para tratamento de águas residuais e resíduos agrícolas e agroindustriais com vistas a valorização energética. Assim, a codigestão anaeróbia de diferentes substratos, chorume de bovinos, efluentes vinícolas e lamas de estação de tratamento de águas residuais foi investigada.

Este estudo permitiu concluir que a co-digestão anaeróbia de resíduos e efluentes agro-pecuários e agroindustriais, com vistas a valorização energética, afigura-se como uma tecnologia viável visto que os resultados demonstraram a melhoria do processo em termos de: i) equilíbrio entre carbono e azoto; ii) da CQOt removida; iii) da produção teórica de biogás e iv) das taxas de biodegradabilidade da matéria orgânica. Em suma, pretende-se, com os resultados obtidos no presente estudo, contribuir para aumentar o conhecimento técnico e científico no domínio da (co)digestão anaeróbia de resíduos e efluentes agropecuários e agroindustriais que, pela sua complexidade e potencial impacto ambiental, carecem de maior controlo, tendo em vista o desenvolvimento de uma solução integrada que possa responder, por um lado, à valorização deste tipo de resíduos e, por outro lado, ao quadro legal e às políticas de ordenamento do território.

Palavras-Chave: Co-digestão anaeróbia, resíduos e efluentes agropecuários e agroindustriais, biogás

ABSTRACT

In addition to the growing concern with increasing energy demand and climate change, combined with the large amount of organic waste generated by anthropogenic activities, which still lack proper treatment due to their impact on the environment, it becomes necessary to develop clean technologies for treating waste with a view to energy recovery. In this context, anaerobic digestion for biogas production proves to be an advantageous alternative for the treatment of agricultural and agro-industrial wastes and wastewater.

The aim of this study is to contribute to the development and optimization of an integrated solution for wastewater treatment and agricultural and agro-industrial waste with a view to energy recovery. Thus, the anaerobic codigestion of different substrates, cattle manure, sewage wineries and municipal sewage sludge was investigated.

This study found that anaerobic co-digestion of agricultural and agroindustrial wastes and wastewater, for the purposes of the energy recovery, it appears as a viable technology since the results demonstrated the efficiency of the process in terms of: i) balance carbon and nitrogen; ii) the removed CQOt; iii) the theoretical production of biogas i) the organic matter degradation rates. In short, it is intended, with the results obtained in this study contribute to increasing the scientific and technical knowledge in the field of (co) anaerobic digestion of agricultural and agro-industrial wastes and wastewater, that due to the complexity and potential environmental impact, lack greater control, with a view to developing an integrated solution that can respond, on the one hand, the appreciation of this type of waste and, on the other hand, the legal framework and regional planning policies.

Keywords: Anaerobic Co-digestion, agricultural and agroindustrial wastes and wastewater, biogas

AGRADECIMENTOS

Aos professores do Mestrado pela disponibilidade demonstrada ao longo do curso.

À Professora Doutora Ana Cristina Rodrigues por todos os conselhos e orientação, pela acessibilidade, apoio e pela partilha de conhecimentos sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

À Professora Doutora Ana Ferraz pelos esclarecimentos, pela disponibilidade em ajudar sempre que necessário e por todo suporte dado no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Doutor Miguel Brito por estar sempre, sempre presente, acessível e por ser tão solícito em todos os momentos.

À Professora Doutora Isabel Afonso pelos esclarecimentos prestados.

Aos meus irmãos que, mesmo distantes, apoiam, torcem e vibram a cada conquista.

À D. Elizabete Gomes e Sr. José Gomes pelos encontros e momentos de descontração e por me fazerem sentir parte da família.

Ao meu companheiro Frederico Gomes pelo carinho, pelo apoio incondicional, pelas piadas que tornaram esta jornada mais leve e pela paciência durante todo este processo.

À Mia, Pinta e Nina pelo companheirismo e carinho.

Agradeço também aos meus pais pelo apoio absoluto, pelos conselhos nos momentos mais turbulentos, pelas palavras de encorajamento, por suportarem tão bem a saudade e pelas orações.

À todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, Muito Obrigada!

“Um passo à frente e você não está mais no mesmo lugar”

(Chico Science)

LISTA DE ABREVIATURAS

ASBR – *anaerobic sequencing bath reator*

BDA – Taxa de biodegradabilidade

CB – Chorume de Bovinos

CE – Comunidade Européia

CG – Chorume de galinha

CoDA – Co-digestão anaeróbia

CQO – Carência Química de Oxigénio

CQOs – Carência química de oxigénio solúvel

CQOt – Carência química de oxigénio total

CS – Chorume de suínos

DA – Digestão Anaeróbia

DL – Decreto-Lei

ECO.AP – Programa de Eficiência Energética na Administração Pública

ENE – Estratégia Nacional para Energia

ESAPL – Escola Superior Agrária de Ponte de Lima

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

EU – União Européia

EV – Efluentes Vinícolas

FD – Fator de diluição

FOG – Óleos e gorduras

GEE – Gases com Efeito Estufa

HS – Alto Teor de Sólidos

IN – Inóculo

IPVC – Instituto Politécnico de Viana do Castelo

LE – Lamas de ETAR

LS – Baixo Teor de Sólidos

MGAOT – Mestrado em Gestão Ambiental e Ordenamento do Território

MS – Médio Teor de Sólidos

MSHS – Sistemas de fases múltiplas com alta carga de sólidos

MSLS – Sistemas de fases múltiplas de baixa carga de sólidos

OFMSW – Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Municipais
OLR – Carga Orgânica Aplicada
PNAC – Programa Nacional para as Alterações Climáticas
PNAEE – Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética
PNAEE – Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis
RAC – Reator com alimentação contínua
RCM – Resolução do Conselho de Ministros
REAP – Regime de Exercício das Atividades Pecuárias
Rpm – rotações por minuto
SSHS – Sistema de fase única de alta carga de sólidos
SSLS – Sistema de fase única de baixa carga de sólidos
SST – Sólidos suspensos totais
SSV – Sólidos Suspensos Voláteis
ST – Sólidos Totais
SV – Sólidos Voláteis
SVT – Sólidos Voláteis Totais
TKN – Azoto Kjeldahl
TPDA – Digestão Anaeróbia com Temperatura Faseada
TRH – Tempo de Retenção Hidráulico
TRS – Tempo de Retenção de Sólidos
UASB – *up-flow anaerobic blanket reactor*
VFAs – Ácidos Gordos Voláteis

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Instrumentos legais e políticos nacionais	5
Tabela 4.1 - Razão C/N de alguns substratos orgânicos	16
Tabela 4.2 - Influência das concentrações de alguns elementos no processo de DA	17
Tabela 4.3 - Concentrações de azoto consideradas inibitórias do processo de DA, segundo fontes distintas	19
Tabela 4.4 - Inibição por azoto amoniacal durante a DA de substratos orgânicos (resíduos animais em particular)	20
Tabela 5.1 - Comparação das diferentes configurações de reatores	23
Tabela 6.1 - Co-digestão de diferentes substratos	23
Tabela 6.2 - Características e parâmetros de operação de digestores anaeróbios com substratos agrícolas	27
Tabela 6.3 - Características do chorume de bovino	29
Tabela 6.4 - Características das lamas de ETAR	29
Tabela 6.5 - Características dos efluentes vinícolas	30
Tabela 7.1 - Efeito de diferentes pre-tratamentos nos substratos lamas de ETAR.	33
Tabela 7.2 - Efeito de diferentes pre-tratamentos no substrato chorume	33
Tabela 7.3 - Resultados do pré-tratamento térmico segundo diferentes autores	35
Tabela 7.4 - Resultados do pré-tratamento por sonicação segundo diversos autores	36
Tabela 7.5 - Resultados da aplicação de pré-tratamentos químicos, segundo fontes distintas	37
Tabela 7.6 - Resultados dos pré-tratamentos biológicos, segundo autores distintos	38
Tabela 8.1 - Volume de amostra e reagentes para determinação da CQO_t e CQO_{sol}	41
Tabela 9.1 – Caracterização do inóculo, dos substratos utilizados e das misturas testadas	46
Tabela 9.2 – Eficiências de remoção de sólidos das misturas testadas	47
Tabela 9.3 – Eficiência de remoção CQO_t , razão CQO_t/TKN , razão CQO_s/CQO_t	50

Tabela 9.4 – Carga Orgânica Volumétrica Aplicada para as diferentes misturas testadas	52
Tabela 9.5 – Média das taxas máximas de biodegradabilidade máxima das misturas testadas	53
Tabela 9.6 – Produção teórica de metano para as diferentes misturas testadas	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Avaliação global de produção de biogás a partir dos resíduos mais relevantes	3
Figura 4.1 Representação esquemática dos principais processos de conversão na digestão anaeróbia	9
Figura 5.1 - (a) Digestor descontínuo seco de fase única (b) digestor descontínuo seco de múltiplas fases e (c) digestores sequenciais com alimentação por leito de lixiviação acoplados a reator UASB	23
Figura 6.1 – Fatores de influência na escolha do(s) substrato(s)	26
Figura 6.2 – Categorização de substratos provenientes de fontes distintas	26
Figura 9.1 - Perfil da concentração de ST para as misturas testadas	48
Figura 9.2 - Perfil da concentração de SVT para as misturas testadas	48
Figura 9.3 - Perfil da concentração de SSV para as misturas testadas	49
Figura 9.4 - Perfil da concentração de matéria orgânica em termos de CQOt para as misturas testadas	51

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 4.1 – Representação da etapa de hidrólise	9
Equação 4.2 – Representação da etapa de acidogénese	10
Equação 4.3 – Representação da etapa de metanogénese acetoclática	10
Equação 4.4 – Representação da etapa de metanogénese hidrogenotrófica	10
Equação 4.5 – Cálculo da Carga orgânica aplicada	12
Equação 4.6 – Representação da capacidade tampão do azoto amoniacal na neutralização dos ácidos gordos voláteis	17
Equação 4.7 – Representação da capacidade tampão do azoto amoniacal na neutralização dos ácidos gordos voláteis	17
Equação 4.8 – Representação da capacidade tampão do azoto amoniacal na neutralização dos ácidos gordos voláteis	17
Equação 8.1 – Cálculo da Carga volumétrica aplicada	40
Equação 8.2 – Caudal	40
Equação 8.3 – Cálculo da concentração de matéria orgânica em termos de carência química de oxigénio	41
Equação 8.4 – Cálculo da concentração de sólidos totais	42
Equação 8.5 – Cálculo da concentração de sólidos voláteis totais	42
Equação 8.6 – Cálculo da concentração de sólidos suspensos totais	43
Equação 8.7 – Cálculo da concentração de sólidos suspensos voláteis	44
Equação 8.8 – Cálculo da concentração de azoto	45
Equação 8.9 – Cálculo da remoção de matéria orgânica em termos de CQO ou SV	46

1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS

O presente trabalho apresenta-se como requisito para obtenção do grau de Mestre, no Mestrado em Gestão Ambiental e Ordenamento do Território (MGAOT) da Escola Superior Agrária (ESAPL) do Instituto Politécnico de Viana do Castelo. (IPVC).

Tendo em conta o contínuo aumento da procura por energia devido à vasta industrialização e crescimento da população, torna-se necessário o estudo de fontes alternativas, uma vez que os depósitos de combustíveis fósseis são recursos não-renováveis, que levam milhões de anos para se formarem. Além disso, as reservas desses combustíveis estão a esgotar-se, já que o consumo está a ser maior que a produção, pelo que, tanto a produção como a utilização de combustíveis fósseis levantam preocupações ambientais. Assim, visando a substituição das atuais matrizes energéticas, o estudo e desenvolvimento de tecnologias limpas para a produção de energia é de extrema importância. Entretanto, algumas tecnologias tornam-se inviáveis em função dos elevados custos de implantação e operação (Moghaddam et al., 2015).

Neste contexto, os processos biológicos, nomeadamente a digestão anaeróbia para produção de biogás, afigura-se como uma vantajosa oportunidade para a produção de energia a partir do biogás formado e, em simultâneo, para a valorização energética de resíduos e efluentes agropecuários e agroindustriais, constituindo-se como uma das formas de atender às necessidades energéticas crescentes.

Entre as principais fontes antropogénicas emissoras de metano, o setor da agricultura, minas de carvão, aterros sanitários e os sistemas de tratamento de águas residuais representam 50% destas emissões (GMI, 2013). Assim, as preocupações com o aquecimento global, associadas ao facto de ser ainda usual encontrar sistemas de tratamento anaeróbio de águas residuais municipais, sobredimensionados, justificam o estudo da viabilidade da codigestão anaeróbia de resíduos agrícolas e lamas de estações de tratamento de águas residuais (ETAR).

O presente trabalho tem como **objetivo geral** contribuir para o desenvolvimento e otimização de uma solução integrada para tratamento de lamas de ETAR e resíduos e efluentes agro-pecuários e agroindustriais, tendo em vista a sua valorização energética. Neste sentido, a codigestão anaeróbia de diferentes misturas dos substratos chorume de bovinos (CB), efluentes vinícolas (EV) e lamas de ETAR (LE) foi investigada.

Para alcançar este objetivo geral, foram definidos os seguintes **objetivos específicos**: i) caracterização dos substratos e obtenção de indicadores de cargas poluentes; ii) determinação da produção teórica de biogás e das taxas de biodegradabilidade nos ensaios de codigestão das diferentes misturas de substratos; iii) análise estatística dos resultados para avaliar a significância das diferenças entre os valores médios calculados.

2. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o uso de combustíveis fósseis tem aumentado drasticamente a emissão de gases com efeito estufa (GEE), tidos como uma grande ameaça às condições climáticas mundiais. O uso de fontes de energia renováveis em substituição aos combustíveis fósseis pode reduzir o impacto ambiental associado a estas emissões.

O uso da energia proveniente do biogás ou biometano oferece vantagens comparativamente ao uso de energia solar e eólica que são, por sua vez dependentes de flutuações climáticas. Os substratos utilizados na biometanização podem ser armazenados e a energia pode ser produzida em função das necessidades, de forma a contribuir para equilibrar a geração de energia flutuante proveniente de fontes solares e eólicas.

A grande quantidade de resíduos orgânicos gerados por atividades antropogênicas contribuem para a emissão de GEE para o ambiente. Assim, é imperativo reduzir os efeitos prejudiciais inerentes aos resíduos orgânicos através da utilização dos mesmos como substratos na produção de biogás. (Divya et al., 2015)

Chaiprasert (2011) afirma que a avaliação da produção de biogás de diversos resíduos orgânicos mostra que o potencial do chorume animal é superior ao de outros resíduos industriais e resíduos sólidos municipais, como retratado na Figura 2.1.

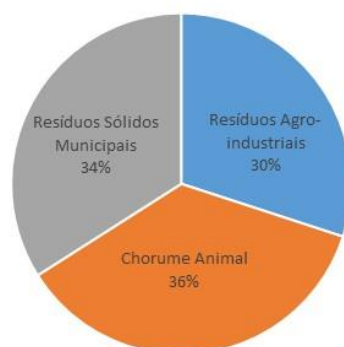


Figura 2.1 – Avaliação global de produção de biogás a partir dos resíduos mais relevantes. Adaptado de Chaiprasert (2011)

O chorume de bovino como substrato principal, tem sido principalmente aplicado em estudos de co-digestão anaeróbia com o co-substrato chorume suíno, seguido de chorume de caprinos e equinos e, por fim, chorume de aves domésticas (Wang et al., 2011; Boske et al., 2014; Wei, et al., 2014; Martí-Herrero, et al., 2015). Segundo Mata-Alvarez et al. (2014), entre outros cossustratos comumente aplicados estão os resíduos agroindustriais (47%), seguidos da fração orgânica dos resíduos sólidos municipais (OFMSW) (12%), glicerol bruto (9%) e resíduos de lagar de azeite (4%).

Os digestores anaeróbios das estações de tratamento de águas residuais municipais geralmente operam a temperaturas mesofílicas (Silvestre et al., 2015) e a co-digestão das suas lamas com resíduos orgânicos tem se mostrado uma estratégia atrativa para a otimização da produção de biogás (Razaviarani et al., 2013; Jensen et al., 2014)

Os cossustratos comumente utilizados na co-digestão de LE são a fração orgânica dos resíduos sólidos municipais, óleos e gorduras (FOG) e resíduos agroindustriais (Kim et al., 2011; Noutsopoulos et al., 2013; Razaviarani et al., 2013; Pitk et al. 2013).

Em virtude da reduzida investigação acerca da co-digestão de CB e LE, optou-se por, através da monitorização de diferentes reatores, avaliar o efeito da mistura de diferentes tipos de substratos (CB+LE / CB+EV+LE / CB+EV) na taxa de degradação da matéria orgânica e, conseqüentemente, na produção de biogás.

3. VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DO BIOGÁS : QUADRO LEGAL E POLÍTICO

A crescente concentração de explorações pecuárias intensivas é responsável pela produção de grandes volumes de efluentes pecuários que representam riscos significativos. Neste contexto foi aprovado o Decreto-lei nº 214/2008, revogado pelo Decreto-Lei nº 81/2013, que criou o Regime de Exercício das Atividades Pecuárias (REAP), que estabelece as regras para a regularização e o desenvolvimento económico do setor, e estabelecendo princípios para assegurar a proteção da hígio-sanidade e do bem-estar animal, a saúde pública, a segurança de pessoas e bens, a qualidade do ambiente e o ordenamento do território, num quadro de sustentabilidade e de responsabilidade social dos produtores, pelas atividades pecuárias que desenvolvem.

Visando uma atuação integrada relativamente a gestão dos diferentes efluentes pecuários, no desenvolvimento da regulamentação das actividades pecuárias, previstas no REAP , foi aprovada a Portaria n.º 631/2009 de 9 de Junho, criando um quadro de licenciamento para encaminhamento destes efluentes, no qual se dá prioridade à valorização agrícola, na perspetiva de devolver ao solo os componentes minerais e a matéria orgânica necessários ao desenvolvimento vegetal, promovendo, ainda, a redução da necessidade de adubações minerais e minimizando os impactes negativos desses efluentes sobre o ambiente.

As mudanças climáticas atribuídas, em grande parte, às emissões de GEE têm sido foco de diversas pesquisas ao longo dos últimos anos. Tais pesquisas foram iniciadas com o Protocolo de Quioto com o objetivo de reduzir as emissões de GEE no período 2008-2012. Assim, para o cumprimento do acordo assinado com o Protocolo de Quioto foram criados diversos instrumentos legais, representados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Instrumentos legais e políticos nacionais.

Designação	Nomenclatura	Sumário
Regime do exercício da atividade pecuária (REAP)	Decreto-Lei n.º 214/2008 de 10 de Novembro	Estabelece regime a aplicar às actividades de gestão, por valorização ou eliminação, dos efluentes pecuários, anexas a explorações pecuárias ou autónomas, isto é, às unidades intermédias, aos entrepostos de fertilizantes orgânicos e às unidades de compostagem, de produção de biogás.
REAP	Decreto-Lei n.º 81/2013 de 14 de junho	Revoga o DL n.º 214/2008 atendendo às necessidades de simplificação e de agilização do processo de autorização das actividades pecuárias e de harmonização dos critérios de aplicação do REAP.
-	Portaria n.º 631/2009 de 9 de Junho	Estabelece as normas regulamentares a que obedece a gestão dos efluentes das actividades pecuárias e as normas técnicas a observar no âmbito do licenciamento das actividades de valorização agrícola ou de transformação dos efluentes pecuários, tendo em vista promover as condições adequadas de produção, recolha, armazenamento, transporte, valorização, transformação, tratamento e destino final.
Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC 2020)	Resolução do Conselho de Ministros n.º 93/2010 de 26 de Novembro	Aprova o Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC 2020) que visa garantir o cumprimento das metas nacionais em matéria de alterações climáticas para o período 2013-2020 para os sectores não abrangidos pelo Comércio Europeu de Licenças de Emissão, em articulação com o Roteiro Nacional de Baixo Carbono.
Estratégia Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas	Resolução do Conselho de Ministros n.º 24/2010	Aprova a Estratégia Nacional de Adaptação às Alterações Climáticas, cria o painel científico, os grupos de coordenação e de trabalho sectoriais da Estratégia e alarga a composição da Comissão para as Alterações Climáticas a um representante do Ministério da Defesa Nacional e a um representante do Ministério da Saúde.
Estratégia Nacional para Energia 2020 (ENE 2020)	Resolução do Conselho de Ministros n.º 20/2010	Aprova a Estratégia Nacional para a Energia 2020 que define uma agenda para a competitividade, o crescimento e a independência energética e financeira do País através da aposta nas energias renováveis e da promoção integrada da eficiência energética

Fundo de Eficiência Energética	Decreto Lei 50/2010	Cria o Fundo de Eficiência Energética previsto no Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética.
Programa de Eficiência Energética na Administração Pública (ECO.AP)	Resolução do Conselho de Ministros nº 2/2011, de 12 de Janeiro	Lança o Programa ECO.AP que visa criar condições para o desenvolvimento de uma política de eficiência energética na Administração Pública de forma a alcançar um aumento da eficiência energética de 20 % até 2020.
Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética (PNAEE 2016) e Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis (PNAER 2020)	Resolução do Conselho de Ministros nº 20/2013	Define o Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética (PNAEE 2016) e o Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis (PNAER 2020) que são instrumentos de planeamento energético que estabelecem o modo de alcançar as metas e os compromissos internacionais assumidos por Portugal em matéria de eficiência energética e de utilização de energia proveniente de fontes renováveis.

O Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética 2015 (PNAEE) foi um plano de ação agregador de um conjunto de programas e medidas de eficiência energética, num horizonte temporal que se estendeu até o ano corrente (RCM nº80/2008). Com a revisão e aprovação do PNAEE 2016 pretende-se prosseguir o objetivo de assegurar a continuidade das medidas para garantir o desenvolvimento de um modelo energético racionalmente económico.

O primeiro Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis (PNAER) foi apresentado em 2010 e Portugal assumiu o compromisso de atingir os objetivos estabelecidos na Diretiva 28/2009/CE, nomeadamente a meta global de 31% de incorporação de energia proveniente de fontes de energia renováveis, no consumo de energia final e 10% de energias renováveis nos transportes. O PNAER foi revisto em 2013 e foi mantido o mesmo nível de ambição no cumprimento das metas da UE.

A revisão integrada do PNAEE 2016 e do PNAER 2020 permite projetar novas ações e metas integrando as preocupações acerca do cumprimento dos objetivos nacionais e europeus, aumentando a competitividade nacional.

De acordo com a RCM nº20/2013, no quadro das metas europeias “20-20-20”, que visam alcançar, até 2020: (i) 20% de redução das emissões de gases com efeito de estufa relativamente aos níveis de 1990, (ii) 20% de quota de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto e (iii) 20% de redução do consumo de energia primária relativamente à projeção do consumo para 2020 mediante um aumento da eficiência energética, foi estabelecido para Portugal, para o horizonte de 2020, um objetivo geral de redução no consumo de energia primária de 25% e um objetivo específico para a Administração Pública de redução de 30%.

Foi publicada a Resolução de Conselho de Ministros n.º 29/2010, que define a Estratégia Nacional para a Energia 2020 (ENE 2020). A ENE assenta sobre cinco eixos principais:

- Eixo 1 – Agenda para a competitividade, o crescimento e a independência energética e financeira: com o objetivo de reduzir a dependência energética do País face ao exterior de 83% em 2008 para 74% em 2020, contribuindo para a progressiva independência do País face aos combustíveis fósseis;
- Eixo 2 – Aposta nas energias renováveis: com o objetivo de combater as alterações climáticas e cumprir o compromisso de atingir, em 2020: i) 31% do consumo de energia final proveniente de fontes renováveis; ii) 60% da

eletricidade produzida com origem em fontes renováveis; iii) redução de 20% do consumo de energia final.

- Eixo 3 – Promoção da eficiência energética: com o objetivo de reduzir em 25% a importação energética com a energia produzida a partir de fontes endógenas.
- Eixo 4 – Garantia da segurança de abastecimento de energia: com o objetivo de garantir a segurança no abastecimento de energia através da diversificação das matrizes energéticas, criar riqueza e consolidar o uso das energias renováveis em Portugal.
- Eixo 5 – Sustentabilidade da estratégia energética: com o objetivo de assegurar a sustentabilidade económica e ambiental, promovendo a redução das emissões e criando condições para o cumprimento das metas assumidas.

4. DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia (DA) é um processo biológico, realizado na ausência de oxigénio (Mata-Alvarez et al., 2014) em que determinados microrganismos degradam substratos orgânicos complexos, convertendo-os em compostos mais simples como metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) (Tasneem et al., 2012). Este processo tem sido muito utilizado para o tratamento de resíduos agrícolas (Da Ros et al., 2014; Sawatdeenarunat et al., 2015), resíduos da pecuária leiteira (Nordell et al., 2015), resíduos municipais (Silvestre et al., 2015), lamas domésticas (Borowski et al., 2014) e resíduos alimentares (Zhang et al., 2014; Grimberg et al., 2015). Para além de reduzir o volume destes resíduos, proporciona, simultaneamente, a produção de biogás como uma fonte alternativa de energia.

Em comparação com outras tecnologias de tratamento, como a incineração e a pirólise, a DA apresenta a vantagem de ser um processo natural de tratamento que necessita de uma menor carga energética, provoca reduzidos danos ambientais e estabiliza os resíduos, gerando assim um potencial fertilizante para a agricultura (o digerido).

4.1 Microbiologia e fases do processo de digestão anaeróbia

No processo de DA, a conversão da matéria orgânica em metano e dióxido de carbono através de processos microbianos pode ocorrer sob condições psicrófilas (< 20°C),

mesofílicas (25-40°C) ou termofílicas (50-65°C), sendo a biodegradação sob condições mesofílicas a mais comum (Chen, et al. 2014).

A DA pode ser dividida em quatro principais etapas microbianas: hidrólise, acidogénese (fermentação), acetogénese e metanogénese (Kondusamy e Kalamdhad, 2014; Smith e Almquist, 2014). Microrganismos distintos estão envolvidos em cada etapa do processo e, sob condições anaeróbias, são capazes de coexistir no mesmo sistema. Tais etapas estão ilustradas esquematicamente na Figura 4.1.

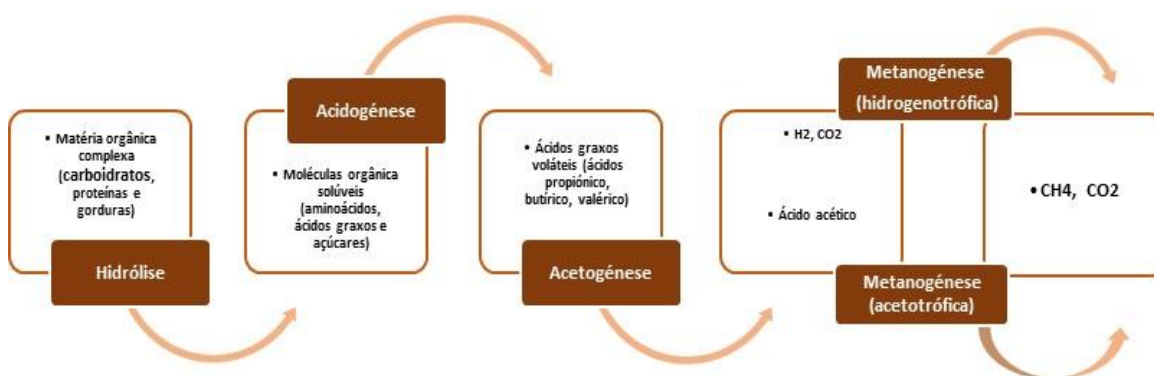
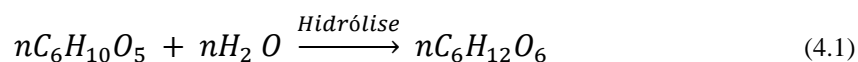


Figura 4.1 – Representação esquemática dos principais processos de conversão na digestão anaeróbia. Adaptado de Abbasi et al.(2012)

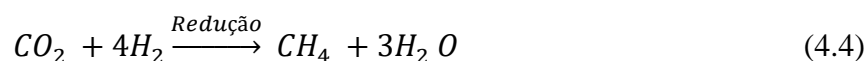
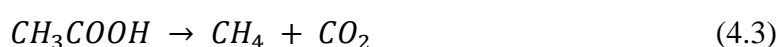
A primeira etapa, denominada hidrólise, é aquela em que o consórcio bacteriano converte macromoléculas de proteínas, gorduras e polímeros de hidratos de carbono como a celulose e o amido em monómeros solúveis em água como aminoácidos, ácidos gordos de cadeia longa e açúcares. Esta etapa está representada na equação (4.1) e, segundo Kondusamy e Kalamdhad (2014) é um processo relativamente lento, catalizado por exoenzimas microbianas conhecidas como hidrolases.



É na segunda etapa, denominada fermentação ou acidogénese, traduzida pela equação (4.2), que as bactérias acidogénicas fermentativas degradam e convertem os monómeros resultantes da primeira etapa em ácidos gordos voláteis de baixo peso molecular, principalmente nos ácidos propiônico, butírico, valérico e lático além de álcoois, aldeídos e gases como CO₂, H₂ e NH₃.



No terceiro estágio, designado de acetogênese, os produtos da acidogênese são convertidos em ácido acético, hidrogénio e CO₂ pelas bactérias acetogénicas. Na etapa final do processo de DA, denominada metanogênese e representada pelas equações 4.3 e 4.4, o acetato, o hidrogénio e o dióxido de carbono são convertidos em metano, segundo duas vias diferentes. A geração de metano pode ocorrer pela conversão do ácido acético a metano e dióxido de carbono pelas bactérias metanogénicas acetoclásticas (equação 4.3), ou utilizando o CO₂ como uma fonte de carbono e o hidrogénio como um agente redutor através das bactérias metanogénicas hidrogenotróficas (equação 4.4).



4.2 Biogás

Segundo Brunetti et al. (2015), o biogás é composto principalmente por metano (55% a 70%) e dióxido de carbono (30% a 45%), contendo porém vestígios de sulfureto de hidrogénio (H₂S) (500 a 4000 ppm), NH₃ (100 a 800 ppm), hidrogénio, azoto, oxigénio e vapor de água. A concentração destes compostos varia em função da tipologia de substrato utilizada no processo de digestão anaeróbia.

A eficiência do processo de DA é comumente expressa em termos de produção de metano, ou seja, a produção volumétrica de metano sob condições padrão por unidade de matéria orgânica que, por sua vez, pode ser expressa como sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) ou carência química de oxigénio (CQO) (Carlsson et al., 2012).

Uma maior eficiência do processo de DA, que se traduza numa melhor qualidade do biogás produzido, poderá ser alcançada proporcionando um ambiente ideal para que os microrganismos produzam elevadas quantidades de metano com elevadas taxas de biodegradação, através da adequação dos parâmetros operacionais e analíticos.

4.2.1 Fatores que afetam o processo de degradação anaeróbia

Os processos de degradação anaeróbios podem ser afetados pela combinação de diferentes fatores, tais como a temperatura (Bayr et al., 2012), a carga orgânica, o tempo de retenção hidráulico (TRH), o pH, a composição dos substratos, a eventual presença de compostos inibidores e a alcalinidade (Dareioti e Kornaros, 2014).

4.2.1.1 Temperatura

Os processos anaeróbios são sensíveis às oscilações de temperatura pois afetam o crescimento microbiano e reduzem significativamente a qualidade e a quantidade de biogás produzido (Kondusamy e Kalamdhad, 2014). Divya et al. (2015) reportam que a conversão de ácido acético a metano depende principalmente da temperatura enquanto que a conversão a ácido acético não é afetada por ligeiras alterações na temperatura.

De acordo com Ventura et al. (2014), a temperatura ótima para a DA varia entre 30°C e 40°C. No entanto, condições termofílicas também podem ser aplicadas para aumentar a taxa de degradação de compostos orgânicos, para uma melhor separação líquido-sólido e para estabilização patogénica.

Segundo Riau et al. (2015), embora as condições mesofílicas sejam adotadas com frequência no processo de DA, a eficiência de remoção de matéria orgânica, bem como a produção de metano e a inativação de patogéneos na digestão termofílica, a baixos tempos de retenção hidráulica, são geralmente mais elevados em comparação com a digestão mesofílica.

No processo de DA, a temperatura ainda influencia o TRH. Divya et al. (2015) afirmam que, para sistemas sob condições mesofílicas é necessário um TRH de 10-40 dias enquanto que temperaturas termofílicas requerem um TRH de até 14. Apesar das vantagens da digestão termofílica, o seu uso tem sido limitado devido aos altos custos energéticos, a má qualidade do sobrenadante, a desidratação das lamas e a estabilidade do processo relacionada com a alta concentração de propionato (Riau et al., 2015). Appels et al. (2011) relatam a falha do processo de digestão termofílica quando as taxas de variação de temperatura excedem 1°C/dia e salientam que, para a manutenção da estabilidade da digestão termofílica, as variações térmicas devem ser inferiores a 0.6°C/dia.

Assim, estudos que utilizam a digestão anaeróbia com temperatura faseada (TPAD) têm apresentado resultados positivos. Esta tipologia de DA adota condições termofílicas antes da DA mesofílica e, portanto, proporciona condições ótimas para os dois principais grupos de microorganismos, a saber, metanogénicos mesofílicos e os acidogénicos/hidrolíticos termofílicos (Nathao et al., 2013)

4.2.1.2 Carga orgânica

A carga orgânica aplicada (OLR) é uma medida da quantidade de matéria orgânica que é adicionada a um sistema digestor por unidade de volume e tempo. Neste contexto, a OLR pode ser descrita segundo a equação (4.5). Este parâmetro é geralmente apresentado como a massa de SV, ST ou CQO que entra no digestor por unidade de tempo e volume do reator.

$$OLR \left(\frac{kgSV}{m^3.d} \right) = \frac{\text{caudal diário} \left(\frac{m^3}{d} \right) \times \text{concentração de SV} \left(\frac{kg}{m^3} \right)}{\text{volume útil} (m^3)} \quad (4.5)$$

Com base na concentração de sólidos, um sistema de DA pode ser classificado em três categorias principais: i) baixo teor de sólidos (LS) – quando contém menos que 15% ST; ii) médio teor de sólidos (MS) – quando contém entre 15% - 20% ST; iii) alto teor de sólidos (HS) – quando contém entre 20 % - 40% ST.

Segundo Lindmark et al. (2014), elevadas OLR provocam a destabilização do sistema de digestão resultando na acumulação de ácidos gordos voláteis e, conseqüentemente, na redução da produção de biogás.

Os valores de OLR, reportados por Fernandez et al. (2008), num estudo sob condições mesofílicas, foram de 2.5 – 3.5 kgSV m⁻³d⁻¹ para chorume bovino, de 5.0 - 7.0 kgSV m⁻³d⁻¹ para chorume bovino com co-substratos e 3.0 - 3.5 kgSV m⁻³d⁻¹ para chorume suíno.

A relação entre OLR e agitação foi reportada por Karim et al. (2005), que afirmou que a agitação afeta a digestão de substratos com elevada OLR, mas não apresenta efeito perante baixas concentrações de matéria orgânica. Isso, provavelmente, deve-se ao facto de, elevadas cargas orgânicas aumentarem a viscosidade nos digestores sendo necessário aumentar a intensidade de agitação.

O efeito da carga orgânica em termos de conversão de SV em biogás foi estudado por Quasim e Warren (1984) ao operar um reator perfeitamente agitado contendo chorume de bovino, sob condições mesofílicas e uma OLR de 3.2 kgSV m⁻³d⁻¹, alcançando uma conversão de 52.9% de SV. Robbins et al (1983) alcançou uma conversão de 30% de SV com uma OLR de 2.6 kgSV m⁻³d⁻¹, enquanto Ghaly e Al-Hattab (2011) reportaram a conversão de 40% de SV a uma OLR de 2 kgSV m⁻³d⁻¹.

Li et al. (2015) ao estudar o efeito da OLR na co-digestão mesofílica de palha de arroz e chorume de bovino, conseguiu obter uma co-digestão estável e eficiente com uma produção específica de biogás, em média, de 383.5 L/kgSV e uma taxa volumétrica de

produção de biogás de $2.3 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$ com uma OLR de $6 \text{ kgSV m}^{-3}\text{d}^{-1}$. O mesmo autor observou ainda a formação de espuma a OLR igual ou superior a $8 \text{ kgSV m}^{-3}\text{d}^{-1}$ e reportou fenómenos de inibição pela acumulação de ácidos gordos voláteis, em vez de ião amónia quando a OLR foi de $12 \text{ kgSV m}^{-3}\text{d}^{-1}$.

4.2.1.3 Tempo de retenção hidráulico

O tempo de retenção hidráulico (TRH) é o período em que o substrato e os microrganismos devem permanecer em contacto num digestor, para que o grau de degradação desejado seja alcançado. O tempo de retenção dos sólidos (TRS) refere-se ao período no qual os microrganismos ativos residem no digestor (Abbasi et al., 2012).

Os processos de tratamento biológicos tem como principal parâmetro de controlo a razão entre a quantidade de substrato e a quantidade de microrganismos disponíveis para consumir esta matéria orgânica (F/M). Quanto menor a razão F/M maior será a percentagem de substrato convertido em biogás. Assim, para manter a razão F/M suficientemente baixa para garantir um reduzido TRH é necessário manter o TRS elevado, ou seja, quanto menor o TRH, maior a eficiência do reator, no entanto, alcançar baixos TRH requer elevados TRS. Hashimoto (1989) relata que a produção de metano reduziu drasticamente com razões F/M (com base em sólidos voláteis) inferiores a 0.25, no entanto, a produção de metano aumentou com o decréscimo desta razão até 2, mantendo-se relativamente constante. Os resultados obtidos em estudos realizados por Liew et al. (2011) apontam para a obtenção de uma taxa máxima de produção de metano a uma razão F/M de 6:2.

Kothari et al. (2014) relata que o TRH para a digestão da biomassa em condições mesofílicas varia entre 10 e 40 dias, sendo mais reduzido em condições termofílicas. O mesmo autor ainda refere que o TRH é inversamente proporcional à taxa de biodegradabilidade, isto é, quanto menor a taxa de biodegradabilidade, maior deverá ser o TRH. Comparando diferentes substratos, Welinger (1999) citado por Kothari et al. (2014) obteve, na digestão mesofílica de chorume de bovino, chorume de bovino com cama de palha e chorume de suíno valores de TRH de 12-18 dias, 18-36 dias e 10-15 dias, respetivamente.

Segundo Brown et al. (2011), o TRH influencia na remoção de azoto e fósforo e deve ser diferente em função do objetivo de cada um destes processos. A remoção biológica de azoto requer um menor TRH comparativamente à remoção biológica de fósforo.

4.2.1.4 Ácidos gordos voláteis e pH

Assim como a temperatura, o pH do sistema, tem um efeito marcante na taxa de crescimento e na seleção dos microrganismos predominantes no processo, pois o crescimento de cada tipo de microrganismo ocorre numa gama de valores de pH específica. O pH ótimo para a maior parte dos microrganismos anaeróbios está entre 7 e 7.5, com exceção das bactérias fermentativas/hidrolizantes cujo pH ótimo está entre 5-7 (Pind et al., 2003). Para Divya et al. (2015) a gama de valores de pH entre 5.5-8.5 é a ideal para degradação da matéria orgânica. Zhang et al. (2014) afirmam que as bactérias fermentativas necessitam de pH entre 4.0-8.5, enquanto que o pH entre 6.5-7.2 favorece o crescimento das bactérias metanogênicas. A produção ótima de biogás é alcançada quando o valor de pH da mistura a ser digerida está entre 6.7 e 7.5 (Daisy e Kamaraj, 2011).

O período inicial da digestão é marcado por uma acidificação do sistema, uma vez que grandes quantidades de ácidos orgânicos são produzidos. De acordo com Buyukkamaci e Filibeli (2004), os ácidos gordos voláteis (VFAs) são os principais produtos intermediários durante a DA de resíduos orgânicos e incluem principalmente ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico e ácido valérico. Entre os ácidos produzidos neste período inicial, os ácidos propiónico e acético tem um papel dominante na produção de biogás e as suas concentrações podem ser usadas como um indicador de eficiência do processo de DA (Buyukkamaci e Filibeli, 2004). A altas cargas orgânicas (OLR), os VFAs podem se acumular conduzindo a uma redução de pH e conseqüentemente a falha do processo de DA. Uma razão entre os ácidos propiónico e acético superior a 1.4 g/L ou uma concentração de ácido acético superior a 0.8 g/L poderão resultar na falha do processo (Pullmmanappallil et al., 2001).

No decorrer do processo, ocorre um aumento da concentração de ião amônia devido à digestão de azoto orgânico, causando um aumento do pH. Quando a produção de metano é estabilizada, o pH permanece entre 7.2 e 8.2 (Tasneem Abbasi e Tauseef, 2012).

Segundo Kondusamy e Kalamdhad (2014), o pH varia em função de diversos fatores como a concentração de bicarbonato, ácidos gordos voláteis, alcalinidade do sistema e também pela fração de CO₂ produzido durante o processo. Em geral, uma redução de pH e um aumento na proporção de CO₂ no biogás produzido são indicadores de um distúrbio no processo de digestão anaeróbia (Fricke et al, 2007). Valores de pH superiores a 8.5

são considerados desfavoráveis para microrganismos metanogénicos e valores de pH abaixo de 5 são considerados inibidores (Montanes et al., 2010; Divya et al., 2015)

4.2.1.5 Nutrientes

O azoto é um nutriente fundamental para o crescimento da população microbiana. No processo de DA, as bactérias utilizam 20-25 vezes mais carbono do que azoto (Kondusamy e Kalamdhad, 2014). Assim sendo, a razão C/N na faixa entre 16:1-25:1 é considerada ótima para a digestão anaeróbia (Ghasimi et al., 2010). Li et al. (2011) e Puyuelo et al. (2011) consideram uma razão C/N entre 20-30 como condição ideal para a DA enquanto Kondusamy e Kalamdhad (2014) consideram ideal a razão C/N entre 25-30.

Caso a razão C/N seja muito elevada, o azoto é consumido rapidamente pelas bactérias metanogénicas para atender às suas necessidades protéicas e não estará disponível para reagir com o teor de carbono restante na mistura, resultando na diminuição da produção de biogás. Em contrapartida, se a razão C/N for muito baixa, o azoto é libertado e acumula-se sob a forma de azoto amoniacal, aumentando o pH da mistura. Como referido anteriormente, valores de pH superiores a 8.5 exercem um efeito tóxico sobre as bactérias metanogénicas.

Substratos distintos possuem diferentes razões C/N, assim, para manter estão razão em condições ótimas para a digestão anaeróbia, materiais de elevada razão C/N podem ser misturados com materiais de baixa razão C/N (Gajalakshimi et al., 2002).

A razão C/N de alguns substratos está representada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Razão C/N de alguns substratos orgânicos.

Substrato	Razão C/N
Chorume de patos	8
Excrementos humanos	8
Chorume de galinhas	10
Chorume de cabra	12
Chorume de suíno	18
Chorume de ovelha	19
Chorume de bovino	24
Resíduos sólidos municipais	40
Palha de milho	60
Palha de arroz	70
Palha de trigo	90
Pó de serra	>200

Fonte: Abbasi et al., 2012

4.2.1.6 Compostos tóxicos e inibidores

Segundo Jin et al. (1998), além dos elementos como C, H, O e N, elementos metálicos incluindo iões metálicos leves (Na, K, Mg, Ca, Al) e iões metálicos pesados (Cr, Co, Cu, Zn, Ni), também são requeridos pelas bactérias anaeróbias por desempenhar um importante papel quer na síntese enzimática quer na manutenção da atividade enzimática. Contudo, elevadas concentrações destes elementos metálicos leves e pesados podem exercer efeitos inibitórios no processo de DA.

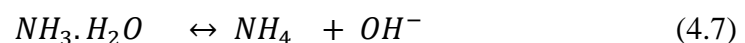
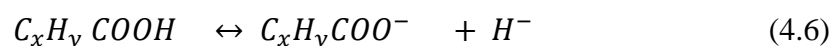
Os iões minerais, especialmente de metais pesados e detergentes estão entre os compostos que mais inibem o crescimento normal de microrganismos num digestor (Beyenal et al., 1997; Gikas e Romanos, 2006)

As concentrações inibitórias de alguns destes elementos estão referidas na Tabela 4.2

Tabela 4.2 – Influência das concentrações de alguns elementos no processo de DA.

Elemento	Concentração	Influência	Referências
Na	350 mg/L	Concentração ótima para a metanogênese hidrogenotrófica mesofílica	Chen et al., 2008
K	<400 mg/L	Valores inferiores potenciam a DA termofílica e mesofílica	Chen et al., 2008
	≥7000 mg/L	Inibição do processo de DA	Jackson-Moss et al., 1989
	150-300 mg/L	Concentração ótima para a DA	Yu et al., 2001
Ca	>120 mg/L	Valores superiores inibem o metabolismo celular no sistema de biofilmes	Huang e Pinder, 1995
	200 mg/L (limiar de toxicidade)		
	2500-4000 mg/L (toxicidade moderada)	Inibição do processo	Kugelman e McCarty, 1964
	8000 mg/L (toxicidade elevada)		

O íon amônio é libertado durante o processo de degradação de proteínas ou outros substratos orgânicos ricos em azoto e existe, principalmente, sob a forma de íon amônio (NH_4^+) e amoníaco (NH_3) (González-Fernandez e Garcia-Encina, 2009). Embora o azoto desempenhe um importante papel relativamente ao crescimento microbiano, em elevadas concentrações pode atuar como um agente inibidor do processo de DA. Esta toxicidade é manifestada pela total interrupção da atividade metanogénica (Calli et al., 2005). Por outro lado, o azoto amoniacal possui uma capacidade tampão por neutralizar os ácidos gordos voláteis formados durante o processo de digestão, conforme descrito por Zang et al. (2013) nas equações 4.6 a 4.8.



Apesar da sua capacidade tampão, a presença de azoto amoniacal em elevadas concentrações pode inibir a atividade de diversas bactérias. As bactérias metanogénicas acetoclásticas, que convertem o acetato em metano e dióxido de carbono apresentam

sensibilidade ao azoto amoniacal superior às bactérias metanogênicas hidrogenotróficas e, portanto, maior é a possibilidade de interrupção da produção de metano.

Embora elevadas concentrações de azoto conduzam a uma inibição do processo de DA, reduzidas concentrações influenciam negativamente o processo, não só por reduzir a capacidade tampão mas também pela deficiência de azoto como nutriente.

A inibição por azoto em processos biológicos não se deve somente a concentração de azoto amoniacal total ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) mas relaciona-se também com o amoníaco (NH_3) que, segundo Fernandes et al. (2012) causa inibição da microflora metanogénica. De acordo com Zhang et al. (2014), a concentração de amoníaco aumenta com o aumento da temperatura e pH. Os mesmos autores mencionam que a pH 7 e a temperatura de 35°C, menos de 1% do azoto total está sob a forma de amoníaco, enquanto que, para a mesma temperatura, ocorre um aumento de 10% da amoníaco com o aumento do pH para 8. Kayahanian (1999) demonstrou que a concentração de NH_3 em temperaturas termofílicas é seis vezes superior à observada sob temperaturas mesofílicas, para um mesmo valor de pH. Hansen et al. (1998) relatam que o aumento de pH de 7 para 8 resulta num aumento de oito vezes dos níveis de NH_3 em condições mesofílicas, sendo ainda superior em condições termofílicas.

As concentrações de azoto consideradas inibitórias por diversos autores estão registadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Concentrações de azoto consideradas inibitórias do processo de DA, segundo fontes distintas.

Referência	Concentração de azoto amoniacal (NH ₄ ⁺ -N)	Influência
McCarty, 1964	50-200 mg NH ₄ ⁺ -N / L	Benéfico
Hobson e Shaw, 1976	200-1000 mg NH ₄ ⁺ -N / L	Nenhum efeito antagonista
Prochazka et al., 2012	500 mg/L	Baixas concentrações de azoto causam baixa produção de metano, perda de biomassa (como SSV) e perda da atividade metanogénica acetoclástica
Chen et al., 2008	1.7-14 g/L	Redução de 50% na produção de metano
Yenigun e Demirel, 2013	1.7-1.8 g/L	Inibição ocorre devido a amoníaco e não por ião amónio
Angelidaki e Ahring, 1993	1500-3000 mg NH ₄ ⁺ -N / L	Inibição especialmente a elevados valores de pH
McCarty, 1964; Hejnfelt e Angelidaki, 2009	1500-7000 mg/L	Instabilidade da DA por acumulação de ácidos gordos voláteis com consequente redução da produção de metano
Zhou e Qiu, 2006	2.4-2.89 g/L	Inibição de 50% da atividade metanogénica
McCarty, 1964	>3000 mg NH ₄ ⁺ -N / L	Inibição da DA, independentemente do valor de pH
Hobson e Shaw, 1976	2500 mg/L	Inibição moderada da produção de metano
Hobson e Shaw, 1976	3300 mg NH ₄ ⁺ -N / L	Completa inibição da atividade metanogénica
Prochazka et al.,2012; Sung e Liu, 2003	> 4000 mg/L	Completa inibição ou toxicidade a qualquer valor de pH
Sawayama et al., 2004; Lauterbock et al., 2012)	>6000 mg NH ₄ ⁺ -N / L	Inibição do processo de DA

A Tabela 4.4 apresenta concentrações de azoto amoniacal inibitórias durante o processo de DA de diferentes substratos orgânicos de origem animal.

Tabela 4.4 – Inibição por azoto amoniacal durante a DA de substratos orgânicos (resíduos animais em particular).

Substrato	Tipo de Reator	Teor ST (SV)	Condições de operação	Limiar de inibição		pH	Ácidos Gordos Voláteis (mg/L)	Resultados e comentários	Referências
				NH ₃ (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (mg/L)				
CB	RAC	6.4% (4.5%)	Temp: 55°; TRH:15d	900	>4000	7.9	>3000 (como acetato)	Redução de 25% na produção de metano, com 4000 e 6000 mgN/L adicionados, comparados a controles com 1500mgN/L amónia.	Angelidaki e Ahring, 1993
CB	RAC	(4.2%)	Temp:40-64°C; TRH: 15d; Concentração de azoto: 2.5 e 6.0 gN/L	>700	-	7.4 - 7.9	>4000	Redução da temperatura abaixo de 55° resultou em um alívio da inibição causada por amónia e portanto a produção de biogás aumento de 0.8 para 0.30L/g SV ao passo, que houve um decréscimo dos ácidos gordos voláteis	Angelidaki e Ahring, 1994
CB	UASB	7% (5.0%)	Temp:37, 45, 55 e 60°C; TRH:15d	1100	-	8.0	>4000 (como acetato)	Rendimento de metano reduz de 188 (a 37°C) para 22 (60°C)mL CH ₄ /gSV.	Hansen et al., 1998

CS	ASBR	22g/L (12.5)	Temp: 10°C; TRH: 4 semanas; OLR: 1.1gCQO/(L.d)	62	4400	7.89	831 (como ácido acético)	- Redução do rendimento de metano de 0.266 (a 20°C) a 0.218 (a 20°C) e 0.080 (a 10°C) LCH ₄ /gCQO - Não foi reportada inibição por NH ₃	Massé et al., 2010
			Temp: 15°C; TRH: 4semanas; OLR: 1.4gCQO/(L.d)	96	4500	7.91	357 (como ácido acético)		
			Temp: 20°C; TRH: 4 semanas; OLR: 1.4gCQO/(L.d)	185	4600	8.03	183 (como ácido acético)		
CG	DA seca	25% (14.5)	Temp: 37°C	-	8000- 14000	7.3- 8.8	1300-9400	Volume total de 4.4LCH ₄ /kgCG mesmo a altos níveis de amónia	Abouelenien et al., 2009

Fonte: (Rajagopal et al., 2013)

CB – Chorume de bovino

CS – Chorume de suíno

CG – Chorume de galinha

RAC – Reator com alimentação contínua

UASB – *up-flow anaerobic sludge blanket reactor*

ASBR – anaerobic sequencing batch reactor

5. TIPOS DE REATORES

No processo de DA os reatores podem ser de: i) fase única; ii) múltiplas fases; iii) operação contínua e descontínua. Os processos de DA desenvolvidos numa única fase são os mais tradicionais e os de múltiplas fases têm sido utilizados para separação das etapas da DA no reator. Ambos podem ser conduzidos em operação contínua ou descontínua.

O sistema de fase única pode ser categorizado como de baixa carga de sólidos (SSLS) ou de alta carga de sólidos (SSHS). Nesta tipologia de sistema todas as quatro etapas do processo de DA ocorrem no mesmo reator. Assim como os reatores de fase única, os reatores de múltiplas fases podem ser categorizados como de baixa carga de sólidos (MSLS) ou de alta carga de sólidos (MSHS). Este tipo de sistema é caracterizado pela separação das etapas visando a otimização do processo de digestão. As etapas hidrolítica e acidogénica ocorrem num reator inicial e a metanogénese ocorre no reator final.

Entre as principais vantagens dos reatores descontínuos estão o facto de serem relativamente simples de projetar e operar, terem baixos custos de implantação e manutenção e reduzidas perdas energéticas (Vandevivere et al., 2003). Os reatores descontínuos podem ser tipificados como (Figura 5.1) sistemas de estágio único, sistemas descontínuos sequenciais e reatores UASB (Fdez-Guelfo et al., 2011). No processo contínuo, o reator é continuamente alimentado com o substrato e uma mesma quantidade de material digerido é continuamente removida. A desvantagem deste tipo de processo é o facto do efluente removido ser uma combinação de parte de material completamente digerido e outra parcialmente digerido (Kothari et al., 2014).

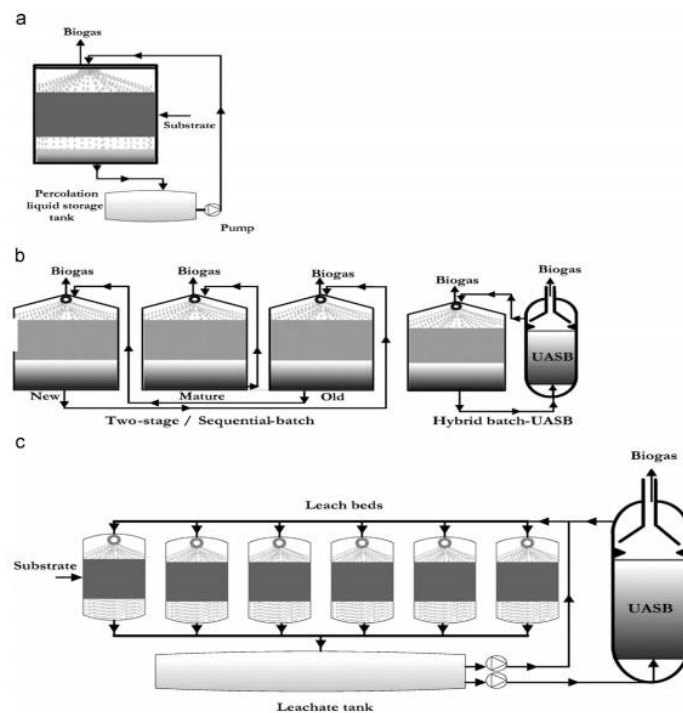


Figura 5.1 - (a) Digestor descontínuo seco de fase única (b) digestor descontínuo seco de múltiplas fases e (c) digestores sequenciais com alimentação por leito de lixiviação acoplados a reator UASB. Fonte: Mahnert et al., 2005.

Na Tabela 5.1 apresenta-se uma caracterização de diferentes tipos e configurações de reatores.

Tabela 5.1 – Comparação das diferentes configurações de reatores

Critério	Digestores Estágio único vs Múltiplo estágio		Digestores secos vs húmidos		Digestores contínuos vs descontínuos		Biorreatores de alta carga
	Estágio único	Múltiplo estágio	Seco	Úmido	Descontínuo	Contínuo	
Produção de biogás	Irregular e descontínuo	Elevada e estável	Elevada	Baixa e irregular	Irregular e descontínua	Contínua	Contínuo e elevada
Teor de Sólidos (%)	10-40	2-40	20-50	2-12	25-40	2-15	<4-15
Custo	Baixo	Alto	Baixo	Alto	Baixo	Alto	Alto
Degradação de SV	Baixa-Alta	Alta	40-70%	40-75%	40-70%	40-75%	75-98%
TRH (d)	10-60	10-15	14-60	25-60	30-60	30-60	0.5-12
OLR (kgSVm ⁻³ d ⁻¹)	0.7-15	10-15 para segundo estágio	12-15	<5	12-15	0.7-1.4	10-15

Fonte: Vandevivere et al, 2003

6. CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA

A co-digestão (CoDA) é um processo em que dois ou mais resíduos orgânicos são digerido juntos num reator visando a otimização do processo de digestão anaeróbia. Tendo em conta que a produção de metano depende de fatores como o tipo de sistema de digestão, o TRH e o tipo de substrato, a codigestão torna-se a técnica mais simples e económica para a otimização da razão C:N do substrato.

Segundo Davidson et al. (2007), a co-digestão de lamas resultantes de separadores de óleos e gorduras e lamas resultantes do tratamento de águas residuais domésticas aumenta a produção de metano comparativamente com a obtida quando se utilizam lamas resultantes de separadores de óleos e gorduras como substrato único. Elango et al. (2007) descreve que a geração de biogás aumenta com a adição de lamas resultantes do tratamento de águas residuais domésticas aos resíduos sólidos municipais, devido ao aumento da concentração de substrato solúvel requerido pelos microrganismos proporcionado pela adição de lamas de ETAR domésticas. Para Gómez et al. (2006), os resultados da codigestão de lamas primárias e fração orgânica dos resíduos sólidos municipais são melhores, em termos de produção de biogás, quando comparados com os obtidos na DA das lamas primárias como substrato único.

Na Tabela 6.1 estão representados alguns benefícios da co-digestão de diferentes substratos comparativamente com a DA do substrato principal como substrato único, apontados por diferentes autores.

Tabela 6.1 – Co-digestão de diferentes substratos

Cosubstrato	Benefícios	Referências
Lamas de ETAR domésticas ₁ + resíduos sólidos municipais	Aumento na produção de biogás. Taxa máxima de produção de metano de 0.36m ³ /kgSV	Elango et al., 2007
Lamas de separadores de óleos e gorduras ₁ + lamas de ETAR domésticas + fração orgânica de resíduos sólidos municipais	Aumento de 10-15% da produção de metano	Davidson et al., 2007
Resíduos vegetais ₁ + lamas de ETAR domésticas	Aumento de 53% do rendimento da metanogénese	Carucci et al., 2005
Resíduos vegetais e de frutas + lamas de ETAR domésticas	Produção de 331 l em 115 dias a partir de um biorreator com 70l de capacidade	Rizk et al., 2007
Chorume de bovino + resíduos vegetais e de fruta + chorume de galinha	Aumento da proporção de resíduos vegetais e de frutas de 20% para 50% aumenta a taxa produção de metano de 0.23 para 0.45 m ³ CH ₄ /kgSV	Callaghan et al., 2002
Silagem de milho + soro de leite + glicerina	Resulta numa taxa máxima de produção de biogás de 1.8/L/d e um conteúdo de metano de 60%	Kacprzak et al., 2010
Chorume de bovino ₁ + pasta de óleo de mostarda	Aumento de 63% na produção de biogás	Satyanarayan e Murkute, 2008

₁– Substrato principal

6.1 Substratos

Substratos distintos contribuem de forma diferenciada para a otimização do processo de DA devido às suas características. A escolha dos (co)substratos deve ter em conta a sua natureza e potenciais fontes e a sua interação com diversos fatores do processo de DA, como representado na Figura 6.1.



Figura 6.1 – Fatores de influência na escolha do(s) substrato(s). Adaptado de Steffen et al., 2012.

De acordo com Kothari et al. (2014), um substrato deve ser: i) biodegradável – como é o caso da maior parte da matéria orgânica; ii) não lenhoso – o substrato não deve apresentar uma elevada proporção de material lignocelulósico; iii) equilibrado em macro e micro nutrientes – como é o caso da maior parte de resíduos orgânicos.

As tipologias de substratos disponíveis para o processo de DA e respectivas fontes são apresentados na Figura 6.2:

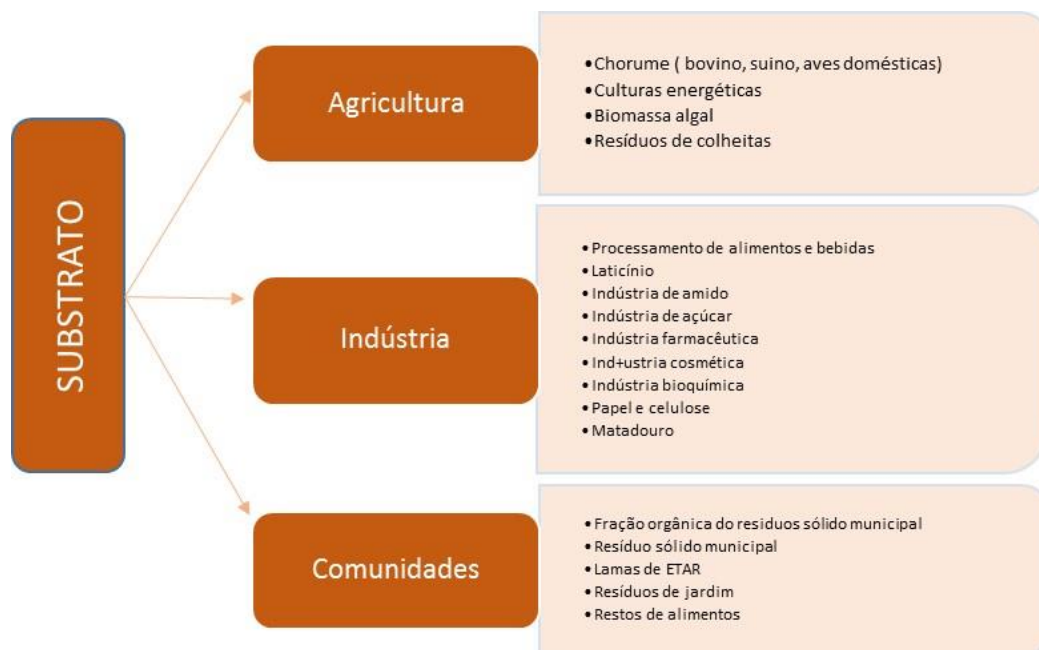


Figura 6.2 – Categorização de substratos provenientes de fontes distintas. Adaptado de Steffen et al., 1998.

6.1.1 Características do substrato

A eficiência e a estabilidade do processo de digestão anaeróbia podem ser prejudicados pela composição do substrato. Características químicas e físicas como os constituintes da mistura, teor de sólidos voláteis, teor de nutrientes, tamanho das partículas e a biodegradabilidade podem afetar severamente a estabilidade do processo e a produção de biogás (Uckun et al., 2014).

Entre os substratos mais utilizados no processo de digestão anaeróbia, o setor agroindustrial representa o maior potencial de fornecimento de substrato. A Tabela 6.2 apresenta as características e os parâmetros de operação dos digestores anaeróbios, tendo em conta os substratos agrícolas mais utilizados.

Tabela 6.2 – Características e parâmetros de operação de digestores anaeróbios com substratos agrícolas.

Substrato	ST (%)	SV (%)	C:N	Rendimento Biogas (m ³ kg ⁻¹ SV)	TRH (d)	Teor CH ₄	Problemas frequentes
Chorume de suíno	3-8	70-80	3-10	0.25-0.50	20-40	70-80	Camadas de espuma, sedimentos
Chorume de bovino	5-12	75-85	6-20	0.20-0.30	20-30	55-75	Camadas de espuma, pobre rendimento em termos de produção de biogás
Chorume de galinha	10-30	70-80	3-10	0.35-0.60	>30	60-80	Inibição por azoto, camadas de espuma
Soro de leite	1-5	n.d	80-95	0.80-0.95	3-10	60-80	Redução de pH
Folhas	80	90	30-80	0.10-0.30	8-20	n.d.	-
Aparas de madeira	80	95	511	n.d.	n.d.	n.d.	Problemas mecânicos
Palha	70	90	90	0.35-0.45	10-50	n.d.	Camada de espuma
Resíduos de madeira	60-70	99.6	723	n.d.	∞	n.d.	Baixa biodegradação anaeróbia
Resíduos de jardim	60-70	90	100-150	0.20-0.50	8-30	n.d.	-

Relva	20-25	90	12-25	0.55	10	n.d.	Redução de pH
Silagem de capim	15-25	90	10-25	0.56	10	n.d.	Redução de pH
Resíduos de frutas	15-20	75	35	0.25-0.50	8-20	n.d.	Redução de pH
Restos de alimentos	10	80	n.d.	0.50-0.60	10-20	70-80	Sedimentos, problemas mecânicos

Fonte: Kothari et al., 2014

n.d – não disponível

6.1.1.1 Chorume de bovino

Resíduos e efluentes agroindustriais, especificamente resíduos da produção animal, têm um potencial de poluição elevado. A pecuária leiteira intensiva produz grandes quantidades de chorume de bovinos que, devido ao seu elevado teor de matéria orgânica, azoto e concentração de fósforo, podem causar graves problemas ambientais, como a eutrofização dos recursos hídricos (Carpenter et al., 1998), a poluição do ar devido à volatilização de azoto e outros compostos (Ryden et al., 1987) e a degradação dos solos quando o chorume é aplicado em excesso (Dareioti e Kornaros, 2014).

Os chorumes, em geral, apresentam elevada capacidade tampão e baixas razões C/N, para além de concentrações de azoto amoniacal que geralmente ultrapassam os valores requeridos para o crescimento microbiano tornando-se inibitórias para a metanogénese (Astals et al., 2012; Wang et al., 2012; Mata-Alvarez et al., 2014).

É importante salientar que, em termos de biodegradabilidade, os substratos abordados neste estudo, apesar de apresentarem uma carga de matéria orgânica elevada, grande parte desta carga orgânica encontra-se na forma de sólidos, os quais deverão ainda sofrer um processo de hidrólise e solubilização de forma a tornar a matéria orgânica facilmente acessível para a biodegradação (Rodrigues et al., 2010).

Na Tabela 6.3 estão representadas algumas características do chorume de bovinos, segundo fontes distintas.

Tabela 6.3 – Características do chorume de bovino

Referência	ST	SV	C:N	CQO	TKN	CH ₄	SV/ST
Steffen, et al., 1998	5-12%	75-85%	6-20	-	-	55-75%	n.d.
Rico et al., 2011	56.4 g/L	40.5 g/L	-	51.6 g/L	3.4	206 LCH ₄ /kg SV	0.71
Hidaka, Wang e Tsumori, 2015	161 g/kg	144 g/kg	23.8	155 g/kg	-	-	-
Aeyeman e Tao, 2014	-	9.68%	-	-	1.9 %ST	-	-
Estevez et al., 2014	11.3%ww	85.8%ww	-	-	0.15%ww	-	-
Castrillon et al., 2011	32000-45000 mg/L	18000-26500	-	51000-67000 mg/L	-	-	-

6.1.1.2 Lamas de ETAR

A aplicação mais utilizada da DA é no tratamento de lamas em estações de tratamento de águas residuais municipais. Este substrato é caracterizado por relativamente baixa relação C/N e elevada capacidade de tampão (Astals et al., 2013). A co-digestão deste substrato pode levar à diluição de alguns compostos indesejáveis, tais como metais pesados, produtos farmacêuticos e/ou agentes patogénicos (Dai et al., 2013).

Na Tabela 6.4 estão representadas algumas características deste substrato segundo fontes distintas.

Tabela 6.4– Características das lamas de ETAR

Referência	ST	SV	C:N	CQO	TKN
Borowski et al., 2014	48.56±7.98 g/kg	36.70±7.35 g/kg	n.d.	826±168 gO ₂ /kgST	58.07±5.93 gN/kgST
Borowski e Kubacki, 2015	148.6±14.51 g/kg	123.99±8.41 g/kg	8.65	11543.3±69.3 gO ₂ /kgST	-
Hidaka et al., 2015	23.1 g/kg	19.3 g/kg	9.6	28.5 g/kg	-
Silvestre et al., 2015	33± 5g/kg	23±4 g/kg	10±2	44±8 g/kg	2000±294 g/kg
Astals et al., 2013	18.4-38.3 g/L	14.3-27.9 g/L	-	25.3-50.3 gO ₂ /L	1.5-2.18 gN/L

6.1.1.3 Efluentes Vinícolas

A indústria vinícola gera diferentes tipos de resíduos como talos de uva e bagaço, para além de elevados volumes de águas residuais, com elevadas cargas orgânicas.. Esta atividade tem carácter sazonal e, se os resíduos e efluentes não forem devidamente tratados e descartados podem ser considerados perigosos.

Os efluentes vinícolas são geralmente caracterizados por níveis excepcionalmente elevados de CQO (total e solúvel) e elevada biodegradabilidade. Segundo Melamane et al (2007), os problemas mais comuns observados na digestão anaeróbia de efluentes vinícolas estão relacionados com a instabilidade do processo devido à falta de nutrientes e à presença de compostos recalcitrantes, como polifenóis e cobre.

Na Tabela 6.5 estão representadas algumas características dos efluentes vinícolas, segundo fontes distintas.

Tabela 6.5 – Características dos efluentes vinícolas

Referência	ST	SV	C:N	CQO	TKN	CH ₄	SV/ST
Da Ros et al., 2014	85± 23.8 g/kg	78±22.6 g/kg	-	952±105 mg/g _{dw}	70±5.6 mg/g _{dw}	-	91±1.8%
Ioannou et al., 2015	748-18332 mg/L	661-12385 mg/L	-	320-49105 mg/L	10-415 mg/L	-	-
Pirra, 2005	1000- 16000 mg/L	-	-	3000-30000 mg/L	35-200 mg/L	-	-

7. PRÉ-TRATAMENTO

Como referido anteriormente, a DA pode ser limitada por diversos fatores, provocando reduzidas eficiências na degradação da matéria orgânica. Tendo em consideração a elevada carga de sólidos de diversos tipos de resíduos e efluentes, condicionando a sua biodegradabilidade, têm sido efetuados vários estudos com o objetivo de testar a viabilidade de pré-tratamentos, destinados a acelerar o processo de hidrólise e solubilização da matéria orgânica, tornando-a mais acessível aos microrganismos e, conseqüentemente, melhorando a eficiência do processo.

Os pré-tratamentos podem incluir operações mecânicas, químicas, biológicas, térmicas ou o agrupamento de alguns dos métodos citados. A eficiência dos pré-tratamentos pode ser avaliada em função do aumento da concentração de SV (Alzate et al., 2012), do

aumento da CQO solúvel (Gao, 2011), do aumento da produção de biogás (Valo et al., 2004) ou ainda do aumento da produção de metano (Jae et al., 1995).

Nas Tabelas 7.1 e 7.2 apresentam-se os efeitos da aplicação de diferentes pre-tratamentos nos substratos lamas de ETAR e chorume.

Tabela 7.1 – Efeito de diferentes pre-tratamentos no substrato lamas de ETAR.

Substrato	Efeito do Pré-tratamento	Ultrassom	Térmico		Microondas	Outros mecânicos	Químico (+/- térmicos)			Pulsos Elétricos	Oxidação húmida	Congelamento/descongelamento
			<100°C	>100°C			Ozonização / Oxidativo	Alcalino	Ácido			
Lamas	Tamanho das partículas	-	-	+/-	n.d.	+	0/+	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Solubilização	0/+	+	+	+	+	+	+	n.d.	+	+	+
	Formação de compostos refratários	n.d.	0	+	0	n.d.	+	+	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Aumento da biodegradabilidade	0+	+	0/+	0/+	+	0/+	-/+	n.d.	+	-	n.d.
	Perda de matéria orgânica	n.d.	n.d.	+	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	+	+

Fonte: Carlsson et al., 2012

+ = efeito positivo, 0 = sem efeito, - = efeito negativo, -/0 = negativo e sem efeito, -/+ = efeito positivo e negativo, 0/+ = efeito positivo e sem efeito, -/0/+ = efeito negativo, sem efeito e efeito positivo, n.d. = não determinado

Tabela 7.2 – Efeito de diferentes pre-tratamentos no substrato chorume.

Substrato	Efeito do Pré-tratamento	Ultra-som	Térmico		Microondas	Outros mecânicos	Químico (+/- térmicos)			Pulsos Elétricos	Oxidação por via húmida	Congelamento/descongelação
			<100°C	>100°C			Ozonização / Oxidativo	Alcalino	Ácido			
Chorume	Tamanho das partículas	+	0	0	n.d.	0/+	n.d.	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Solubilização	+	+	+	+	n.d.	n.d.	+	-/+	+	+	n.d.
	Formação de compostos refratários	n.d.	0	+	0	n.d.	n.d.	+	+	n.d.	+	n.d.
	Aumento da biodegradabilidade	+	0	-/0/+	0	+	n.d.	-/+	-/0/+	+	+	n.d.
	Perda de matéria orgânica	n.d.	n.d.	0/+	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	+	n.d.

Fonte: (Carlsson et al.,2012)

+ = efeito positivo, 0 = sem efeito, - = efeito negativo, -/0 = negativo e sem efeito, -/+ = efeito positivo e negativo, 0/+ = efeito positivo e sem efeito, -/0/+ = efeito negativo, sem efeito e efeito positivo, n.d. = não determinado

7.1 Pré-tratamentos térmicos

Os pré-tratamentos térmicos referem-se à exposição do substrato a elevadas temperaturas por tempo suficiente que promova a solubilização das biomoléculas (Harris e McCabe, 2015). A gama de temperatura comumente utilizada nesta tipologia de tratamento varia entre 150°C e 250°C (Gaval et al., 2003; Appels et al., 2008). A esta faixa de temperatura, este tratamento é realizado por injeção de vapor durante alguns segundos ou poucos minutos, seguido de uma drástica queda de pressão, sendo, portanto, frequentemente denominado de explosão de vapor (Taherzadeh e Karimi, 2008; Vivekanand et al., 2013)

Alguns autores relatam resultados encorajadores do uso dos pré-tratamentos térmicos. Hiraoka et al. (1985) obteve um aumento da produção de biogás de 30% ao utilizar o pré-tratamento térmico enquanto que Li e Jin (2015) observou um aumento de 6%. Relativamente ao tempo de aplicação, Valo et al. (2004) afirma que o tempo de tratamento parece apresentar menos efeitos comparativamente ao fator temperatura, quando o intervalo de tempo está entre 30 e 60 minutos.

A principal desvantagem relativa a este tipo de pré-tratamento refere-se aos elevados custos energéticos, de implantação e de operação dos digestores (Gavala et al., 2003) Além disso, alguns autores reportaram redução do potencial de produção de metano ao utilizar elevadas temperaturas com injeção de vapor devido à formação de compostos refratários, conforme descrito na Tabela 7.3.

A Tabela 7.3 contém alguns resultados obtidos por diferentes autores ao utilizar pré-tratamentos térmicos na digestão anaeróbia de compostos orgânicos.

Tabela 7.3 – Resultados do pré-tratamento térmico segundo diferentes autores.

Referência	Condições do pré-tratamento	Resultados
Gavala et al., 2003	Lamas ativadas, 70°C, 1-7 d	+19.8-85.9% metano produzido
Kim et al., 2002	Lamas ativadas, 121°C, 30 min	+32% biogás produzido
Valo et al., 2004	Lamas ativadas, 170°C, 60 min	+45% metano produzido
Bougrier et al., 2006	Lamas ativadas, 130°C, 30 min	-70-80% razão SSV/SST
Rafique et al., 2010	Chorume suíno, 100°C, 1 h	+31% biogás produzido
Cuetos et al., 2010	Resíduos de matadouro 133°C, 20min, >3 bar	Formação de compostos refratários, não houve aumento da biodegradabilidade das gorduras e de resíduos ricos em azoto
Estevez et al., 2012	Chorume de bovino e <i>Salix viminalis</i> , 210°C, 10 min	+50% biogás produzido
Vivekanand et al., 2011	130°C e 160°C, 10 min	+20% produção de metano
Shafiei et al., 2013	Palha de trigo e resíduos de papel	+13% capital investido, porém, redução de 30% nos custo de fabrico devido ao aumento da produção de metano
Carrere, et al. 2012	Lamas e gorduras municipais, 170°C, 30 min	-17% de produção de metano

7.2 Pré-tratamentos mecânicos

De acordo com Koop et al. (1997) e Gupta et al. (2012), os tratamentos mecânicos requerem estratégias para desintegrar fisicamente as células de forma a solubilizar parcialmente o seu conteúdo. Este tipo de pré-tratamento requer o uso de moinhos, homogeneizadores de alta pressão, ultra-sonicadores, microondas, entre outros. A aplicação de ultrassons tem-se mostrado mais sofisticada face as outras técnicas para tratamento mecânico citadas. As microondas formadas através da propagação das ondas no meio crescem até alcançar um diâmetro instável e, assim, provocar um colapso violento conhecido por cavitação (Harris e McCabe, 2015).

Alguns estudos revelam que o uso de ultra-sons aumenta a eficiência do processo de digestão anaeróbia por acelerar a etapa de hidrólise e contribuir para o aumento da concentração de substrato biodisponível (Weemes e Verstraete, 1998; Tiehm et al., 2001 e Benabdallah et al., 2007)

Na Tabela 7.4 apresentam-se alguns resultados do uso de ultra-sonicação como pré-tratamento.

Tabela 7.4 – Resultados do pré-tratamento por sonicação segundo diversos autores.

Referências	Condições de operação	Resultados
Elbeshbishy e Nakhla, 2011	Lamas de ETAR, 31kHz, 64s	Redução do TRH de 22-8 d, remoção de SV de 44%, produção de metano de 3.2 L CH ₄ /L _{reator}
Oz e Uzun, 2015	Águas residuais de lagar de azeite, 20kHz, 10 min	Aumento de 23% da CQO solúvel, redução de 34% de sólidos suspensos
Kameswari et al., 2014	Lamas primárias e secundárias, 2 min e 1 min, respectivamente	Aumento da CQO solúvel de 85% para lamas primárias e de 97% para as lamas secundárias

7.3 Pré-tratamentos químicos

Entre os pré-tratamentos químicos mais aplicados estão a hidrólise ácida e alcalina, a ozonização e a peroxidação.

A utilização da hidrólise ácida e alcalina tem sido bastante estudada e baseia-se no doseamento de um ácido ou uma base objetivando a solubilização dos componentes das células. Em geral, os reagentes mais utilizados são a cal viva (CaO), hidróxido de sódio (NaOH), cal hidratada (Ca(OH)₂), hidróxido de potássio (KOH) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Monte, 2010). Segundo Kim et al. (2003), em termos de eficiência dos reagentes mais utilizados, pode-se dizer que o mais eficiente é o NaOH, seguido de KOH, Mg(OH)₂ e Ca(OH)₂. São geralmente utilizados combinados com os pré-tratamentos térmicos ou ultrassônicos.

A Tabela 7.5 indica alguns resultados de estudos utilizando pré-tratamentos químicos.

Tabela 7.5 – Resultados da aplicação de pré-tratamentos químicos, segundo fontes distintas.

Referências	Condições de operação	Resultados
Shang et al., 2009	Lamas ativadas, ácido acético	Aumento de 72% na produção de biogás
Appels et al., 2011	Lamas, ácido acético	Aumento de 21% na produção de biogás
Devlin et al. 2011	Lamas ativadas, HCl (pH6-1)	Aumento de 14.3% no rendimento de metano
Dewil et al., 2007	Peroxidação	Aumento de 75% na produção de biogás
Preeti e Seenayya, 1994	Chorume bovino e de aves, adição de 20 mM FeSO ₄	Aumento da metanogênese em 40% e 42% para chorume bovino e de aves, respectivamente
Patel e Madamwar, 1998	Soro de indústria de laticínios, surfactante	Aumento de 70% na produção de biogás e 75% do rendimento de metano
Weemaes e Verstraete, 1998	Lamas mistas, ozonização	Aumento da produção de metano de 110 para 220 mL/g
Yeon et al., 2002	Lamas, ozonização	Aumento da produção de metano de 88 para 173 mL/g
Carballa et al., 2004	Lamas primárias e secundárias, oxidação, ozonização, 0.2 g/gCQO	Aumento de 112% da produção de metano
Dar e Tandon, 1987	Chorume, NaOH (1%), 7 d	Aumento de 31-42% da degradabilidade

7.4 Pré-tratamentos biológicos

Os pré-tratamentos biológicos e enzimáticos incluem métodos que utilizam enzimas ou bio-surfactantes visando impulsionar a digestão. Os pré-tratamentos enzimáticos, em geral, são mais dispendiosos em virtude da especificidade do seu uso face aos diferentes tipos de resíduos.

Alguns estudos reportam melhorias significativas no processo. Por exemplo, Moon e Song (2011) avaliaram o efeito da solubilização enzimática de resíduos alimentares e relataram um aumento de 95% da eficiência de remoção em termos de CQO solúvel, com uma taxa de produção de metano de 350 mLCH₄/gCQO_{sol}.

A Tabela 7.6 contém resultados do estudo dos pré-tratamentos biológicos, segundo diferentes autores.

Tabela 7.6 – Resultados dos pré-tratamentos biológicos, segundo autores distintos

Referências	Condições de operação	Resultados
Masse et al., 2003	Resíduos de matadouro e lipase pancreática 250, 25°C, 5.5h	Ocorreu a hidrólise de 35% da gordura porém o teor de metano permaneceu inalterado
Mende et al., 2006	Efluente de laticínios, enzimas a 0.5% w/v	Aumento da hidrólise lipídica, conteúdo de glicerol, hidrólise protéica, remoção de CQO e produção de biogás em, 39±6.8%, 1240%, 65%, 35.45±5.45% e 227 ± 65% , respectivamente
Mayhew et al., 2003	Lamas, enzimas, 42°C,2d	Aumento de 10% na produção de biogás
Nakhla et al.,2003	Óleos e gorduras, bio-surfactante, 100, 250 e 500 mg/L	Aumento de 59 – 96% da remoção de CQO total e de 74-100% da remoção de CQO solúvel

8. MATERIAIS E MÉTODOS

8.1 Parâmetros Operacionais e Instalação Experimental

A origem e tipologia dos substratos e componentes utilizados foi a seguinte: i) inóculo de biomassa anaeróbia da ETAR do AVE – Tougues; ii) a fração líquida de chorume de bovinos da vacaria da Escola Profissional Agrícola de Ponte de Lima; iii) lamas da corrente de recirculação da ETAR da Águas do Noroeste – Ponte de Lima; iv) efluente vinícola da Adega Cooperativa de Ponte da Barca, no período pós-vindima (trasfegas). Para a seleção dos efluentes a tratar foram tidos em consideração os seguintes aspetos:

- 1 – A necessidade de tratamento de efluentes das explorações de bovinos leiteiros na Bacia Leiteira Primária do Entre Douro e Minho;
- 2- A necessidade de valorização de lamas de ETAR e otimização do funcionamento dos digestores anaeróbios nas ETAR municipais, geralmente sobredimensionados;
- 3 – A necessidade de tratamento de outros efluentes agroindustriais, como é o caso dos efluentes vinícolas.

Os ensaios foram realizados em duplicado, perfazendo, em cada reator, o volume total de 200 mL das seguintes misturas de substratos: i) mistura A – lamas de ETAR (40% inóculo + 60% LE); ii) mistura B – chorume de bovinos (40% inóculo + 60% CB) ; iii) mistura C – lamas de ETAR + chorume de bovinos + efluentes vinícolas (40% inóculo + 20% LE + 20% CB + 20% EV); iv) mistura D – lamas de ETAR + chorume de bovinos (40% inóculo + 30% LE + 30% CB) e v) mistura E – chorume de bovinos + efluentes vinícolas (40% inóculo + 30% CB + 30% EV).

Aos reatores anaeróbios, que consistiam em frascos de vidro escuro com capacidade de 500 ml, foram adicionadas 200 mL das diferentes misturas citadas. Durante os dias de operação dos reatores, nomeadamente, 35 dias para as misturas A,C e D e 49 dias para as misturas B e E, estes foram mantidos numa incubadora orbital ShellLab, modelo SI4-2, com agitação fixada em 120 rotações por minuto (rpm) e temperatura de 35°C.

A caracterização individual dos diferentes substratos e do inóculo de biomassa anaeróbia foi efectuada em termos de CQO total, CQO solúvel, ST, SVT, SST, SSV e $N_{Kjeldahl}$.

Procedeu-se à caracterização inicial de cada mistura (tempo 0) e foram recolhidas, periodicamente, amostras do licor misto dos vários reatores para determinação dos

parâmetros físico-químicos e avaliação das taxas de degradação da matéria orgânica. As cargas orgânicas aplicadas foram calculadas segundo as equações 8.1 e 8.2 .

$$\text{Carga volumétrica aplicada (kgSVT m}^{-3} \text{ d}^{-1}) = \frac{Q \text{ (m}^3 \text{ d}^{-1}) \times \text{SVT entrada (kg m}^{-3})}{V_1 \text{ útil (m}^3)} \quad (8.1)$$

Em que:

SVT entrada – Sólidos Voláteis Totais no tempo t=0

V1 útil – Volume útil do ensaio

Q - Caudal

$$\text{Caudal (m}^3 \text{ d}^{-1}) = \frac{V_2 \text{ útil-10\% (m}^3)}{\text{TRH(d)}} \quad (8.2)$$

Em que:

V2 útil – Volume útil do ensaio assumindo que 10% é descartado

TRH – Tempo de retenção hidráulico

8.2 Parâmetros Analíticos

8.2.1 Carência Química de Oxigênio (CQO)

A carência química de oxigênio (CQO) é usada como uma medida do oxigênio equivalente à fração orgânica da amostra suscetível de ser oxidada por um oxidante químico forte. A CQO exprime-se em mg O₂/L, representando a quantidade de matéria orgânica, biodegradável ou não, presente numa água (APHA et al., 1989; Rodrigues et al., 2014)

O método baseia-se na oxidação da matéria orgânica presente na amostra com uma quantidade definida e em excesso de dicromato de potássio, em meio ácido. Após a digestão de duas horas a 150°C, e posteriormente o seu arrefecimento, o excesso de dicromato de potássio é titulado com sulfato de ferro e amônio (FAS), utilizando um indicador de ferroína para detetar o ponto de viragem. Isto é, o indicador permite a percepção da passagem de uma cor azul-esverdeada para laranja-acastanhada (Ribeiro, 1999)

O método de refluxo com dicromato é preferível a outros que usem outros oxidantes, devido à sua maior capacidade de oxidação, aplicabilidade a uma grande variedade de

amostras, e facilidade de manipulação. A maioria dos compostos é oxidada a 95-100 % do valor teórico (APHA et al., 1989). A concentração de matéria orgânica é calculada pela seguinte equação (equação 8.3).

$$CQO\left(\frac{mgO_2}{L}\right) = \frac{(V_b - V_a) \times 8000 \times C \times f}{V} \quad (8.3)$$

Em que:

V_b e V_a – volume de solução FAS gasto na titulação do branco e da amostra respectivamente (mL)

C – Concentração de FAS (N)

f – Fator de diluição

V – Volume de amostra (mL)

8000 – Fator de conversão do dicromato a oxigênio

Este método só é válido para as amostras com CQO inferior a 250 mg O₂/L. Para as amostras com valores superiores, foi necessário efetuar diluições das amostras, sendo estas analisadas em duplicado. Na Tabela 8.1 apresenta-se o volume de amostra e reagentes utilizados para determinação da Carência Química de Oxigênio, total (CQO_t) e dissolvida (CQO_{sol}).

Tabela 8.1 - Volume de amostra e reagentes para determinação da CQO_t e CQO_{sol}

Recipiente de digestão	Amostra (mL)	Solução de Digestão (mL)	Reagente de H ₂ SO ₄ (mL)	Volume Final total (mL)
16x100 mm	2.5	1.5	3.5	7.5

8.2.2 Sólidos totais e sólidos suspensos totais

Os sólidos totais (ST) correspondem ao teor em matéria dissolvida e suspensa de uma água. Estes incluem os sólidos voláteis totais (SVT), que correspondem à fração de sólidos totais que se volatilizam a 500 ± 50 °C, e correspondem à matéria orgânica da amostra. Este parâmetro indica a predominância de uma substância mineral ou orgânica numa água (APHA et al., 1989).

Para a determinação da concentração de sólidos totais foi necessário calcinar cadinhos de porcelana na mufla (Nabertherm) a 500 ± 50 °C durante 30 minutos. Após o arrefecimento dos cadinhos num exsiccador, procedeu-se à pesagem e ao registo dos valores. Para cada amostra recolhida, foram utilizados 2 cadinhos de porcelana, aos quais foram adicionados 25 mL de amostra, diluída sempre que necessário. Em seguida, os cadinhos foram colocados na estufa (WTC Binder) a 105°C, durante 24 horas. Após o arrefecimento no exsiccador, procedeu-se a nova pesagem e registo dos valores. Por fim, colocaram-se os cadinhos na mufla a 500 ± 50 °C, durante 30 minutos, e repetiu-se o processo de arrefecimento e pesagem. As equações 8.4 e 8.5 representam o cálculo da concentração de sólidos totais e dos sólidos voláteis totais, respetivamente.

$$Teor\ de\ ST\ \left(\frac{gST}{L}\right) = \frac{(m_1 - m_0)(g)}{V_{amostra}(L)} \times FD \quad (8.4)$$

Em que:

m_1 – Massa do cadinho + amostra após estufa 105°C (g)

m_0 – Massa do cadinho calcinado (g)

$V_{amostra}$ – volume de amostra (L)

FD – Fator de diluição

$$Teor\ de\ STV\ \left(\frac{gSVT}{L}\right) = \frac{(m_1 - m_2)(g)}{V_{amostra}(L)} \times FD \quad (8.5)$$

Em que:

m_1 – Massa do cadinho+amostra após estufa a105°C(g)

m_2 – Massa do cadinho + amostra após a mufla (g)

$V_{amostra}$ – Volume da amostra (L)

FD – Fator de diluição

8.2.3 Sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis

Os SST são compostos por massa microbiológica ativa e não ativa, compostos orgânicos não biodegradáveis e massa inorgânica. Correspondem à fração retida por filtração em filtros com porosidade inferior a 2 µm (partículas coloidais e em suspensão). Os SSV representam a fração de sólidos que se volatilizam a $500 \pm 50^\circ\text{C}$, e correspondem à matéria orgânica da amostra (APHA et al., 1989).

A avaliação destes parâmetros é importante, pois dá informação sobre a quantidade de matéria que pode ser removida por filtração e sobre predominância de substâncias minerais ou orgânicas (APHA et al., 1989).

O procedimento analítico consistiu na lavagem dos filtros de fibra de vidro com 3 porções de 20 mL de água destilada, com recurso a uma bomba de vácuo, sendo posteriormente colocados em caixas de alumínio, previamente preparadas para este efeito. Posteriormente as caixas de alumínio com os filtros de fibra de vidro foram colocados na mufla, para calcinar a $500 \pm 50^\circ\text{C}$, durante 30 minutos.

Depois, foram arrefecidos no exsiccador e pesados. De seguida, filtraram-se 10 mL de amostra, diluída sempre que necessário. As caixas de alumínio com os filtros foram seguidamente colocadas na estufa a 105°C durante 24 horas, sendo depois colocados no exsiccador para arrefecer e serem pesados. Por fim, coloca-se na mufla a $500 \pm 50^\circ\text{C}$, durante 30 minutos, e repete-se o processo de arrefecimento e pesagem.

As equações 8.6 e 8.7 correspondem ao cálculo dos sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis, respetivamente.

$$\text{Teor de SST } \left(\frac{\text{gSST}}{\text{L}} \right) = \frac{(m_1 - m_0)(g)}{V_{\text{amostra}}(L)} \times FD \quad (8.6)$$

Em que:

m_1 – Massa da caixa de alumínio + filtro + amostra após a estufa a 105°C (g)

m_0 – Massa da caixa de alumínio + filtro calcinados (g)

V_{amostra} – volume da amostra

FD – Fator de diluição

$$\text{Teor de SSV} \left(\frac{gSSV}{L} \right) = \frac{(m_1 - m_2)(g)}{V_{\text{amostra}}(L)} \times FD \quad (8.7)$$

Em que:

m_1 – Massa da caixa de alumínio + filtro + amostra após a estufa a 105°C (g)

m_2 – Massa da caixa de alumínio + filtro + amostra após a mufla (g)

V_{amostra} – Volume da amostra (L)

FD – Fator de diluição

8.2.4 Azoto Kjeldhal

As formas de azoto de maior interesse presentes nas águas e em água residuais são, por ordem decrescente de estado de oxidação, nitrato, nitrito, ião amónio e azoto orgânico. Todas estas formas de azoto, tal como o azoto gasoso (N_2) são inter-convertíveis bioquimicamente, e fazem parte do ciclo do azoto. O azoto encontra-se nos materiais orgânicos na forma orgânica, enquanto na fração mineral o azoto encontra-se como amoniacal. Se existir azoto em excesso, e os microrganismos não conseguirem utilizar por falta de carbono, este pode-se acumular e perder por volatilização ou por lixiviação (Rodrigues et al, 2014).

O método de Kjeldhal permite a determinação de azoto (N) no estado de oxidação. Este método consiste na digestão do material orgânico, proteínas, etc., com ácido sulfúrico e na presença de catalisador (K_2SO_4 e $HgSO_4$), promovendo a conversão do azoto orgânico a sulfato de amónia ($(NH_4)_2SO_4$). Neste processo também o amoníaco e o azoto amoniacal são convertidos em sulfato de amónia (APHA et al., 1989).

O procedimento analítico consistiu em colocar 50 mL de amostra nos tubos de digestão (Heating Digester DK20, Velp Scientifica), adicionar 5 esferas de vidro, uma pastilha de catalisador e 10 mL de ácido sulfúrico a 98%. Em seguida as amostras foram digeridas inicialmente a 150°C, aumentando-se a temperatura, após 1 hora, para 350°C, deixando digerir por mais 4 horas. Por fim, deixou-se arrefecer.

Na destilação, realizada numa unidade de destilação semi-automática (Semi Automatic Distillation Unit UDK 139, Velp Scientifica), adicionou-se à amostra digerida 40 mL de água e 50 mL de solução de NaOH 32%. A destilação demorou cerca de 5 minutos. Recolheu-se o destilado para 20 mL de solução de ácido bórico a 2%. Após a destilação

adicionaram-se 5 gotas de indicador misto e titulou-se com solução de ácido sulfúrico 0,05 N.

O cálculo da concentração de azoto presente na amostra foi realizado através da equação 8.8:

$$mgN/L = \frac{(V_a - V_b) \times 14007 \times [H_2SO_4]}{V_{amostra}} \quad (8.8)$$

Em que:

V_a – Volume gasto na titulação da amostra (mL)

V_b – Volume gasto na titulação do branco (mL)

$[H_2SO_4]$ – Concentração do titulante (N)

$V_{amostra}$ – Volume de amostra (mL)

8.2.5 Produção teórica de biogás

A produção de biogás teoricamente esperada, nas condições PTN (temp = 0°C e P=1 atm), pode ser estimada em cerca de 0,35 m³ CH₄ por kg de CQO (ou SVT) removidos. Nas condições de operação dos digestores anaeróbio utilizadas no presente estudo (P=1 atm; T=35 °C), a produção de metano teoricamente esperada, poderá ser estimada em cerca de 0,395 m³ CH₄ por kg de CQO (ou SV) removidos, em que :

$$CQO \text{ (ou SV) removidos } \left(\frac{mg}{L} \right) = CQO \text{ (ou SV) inicial} - CQO \text{ (ou SV) final} \quad (8.9)$$

9. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

9.1 Caracterização dos substratos e das misturas testadas

Na Tabela 9.1 está representada a caracterização do inóculo, dos substratos utilizados e das misturas testadas, em termos de CQO total e solúvel, ST, SVT, SSV, TKN, CQOt/N.

Tabela 9.1 – Caracterização do inóculo, dos substratos utilizados e das misturas testadas

Componente/Mistura	ST (g/L)	SVT (g/L)	SSV (g/L)	CQOt (mgO ₂ /L)	TKN (mgN/L)	CQOt/N _{inicial}
IN	21.73±0.54	14.80±0.38	9.30±0.57	29066±1222	1695±88	17.15
LE	10.73±0.07	7.84±0.22	7.20±0.43	12480±184	727±107	17.17
CB	14.82±0.58	11.12±0.51	1.10±0.06	19733±0	560±106	35.24
EV	1.57±0.06	0.82±0.09	0.22±0.001	11626±320	11.77±2.58	987.76
Mistura A (LE)	12.37±0.80	8.55±0.63	8.14±0.68	17200±565	417	41.25
Mistura B (CB)	24.69±0.74	16.08±0.61	9.91±0.29	14400±0	95.95±0.99	150.08
Mistura C (LE+CB+EV)	10.14±0.30	6.71±0.24	6.74±0.08	15000±566	579.89	25.87
Mistura D (LE+CB)	12.28±0.87	8.25±0.65	6.83±0.98	17600±1131	400.60	43.93
Mistura E (CB+EV)	16.47±0.21	10.48±0.55	6.37±1.07	11200±0	69.33	161.55

Entre as misturas testadas, observa-se uma CQOt mais elevada na mistura D (LE+CB), 17600±1131mgO₂/L. Tendo como parâmetro comparativo a razão C/N de 20-30, considerada ótima para Li et al. (2011) e Puyuelo et al. (2011), pode-se concluir, com base na razão CQOt/N, que as misturas A, B, D e E, no início do processo de digestão apresentam uma elevada concentração de carbono, que poderá estar em excesso relativamente ao conteúdo em azoto, apesar de os valores de CQO poderem estar associados a outros compostos para além do carbono. A mistura C (LE+CB+EV) apresentou o menor valor para a razão CQO/N (25.87), sendo, no entanto, mais próximo dos valores ótimos referenciados. Este facto sugere um maior equilíbrio entre o carbono e o azoto, proporcionado pela co-digestão de diferentes substratos, tal como referido por Gomez et al., 2006.

9.2 Sólidos

Comparando a eficiência de remoção de sólidos (Tabela 9.2) entre as misturas C, D e E, todas elas correspondentes a ensaios de codigestão com concentrações iniciais de SVT

compreendidas entre 6 e 11 g/L, observou-se uma maior eficiência de remoção de ST e SVT, 55.24% e 55.07% respectivamente, na mistura E (chorume de bovino e efluentes vinícolas). A mistura C foi, no entanto, aquela em que se verificou uma diminuição mais acentuada de SSV(13.95%) em comparação com as misturas D e E, o que poderá indiciar algumas limitações no crescimento da biomassa.

Comparando a DA de substratos únicos, aqui representados pelas misturas A e B, com a codigestão das misturas C, D e E, em termos de eficiência de remoção de sólidos, verificou-se que na digestão anaeróbia de chorume de bovinos como substrato único (ensaio B), a eficiência de remoção de SVT (63%) foi superior à observada nos restantes ensaios, apesar de apresentar também a mais elevada carga de sólidos inicial (SVT=16.08±0.61 g/L), como se pode verificar na Tabela 9.1. A mesma tendência foi observada nos ensaios em que se utilizou como substrato lamas de ETAR (ensaios A, C e D), tendo-se registado uma eficiência de remoção de SVT superior (25,15%) no ensaio de digestão anaeróbia de lamas de ETAR como substrato único (ensaio A), sendo, contudo, a concentração de sólidos inicial similar à das restantes misturas (SVT compreendidos ente 6 e 9 g/L), conforme se pode constatar pelos valores indicados na Tabela 9.1.

Os resultados obtidos apontam, no geral, para um efeito de diluição da carga de sólidos, proporcionada pela codigestão de diferentes substratos (Tabela 9.2).

Tabela 9.2 – Eficiências de remoção de sólidos nas misturas testadas

Ensaio	Ef. Remoção ST (%)	Ef. Remoção SVT (%)	Ef. Remoção SSV (%)
A (LE)	17.56	25.15	25.06
B (CB)	61.56	63.17	10.13
C (LE+CB+EV)	5.13	16.01	13.95
D (LE+CB)	7.69	14.48	3.37
E (CB+EV)	55.24	55.07	3.28

Através da análise do gráfico da Figura 9.1, verifica-se que a concentração de sólidos totais nas misturas mantem-se estável ao longo do tempo de operação, sendo que as oscilações verificadas na concentração de sólidos poderão resultar da recolha de amostras, por um lado, e do crescimento da biomassa, por outro. Neste ponto, é ainda importante referir que a velocidade de agitação se revelou insuficiente para assegurar a

homogeneidade das misturas, tornando-se fundamental, proceder à uma agitação vigorosa das mesmas, antes da recolha de amostra para análise.

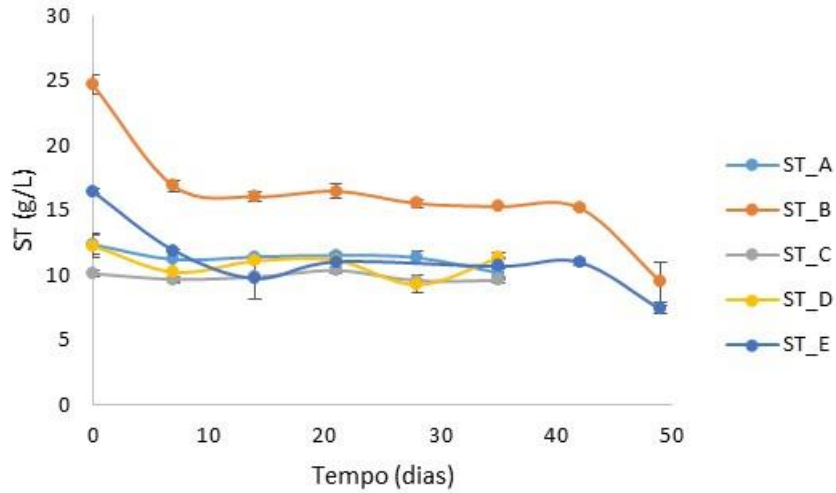


Figura 9.1 – Perfil da concentração de ST para as misturas testadas

À semelhança do que acontece com os ST, também se registaram oscilações na concentração de SVT (Figura 9.2) que poderão ser explicadas com base na purga de sólidos no sistema nos momentos de recolha de amostras, no crescimento da biomassa em consequência dos processos de hidrólise, solubilização e degradação da matéria orgânica.

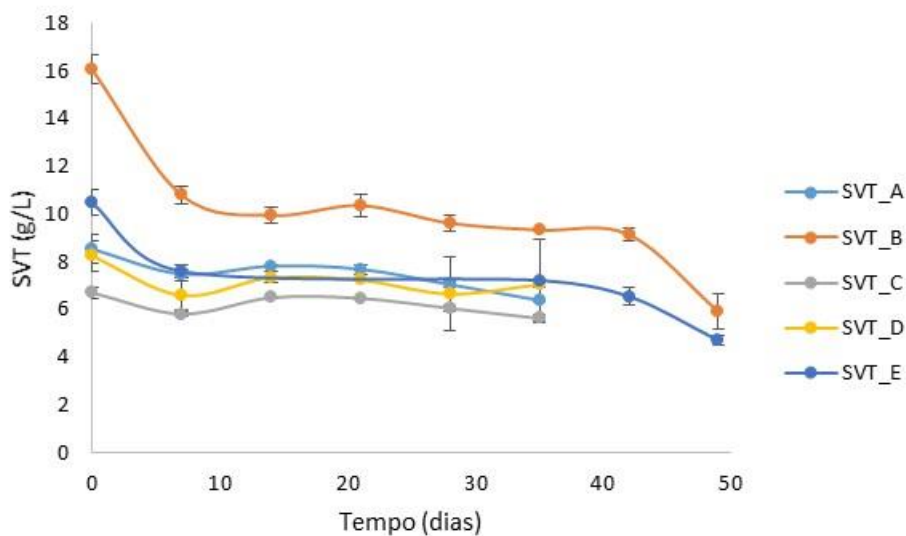


Figura 9.2 – Perfil da concentração de SVT para as misturas testadas.

Analisando o gráfico da Figura 9.3, verifica-se que os valores de SSV, depois dos primeiros dez dias de operação, se mantêm relativamente estáveis para todas as misturas testadas. O decréscimo acentuado na concentração de SSV, observado nos primeiros dias de operação, poderá estar relacionado com os processos de hidrólise e solubilização e degradação de matéria orgânica que caracterizam as etapas iniciais da digestão anaeróbia. As ligeiras oscilações verificadas durante o tempo de operação restante poderão resultar, por um lado, da continuidade dos processos referidos anteriormente (hidrólise e solubilização da matéria particulada) e, por outro lado, do crescimento da biomassa, em consequência da degradação da matéria orgânica. É ainda importante salientar que as variações registadas na CQOt (Figura 9.4) seguem a mesma tendência de evolução dos perfis de concentração de sólidos, como seria de esperar, atendendo às elevadas cargas orgânicas dos substratos testados.

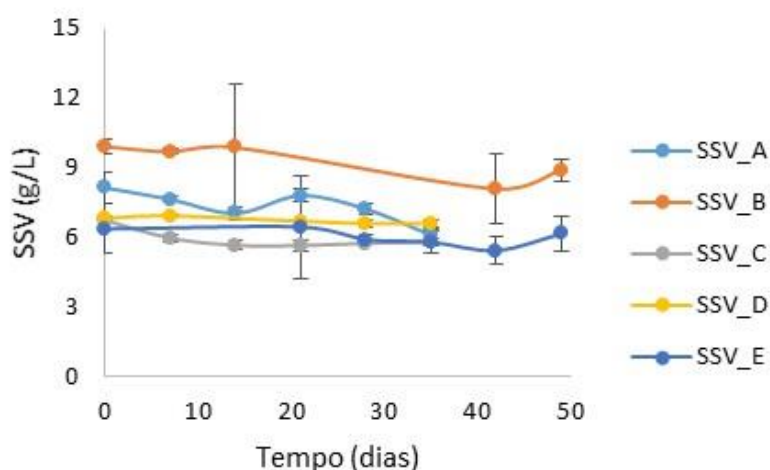


Figura 9.3 – Perfil da concentração de SSV para as misturas testadas

9.3 Carência Química de Oxigénio e Azoto

No que se refere às eficiências de remoção de matéria orgânica, em termos de CQOt (Tabela 9.3), conclui-se que, entre os ensaios de codigestão (ensaios C, D e E), a mistura C (LE+CB+EV) apresentou maior eficiência de remoção (41%), sendo ainda ligeiramente superior à eficiência de remoção registada no ensaios de digestão anaeróbia de chorume de bovino como único substrato (38,9%), ao contrário do que se verificou

com a eficiência de remoção de SVT (Tabela 9.2) . Por outro lado, comparando os ensaios em que se utilizou como substrato lamas de ETAR (ensaios A, C e D), a eficiência de remoção de CQO foi superior (43%) no ensaio de digestão anaeróbia de lamas de ETAR como único substrato (ensaio A), sendo, porém, próxima da eficiência de remoção de CQO observada no ensaio de codigestão C (LE+CB+EV), de 41%. O ensaio de codigestão de lamas de ETAR com chorume de bovinos (ensaio D) resultou numa remoção de matéria orgânica, em termos de CQO, de 34%, após um período de operação de 35 dias

Tabela 9.3 – Eficiência de remoção CQOt, razão CQOt/TKN, razão CQOs/CQOt

Ensaio	Ef. Remoção CQOt (%)	CQOt/N _(final)	CQOs/CQOt _(final)
A (LE)	43.02	23.48	0.033
B (CB)	38.89	91.71	0.091
C (LE+CB+EV)	41.33	15.18	0.45
D (LE+CB)	34.09	28.96	0.07
E (CB+EV)	33.33	103.85	0.067

A razão CQOt/N no final do processo de DA apresenta-se bastante variável entre as diferentes misturas. A DA das lamas de ETAR (mistura A) e a co-digestão das mesmas com chorume bovino (mistura D) apresentaram valores para a razão CQOt/TKN ajustados aos valores de referência (Kondusamy e Kalamdhad, 2014), o que denota um equilíbrio entre o carbono e o azoto.

Os elevadíssimos valores da razão CQOt/N das misturas B e E (91,7 e 103,8) indiciam um desequilíbrio do sistema devido à elevada concentração de carbono, predominantemente na forma particulada, típica do chorume de bovinos e dos efluentes vinícolas (Castrillon et al., 2011; Ioannou et al., 2015). Em contrapartida, os baixos valores da razão CQOt/N da mistura C (15.18) sugerem uma acumulação de azoto no sistema, a qual poderá justificar o facto de 45% da CQOt corresponder à fração solúvel, após o terminus do tempo de operação do digestor, indicando potenciais fenómenos de inibição por azoto. (Abbasi et al., 2012)

A razão CQOs/CQOt reflete a concentração de matéria orgânica facilmente acessível para a degradação microbiana, sendo, por isso, desejável, que este valor seja tão elevado quanto possível, no decorrer do processo de digestão anaeróbia, tendo em consideração as características dos substratos utilizados. Nos restantes ensaios (A, B, D e E), a razão

CQOs/CQOt, no final do processo, apresentou valores inferiores a 10%, sugerindo que a matéria orgânica biodisponível foi utilizada pelos microrganismos.

As oscilações nos valores de CQOt para a mistura E (CB + LE) observadas na Figura 9.4 refletem a deficiente homogeneização do sistema, durante a etapa de amostragem, inclusive. Ao fim de 35 dias de operação no caso dos ensaios A, C e D e 49 dias de operação no caso dos ensaios B e E, ainda se pode observar uma elevada concentração de matéria orgânica em termos de CQOt, para todos os ensaios realizados. Contudo, os resultados obtidos sugerem uma tendência para estabilização do proceso, em termos de remoção de matéria orgânica. Tal facto poderá estar associado à elevada carga de sólidos presente nos substratos testados, com os processos de hidrólise e solubilização a limitar a degradação microbiana da matéria orgânica. Uma outra explicação para este fenómeno poderá estar relacionada com fenómenos de inibição, quer pela acumulação de ácidos gordos voláteis (Pullmmanappallil et al., 2001), no caso das misturas com razão C/N demasiado elevada, quer pela acumulação de compostos de azoto (Calli et al., 2005), no caso das misturas com razão C/N reduzida, conforme sugerido anteriormente para o ensaio C. Neste contexto, é ainda importante referir que os processos de hidrólise e solubilização, que são frequentemente a etapa limitante na digestão anaeróbia dos substratos testados, poderão ser potenciados através da aplicação de pré-tratamentos (Gao, 2011). Além disso, a melhoria da eficiência do processo poderá ser também conseguida através de uma alteração da composição ponderada/proporção de cada substrato nas misturas testadas.

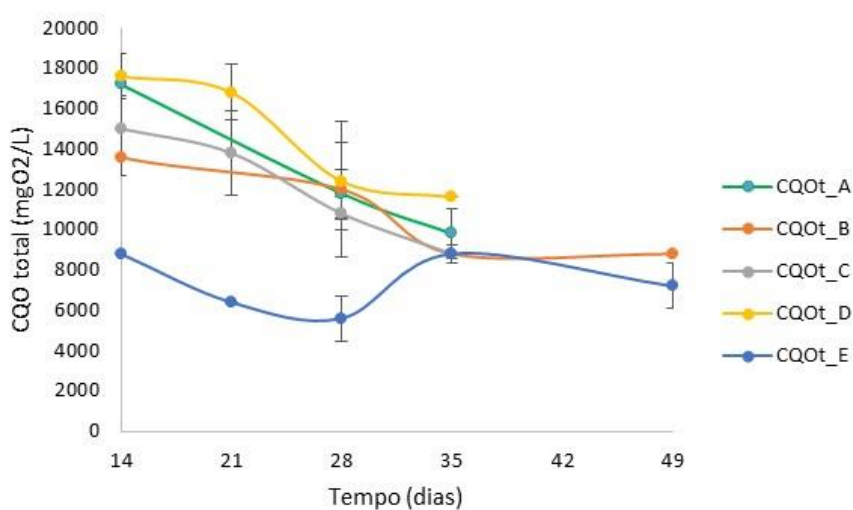


Figura 9.4 – Perfil da concentração de matéria orgânica em termos de CQOt para as misturas testadas

As cargas orgânicas aplicadas (OLR), para cada ensaio, encontram-se registradas na Tabela 9.4. Importa referir que, para o cálculo da OLR, considerou-se que os digestores assumem um modo de operação similar ao dos Reatores Descontínuos Sequenciais Anaeróbios (ASBR) e que o volume de lamas decantadas, no fim de cada ciclo de operação, corresponde a, aproximadamente, 10% do volume útil do reator.

Tabela 9.4 – Carga Orgânica Volumétrica Aplicada (OLR) para as diferentes misturas testadas

Ensaio	OLR (kg SVT m ⁻³ d ⁻¹)	Eficiência de Remoção SVT (%)
A (LE)	0.22	25.15
B (CB)	0.30	63.17
C (LE+CB+EV)	0.17	16.01
D (LE+CB)	0.21	14.48
E (CB+EV)	0.19	55.07

As OLRs calculadas, para todas as misturas, são bastante inferiores às referenciadas na literatura (Robbins et al., 1983; Quasim e Warren, 1984; e Ghaly et al., 2011). No conjunto dos ensaios realizados, a OLR variou entre 0.17 e 0.30 kg SVT m⁻³d⁻¹. As maiores eficiências de remoção de SVT, 55% e 63%, foram observadas a uma OLR de 0.19 kg SVT m⁻³d⁻¹ usando como substrato chorume de bovinos (ensaio E) e 0.30 kg SVT m⁻³d⁻¹ usando como substrato chorume de bovinos e efluentes vinícolas, respetivamente. Por outro lado, o ensaio em que se observou a menor eficiência de remoção de matéria orgânica, em termos de SVT (16%), foi também o ensaio C que correspondeu a menor carga orgânica volumétrica aplicada 0.17 kg SVT m⁻³d⁻¹, na codigestão de chorume de bovino, lamas de ETAR e efluente vinícola). Os resultados obtidos indicam que, embora a OLR seja um parâmetro operacional cujo controlo é de extrema importância para assegurar a eficiência do processo, não foi possível detetar uma relação direta entre a carga orgânica aplicada e a eficiência de remoção de matéria orgânica, em termos de SVT, facto que demonstra a existência de vários parâmetros de operação e fatores que influenciam no processo, entre os quais as características e a composição dos substratos, tal como referido anteriormente.

9.4 Análise Estatística

As taxas de biodegradabilidade calculadas apresentam-se na Tabela 9.5 e refletem o aumento da eficiência do processo de digestão, uma vez que houve aumento das taxas de DBA para algumas misturas.

Estatísticas incluindo média e desvio padrão foram calculados para os dados recolhidos e os resultados foram analisados através de um teste ANOVA (intervalo de confiança de 95%). Utilizou-se um teste de Bonferroni para comparar os valores médios e para avaliar a significância das diferenças entre os valores médios. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o *software* SPSS, versão 22 (SPSS, Chicago,IL).

A análise estatística das taxas de degradação máxima dos diferentes ensaios de co-digestão, registadas na Tabela 9.5, permite concluir que para um intervalo de confiança de 95%, há diferenças significativas entre as misturas, sig = 0.002, (P<0.01)

Tabela 9.5 – Média das taxas máximas de biodegradabilidade máxima das misturas testadas

Ensaio	Média das taxas máximas de BDA (gO ₂ /gSSVd)
A (LE)	0.28 ^{ad} ±0.1
B (CB)	0.03 ^{bcd} ±0.01
C (LE+CB+EV)	0.08 ^{cbde} ±0.03
D (LE+CB)	0.12 ^{dabce} ±0.03
E (CB+EV)	0.003 ^{ebcd} ±0.001

A análise dos testes Post Hoc permite concluir que as diferenças apontadas pelo teste ANOVA Unidirecional refletem que:

- A mistura A difere significativamente das misturas B,C e E. Entretanto, embora haja diferenças significativas, a codigestão das lamas com chorume bovino (mistura D) e com efluentes vinícolas (mistura C) não aumentou a taxa de biodegradabilidade comparativamente a DA das lamas como substrato único (mistura A);
- A mistura B difere significativamente apenas da mistura A. Embora a análise estatística não tenha apontado diferenças significativas entre as demais misturas, a codigestão de chorume bovino com LE e EV (mistura C) e com LE (mistura D) aumentou a biodegradabilidade da matéria orgânica;

- A mistura C difere significativamente somente da mistura A Houve um aumento da taxa de biodegradabilidade com a codigestão do chorume bovino com outros cosubstratos em relação a DA de chorume como substrato único (mistura B);
- A mistura D não difere significativamente de nenhuma das misturas testadas, entretanto, houve um aumento da taxa de biodegradabilidade da matéria orgânica comparativamente com a digestão anaeróbia do chorume como substrato único (mistura B);
- A mistura E difere significativamente apenas da mistura A pois a codigestão de chorume e efluentes vinícolas apresenta uma taxa de BDA muito inferior a taxa de BDA da digestão anaeróbia de lamas de ETAR.

Ressalta-se que a análise estatística das taxas de BDA das misturas A (LE+IN) e D (LE+CB) apresentou-se no limiar, ou seja, $P=0.05$, assim, embora não haja diferenças significativas, pode-se afirmar que há potencial para a biometanização.

9.5 Produção teórica de biogás

A produção teórica de metano foi calculada em função da concentração de SVT removida no processo e os resultados estão explicitados na Tabela 9.6.

Tabela 9.6 – Produção teórica de metano para as diferentes misturas testadas.

Ensaio	Produção teórica de biogás	
	($m^3 kg SVT_{removido}$)	OLR ($kg SVT m^{-3} d^{-1}$)
A (LE)	0.18	0.22
B (CB)	0.04	0.30
C (LE+CB+EV)	0.37	0.17
D (LE+CB)	0.33	0.21
E (CB+EV)	0.07	0.19

Em teoria, a produção de metano aumentou com a codigestão comparativamente com DA de substratos únicos. Embora as OLRs tenham reduzido com a codigestão, houve um aumento da produção teórica de biogás. Esta relação também foi reportada por Nuchdang e Phalakornkule (2012) que observaram que a taxa de produção de biogás reduziu significativamente com o aumento da OLR de 1.7 para 2.9 $g CQO L^{-1} d^{-1}$ e de 2.9 para 5.0 $g CQO L^{-1} d^{-1}$.

10. CONCLUSÕES

Este estudo permitiu concluir que a codigestão de diferentes substratos orgânicos pode potenciar a produção de biogás comparativamente à digestão anaeróbia de substratos isolados, na medida em que permite equilibrar a razão carbono/azoto, através da mistura de diferentes tipos de substratos orgânicos, providenciando valores próximos dos recomendados para este processo biológico, adequado para o tratamento e valorização de resíduos e efluentes. Neste sentido, a codigestão de chorume e lamas (mistura D) afigura-se mais vantajosa para assegurar as necessidades em carbono e azoto, de uma forma mais equilibrada, contribuindo para evitar fenómenos de inibição pela acumulação de ácidos gordos voláteis ou compostos de azoto, quando comparada com a DA de chorume como substrato único (mistura B).

Relativamente à eficiência do processo em termos de CQO total removida, pode-se afirmar que, embora não tenha se verificado melhoria com a codigestão relativamente a DA de lamas de ETAR (mistura A), observou-se melhorias comparativamente a DA de chorume (B).

Em termos de produção teórica de biogás, a codigestão de substratos orgânicos parece ser benéfica, tendo-se revelado superior em todas as misturas comparativamente a DA de substratos únicos substratos. A mistura C (LE+CB+EV) apresentou a maior produção teórica de biogás.

As análises estatísticas dos dados, permitem concluir que há diferenças significativas em termos das taxas de biodegradabilidade das misturas. O aumento da taxa de biodegradabilidade foi observado entre as misturas C e D relativamente a DA do chorume como substrato único (mistura B) reafirmando o aumento da eficiência do processo de digestão em termos da utilização de co-substratos. Embora tenham sido encontradas diferenças significativas na co-digestão das misturas C e E em relação a DA das lamas (mistura A) estas não foram positivas, visto que houve uma redução das taxas de biodegradabilidade.

Assim sendo, o ensaio de codigestão com melhores resultados em termos de taxa de biodegradabilidade foi o ensaio D (LE+CB), seguidamente do ensaio C (LE+CB+EV).

Pretende-se com os resultados obtidos no presente estudo, contribuir para aumentar o conhecimento técnico e científico no domínio da (co)digestão anaeróbia de resíduos e

efluentes agropecuários e agroindustriais que, pela sua complexidade e potencial impacto ambiental, carecem de maior controle, tendo em vista o desenvolvimento de uma solução integrada que possa responder, por um lado, à valorização deste tipo de resíduos e, por outro lado, ao quadro legal e às políticas de ordenamento do território

Para assegurar a continuidade desta linha de investigação, em trabalhos futuros, sugere-se um estudo sobre a composição ponderada ótima de diferentes substratos constituintes das diferentes misturas testadas, uma vez que cada substrato contribui com distintas quantidades de nutrientes para o sistema. Verificar a aplicação de pré-tratamentos destes resíduos, é uma mais-valia, já que, proporcionam um aumento da eficiência do processo de co-digestão.

Para estudos posteriores sugere-se ainda que sejam testados co-tratamentos com vista ao aumento das taxas de biodegradabilidade das misturas de co-substratos testados, como a bioaugmentação e o uso de surfactantes.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbasi, T., S.M. Tauseef, e S.S. Abbasi. "Anaerobic digestion for global warming control and energy generation - An overview." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012: 16:3228-3242.
- Abouelenien, F., Y. Nakashimada, e N. Nishio. "Dry mesophilic fermentation of chicken manure for production of methane by repeated batch culture." *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2009: 107:293-295.
- Aeyeman, F.O., e W. Tao. "Anaerobic co-digestion of food waste and dairy manure: Effects of food waste particle size and organic loading rate." *Journal of Environmental Management*, 2014: 133:268-274.
- Alzate, M.E., R. Munoz, F. Rogalla, F. FDZ-Polanco, e S.I. Perez-Elvira. "Biochemical methane potential of microalgae: influence of substrate to inoculum ratio, biomass concentration and pretreatment." *Bioresource Technology*, 2012: 123:488-494.
- Appels, L., A.A. Vam, K. Willems, J. Degreve, I.J. Van, e R. Dewil. "Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for anaerobic digestion of waste activated sludge." *Bioresource Technology*, 2011: 102:4124-30.
- Appels, L., J. Baeyens, J. Degreve, e R. Dewil. "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge." *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008: 34:755-781
- Angelidaki, I., e B.K. Ahring. "Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads:effect of temperature." *Water Research*, 1994: 28:727-731.
- Angelidaki, I., e B.K. Ahring. "Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste:the effect of ammonia." *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1993: 38:560-564.
- Appels, L., A.V. Assche, K. Willems, J. Degrevè, J.V. Impe, e R. Dewil. "Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge." *Bioresources Technology*, 2011: 102:4124-30.
- Astals, S., M. Esteban-Gutierrez, T. Fernando-Arevalo, E. Aymerich, J.L. Garcia-Heras, e J. Mata-Alvarez. "Anaerobic digestion of seven diferent sewage sludges: a biodegradability and modeling study." *Water Research*, 2013: 47:6033-43.
- Astals, S., V. Nolla-Ardevol, e J. Mata-Alvarez. "Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: biogas and digestate." *Bioresource Technology*, 2012: 110:63-70.
- Bayr, S., M. Rantanen, M. Kaparaju, e P. Rintala. "Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of rendering plant and slaughterhouse wastes." *Bioresources Thechnology*, 2012: 104:28-36.4
- Benabdallah, T., J. Dosta, R. Marquez-Serrano, e J. Mata-Alvarez. "Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal." *Water Resources*, 2007: 41:87-94.
- Beyenal, N.Y., T.A. Ozbelge, e H.O. Ozbelge. "Combined effects of Cu²⁺ and Zn²⁺ on activated sludge process." *Water Research*, 1997: 31:699-704.
- Borowski, S., e P. Kubacki. "Co-digestion of pig slaughterhouse waste with sewage sludge." *Waste Management*, 2015: 40:119-126.

- Borowski, S., J. Domanski, e L. Weatherley. "Anaerobic co-digestion of swine and poultry manure with municipal sewage sludge." *Waste Management*, 2014: 34:513-521.
- Borowski, S., J. Domanski, e L. Weatherly. "Anaerobic co-digestion of swine and poultry manure with municipal sewage sludge." *Waste Management*, 2014: 34:513-521.
- Boske, J., B. Wirth, F. Garlipp, J. Mumme, e H. Van den Weghe. "Anaerobic digestion of horse dung mixed with different bedding materials in an upflow solid-state (UASS) reactor at mesophilic conditions." *Bioresource Technology*, 2014: 158:111-118.
- Bougrier, C., J. Delgenes, e H. Carrere. "Combination of thermal treatments and anaerobic digestion to reduce sewage sludge quantity and improve biogas yield." *Process SAfety and Environmental Protection*, 2006: 84:280-284.
- Brown, P., S.K. Ong, e Y. Lee. "Influence of anoxic and anaerobic hydraulic retention time on biological nitrogen and phosphorus removal in membrane bioreactor." *Desalination*, 2011: 270:227-232.
- Brunetti, A., Y. Sun, A. Caravella, E. Drioli, e G. Barbieri. "Process Intensification for greenhouse gas separation from biogás: More efficient process schemes based on membrane-integrated systems." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 35 (2015): 35:18-29.
- Buyukkamaci, N., e A. Filibeli. "Volatile fatty acid formation in an anaerobic hybrid reactor." *Process Biochemical*, 2004: 39:1491-4.
- Callaghan, F.J., D.A.J. Wase, K. Thayanithy, e C.F. Forster. "Continous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure." *Biomass and Bioenergy*, 2002: 27:71-7.
- Calli, B., B. Mertoglu, B. Enanc, e O. Yenigun. "Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors." *Process Biochemistry*, 2005: 1285-1292.
- Carballa, M., F. Omil, e J. Lema. "Improvement of anaerobic digestion operation and digested sludge characteristics using chemical and thermal pre-treatment." *In:10th world congress of anaerobic digestion: proceedings of the10th world congress of anaerobic digestion montreal*, 2004.
- Carlsson, M., A. Lagerkvist, e F. Morgan-Sagastume. "The effect of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review." *Waste Management*, 2012: 32:1634-1650.
- Carlsson, M., A. Lagerkvist, e F. Morgan-Sagastume. "The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion system: A review." *Waste Management*, 2012: 32:1634-1650.
- Carpenter, S.R., N.F. Caraco, D.L. Correl, l R.W. Howarthm, A.N. Sharpley, e V.H. Smith. "Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen." *Ecological Application*, 1998: 8:559-568.
- Carrere, H., Y. Rafrafi, A. Battimelli, M. Torrijos, J.P.P. Delgenes, e C. Motte. "Improving methane production furing the codigestion of waste-activated sludge and fatty wastewater: impact of thermo-alkaline pretreatment on batch and semi-continous processes." *Chemical Engeneering*, 2012: 210:404-9.

- Carucci, G., F. Carrasco, K. Trifoni, M. Majone, e M. Beccari. "Anaerobic digestion of food industry wastes: Effect of codigestion on methane yield." *Journal of Environmental Engineering*, 2005: 131:1037-45.
- Castrillon, L., Y. Fernandez-Nava, P. Ormaechea, e E. Maranon. "Optimization of biogas production from cattle manure by pre-treatment with ultrasound and co-digestion with crude glycerine." *Bioresource Technology*, 2011: 102:7845-7849.
- Castrillon, L., Y. Fernandez-Nava, P. Ormaechea, e E. Maranon. "Methane production from cattle manure supplement with crude glycerine from the biodiesel industry in CSTR and IBR." *Bioresource Technology*, 2013: 127:312-7.
- Chaiprasert, P. "Biogas production from agricultural wastes in Thailand." *Sustainable Energy Environment*, 2011: 63-63.
- Chen, J.L., R. Ortiz, T.W.J. Steele, e D.C. Stuckey. "Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review." *Biotechnology Advances*, 2014: 32:1523-1534.
- Chen, Y., J.J. Cheng, e K.S. Creamer. "Inhibition of anaerobic digestion process: a review." *Bioresource Technology*, 2008: 99:4044-64.
- Cuetos, M., S. Gomez, M. Otero, e A. Moran. "Anaerobic digestion and co-digestion of slaughterhouse waste (SHW): influence of heat and pressure pre-treatment in biogas yield." *Waste Management*, 2010: 30:1780-9.
- Da Ros, C., C. Cavinato, P. Pavan, e D. Bolzonella. "Winery waste recycling through anaerobic co-digestion with waste activated sludge." *Waste Management*, 2014: 34:2028-2035.
- Da Ros, C., C. Cavinato, P. Pavan, e D. Bolzonella. "Winery waste recycling through anaerobic co-digestion with waste activated sludge." *Waste Management*, 2014: 34:2028-2035.
- Dai, X., N. Duan, e L. Dong. "High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestion: stability and performance." *Waste Management*, 2013: 33:308-16.
- Daisy, A., e S. Kamaraj. "The impact and treatment of night soil in anaerobic digester: a review." *Journal of Microbial and Biochemical Technology*, 2011: 43-50.
- Dar, G., e S. Tandon. "Biogas production from pretreated wheat straw, lantana residue, apple and peach leaf litter with cattle dung." *Biological wastes*, 1987: 21:75-83.
- Dareioti, M.A., e M. Kornaros. "Effect of hydraulic retention time (HRT) on the anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes in a two-stages CSTR system." *Bioresource Technology*, 2014: 167:407-415.
- Davidson, A., J.C. Jansen, B. Appelqvist, C. Gruvberger, e M. Hallmer. "Anaerobic digestion potential of urban organic waste: a case study in Malmo." *Waste Management and Research*, 2007: 25:162-9.
- Devlin, R., Esteves.S.R.R., R.M. Dinsdale, e A.J. Guwy. "The effect of acid pretreatment on the anaerobic digestion and dewatering of waste activated sludge." *Bioresource Technology*, 2011: 102:4076-82.
- Dewil, R., L. Appels, J. Baeyens, e J. Degreve. "Peroxidation enhances the biogas production in the anaerobic digestion of biosolids." *Journal of Hazardous Materials*, 2007: 146:577-81.

- Divya, D., L. R. Gopinath, e P.M. Christy. "A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015: 42:690-699.
- Elango, D., M. Pulikesi, P. Baskaralingam, V. Ramamurthi, e S. Sivanesan. "production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage." *Journal of Hazardous Materials*, 2007: 141:301-4.
- Elbeshbishy, E., e G. Nakhla. "Comparative study of the effect of ultrasonication on the anaerobic biodegradability of food waste in single and two-stage systems." *Bioresource Technology*, 2011: 102:3175-3182.
- Estevez, M.M., R. Linjordet, e J. Morken. "Effects of steam explosion and codigestion in the methane production from Salix by mesophilic batch assays." *Bioresource Technology*, 2012: 104:749-56.
- Estevez, M.M., Z. Sapci, R. Linjordet, A. Schnurer, e J. Morken. "Semi-continuous anaerobic co-digestion of cow manure and steam-exploded Salix with recirculation of liquid digestate." *Journal of Environmental Management*, 2014: 136:9-15.
- Fdez-Guelfo, L.A., C. Alvarez-Gallego, M.D. Sales, e L.I.G Romero. "Dry-thermophilic anaerobic digestion of simulated organic fraction of municipal solid waste: process modeling." *Bioresource Technology*, 2011: 102:606-11.
- Fernandes, T.V., K.J. Keesman, G. Zeeman, e J.B. Van Lier. "Effect of ammonia on the anaerobic hydrolysis of cellulose and tributyrin." *Biomass and Bioenergy*, 2012: 47:316-323.
- Fernandez, J., M. Perez, e Romero L.I. "Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW)." *Bioresource Technology*, 2008: 99:6075-80.
- Gajalakshimi, S., E.V. Ramasamy, e S.A. Abbasi. "Vermicomposting of paper waste with the anecic Earth worm *Lampito muritii* Kinberg." *Indian Journal of Chemical Technology*, 2002: 9:306-11.
- Gao, W. "Freezing as a combined wastewater sludge pretreatment and conditioning method." *Desalination*, 2011: 268:170-173.
- Gaval, H., U. Yenal, I. Skiadas, P. Westermann, e B. Ahring. "Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pretreatment at elevated temperature." *Water Resources*, 2003: 37:4561-72.
- Gavala, H., U. yenal, I. Skiadas, P. Westermann, e B. Ahring. "Mesophilic and Thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pretreatment at elevated temperature." *Water Resources*, 2003: 37:4561-72.
- Ghaly, A.E., e M.T. Al-Hattab. "Effect of diurnally cyclic temperature on the performance of a continuous mix anaerobic digester." *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 2011: 7:146-162.
- Ghasimi, S., A. Idris, T. Chuah, e B. Tey. "The effect of C:N:P ratio, volatile fatty acids and Na: levels on the performance of an anaerobic treatment of fresh leachate from municipal solid waste transfer station." *African Journal of Biotechnology*, 2010: 18:4572-81.

- Gikas, P., e P. Romanos. "Effects of tri-valent (Cr(III)) and hexa-valent (Cr(VI)) chromium on the growth of activated sludge." *Journal of Hazardous Materials*, 2006: 133:212-7.
- GMI, Global Methane Initiative. "Global methane emissions and mitigation opportunities fact sheet." 2013: Disponível em: http://www.globalmethane.org/documents/analysis_fs_en.pdf.
- Goméz, S., M.J. Cuetos, J. Cara, A. Morán, e A.I. Garcia. "Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes: Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate." *Renewable Energy*, 2006: 32:2017-24.
- González-Fernandez, C., e P.A. Garcia-Encina. "Impact of substrate to inoculum ratio in anaerobic digestion of swine slurry." *Biomass and Bioenergy*, 2009: 33:1065-1069.
- Grimberg, S.J., D. Hilderbrandt, M. Kinnunen, e S. Rogers. "Anaerobic digestion of food waste through the operation of a mesophilic two-stage pilot scale digester - Assesment of variable loadings on system performance." *Bioresource Technology*, 2015: 178:226-229.
- Gupta, P., R.S. Singh, A. Sachan, A. Vidyarthi, e A. Gupta. "A re-appraisal on internsification of biogas production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012: 16:4908-4916.
- Hansen, K.H., I. Angelidaki, e B.K. Ahring. "Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia." *Water Research*, 1998: 32:5-12.
- Harris, P.W., e B.K. McCabe. "Review of pre-treatments used in anaerobic digestion and their potential application in high-fat cattle slaughterhouse wastewater." *Applied Energy*, 2015: 155:560-575.
- Hashimoto, A.G. "Effect of inoculum/substrate ratio on methane yield and production rate from straw." *Biological Wastes*, 1989: 28:247-55.
- Hejnfelt, A., e I. Angelidaki. "Anaerobic Digestion of slaughterhouse by-products." *Biomass and Bioenergy*, 2009: 33:1046-1054.
- Hidaka, T., F. Wang, e J. Tsumori. "Comparative evaluation of anaerobic digestion for sewage sludge and various organic wastes with simple modeling." *Waste Management*, 2015: 43:144-151.
- Hiraoka, M., N. Takeda, S. Sakai, e A. Yasuda. "Highly efficient anaerobic digestion with thermal pretreatment." *Water Science Technology*, 1985: 17:529-35.
- Hobson, P.N., e B.G. Shaw. "Inhibition of methane production by *Methanobacterium formicum*." *Water Research*, 1976: 10:849-852.
- Huang, J., e K.L. Pinder. "Effects of calcium on development of anaerobic acidogenic biofilms." *Biotechnology Bioengineering*, 1995: 45:212-8.
- Ioannou, L.A., G.L. Puma, e D. Fatta-Kassinos. "Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A Review." *Journal of Hazardous Materials*, 2015: 286:343-368.
- Jackson-Moss, C.A., J.R. Duncan, e D.R. Cooper. "The effect of calcium on anaerobic digestion." *Biotechnology Letters*, 1989: 11:219-24.

- Jae, K.C., C.P. Soon, e H.N. Chang. "Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes." *Bioresources Technology*, 1995: 2:245-253.
- Jensen, P.D., S. Astals, M. Devadas, e D.J. Bastone. "Anaerobic codigestion of sewage sludge and glycerol, focusing on process kinetics, microbial dynamics and sludge dewaterability." *Water Resource*, 2014: 67:355-366.
- Jin, P., S.K. Bhattacharya, C.J. Williams, e H. Zhang. "Effects of sulfide addition on copper inhibition in methanogenic systems." *Water Resources*, 1998: 32:977-88.
- Kacprzak, A., L. Krzystek, e S. Ledakowicz. "Co-digestion of agricultural and industrial wastes." *Chemical Papers*, 2010: 64:127-131.
- Kameswari, S., C. Kalyanaraman, e K. Thanasekaran. "Evaluation of various pre-treatment process on tannery sludge for enhancement of soluble chemical oxygen demand." *Clean Technology Environmental Policy*, 2014: 16:369-376.
- Karim, K., R. Hoffman, K.T. Klasson, e M.H. Al-Dahhan. "Anaerobic digestion of animal waste: effect of mode of mixing." *Water Resources*, 2005: 39:3597-606.
- Kayahanian, M. "Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions." *Environmental Technology*, 1999: 20:355-365.
- Kim, H.W., J.Y. Nam, e H.S. Shin. "A comparison study on the high-rate co-digestion of sewage sludge and food waste using a temperature-phased anaerobic sequencing batch reactor system." *Bioresource Technology*, 2011: 102:7272-9.
- Kim, J., et al. "Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge." *Journal Bioscience Bioengineering*, 2003: 95:271-275.
- Kim, M., Y-H. Ahn, e R. Speece. "Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs thermophilic." *Water Resources*, 2002: 36:4369-85.
- Kondusamy, D., e A.S. Kalamdhad. "Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production - A review." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014: 2:1821-1830.
- Koop, J., J. Muller, N. Dichtl, e J. Schwedes. "Anaerobic digestion and dewatering characteristics of mechanically disintegrated excess sludge." *Water Science Technology*, 1997: 36:129-36.
- Kothari, R., A.K. Pandley, S. Kumar, V.V Tyagi, e S.K Tyagi. "Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014: 39:174-195.
- Kugelman, I.J., e P.L. McCarty. "Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment." *Journal Water Pollution Control Federation*, 1964: 37:97-116.
- Lauterback, B., M. Ortner, R. Haider, e W. Fuchs. "Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor." *Water Resources*, 2012: 46:4861-4869.
- Li, D., et al. "Effects of feedstock ration and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and cow manure." *Bioresource Technology*, 2015: 319-326.

- Li, Y., S.Y. Park, e J. Zhu. "Solid-Stat anaerobic digestion for methane production from organic waste." *Renewable Sustainable Energy*, 2011: 15:821-6.
- Li, Y., e Y. Jin. "Effects of thermal pretreatment on acidification phase during two-phase batch anaerobic digestion of kitchen waste." *Renewable Energy*, 2015: 77:550-7.
- Liew, L.N., J. Shi, e Y. Li. "Enhancing the solid-state anaerobic digestion of fallen leaves through simultaneous alkaline treatment." *Bioresources Technology*, 2011: 102:8828-34.
- Lindmark, J., E. Thorin, R.B. Fdhila, e E. Dahlquist. "Effects of mixing on the result of anaerobic digestion: Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014: 40:1030-1047.
- Mahnert, P., M. Heiermann, e B. Linke. "Batch and semi-continous production from different grass species." *Agricultural Engineering International*, 2005: 7.
- Martí-Herrero, J., et al. "Cow, sheep and llama manure at psychrophilic anaerobic co-digestion with low cost tubular digesters in cold climate and high altitude." *Bioresource Technology*, 2015: 181:238-246.
- Massé, D.I., L. Masse, Y. Xia, e Y. Gilbert. "Potential of low-temperature anaerobic digestion to adress current environmental concerns on swine production." *Journal of Animal Science*, 2010: 88:E112-E120.
- Masse, L., D.K. Massé, e K.J. Kennedy. "Effect of hydrolysis pretreatment on fat degradation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater." *Process Biochemical*, 2003: 38:1365-72.
- Mayhew, M., M. Le, C. Brade, e D. Harrison. "The united utilities enzume hydrolysis process - validation of phased digestion at full-scale to enhance pathogen removal." in: *Residuals and Biosolids Conference. proceedings of the Residuals and Biosolids Conference Baltimore*, 2003.
- Mendes, A., E. Pereira, e H. de Castro. "Effect of the enzymatic hydrolysis pretreatment of lipids-rich wastewater on the anaerobic biodigestion ." *Biochemical Engineeing Journal*, 2006: 32:185-90.
- Mata-Alvarez, J., J. Dosta, Romero-Guiza. M.S., M. Peces, e S. Astals. "A crtical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014: (36) 412-427.
- McCarty, P.L. "Anaerobic waste treatment fundamentals III." *In:Public Works*, 1964: 95:91.
- Melamane, S., R. Tandlich, e J. Burgess. "Anaerobic digestion of fungally pre-trated wine distillery wastewater." *African Journal of Biotechnology*, 2007: 6:1990-1993.
- Moghaddam, E.A., S. Ahlgren, C. Hulteberg, e A. Nordberg. "Energy balance and global warming potential of biogas-based fuels from a life cycle perspective." *Fuel Processing Technology*, 2015: 132:74-82.
- Moletta, R. "Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion." *Water Science and Technology*, 2005: 51:137-44.
- Montanes, R., M. Perez, e R. Solera. "Anaerobic mesophilic co-digestion of sewage sludge and sugar beet pulp lixiviation in bath reactors: Effect of control." *Chemical Engineering Journal*, 2010: 255:492-499.

- Monte.M. “Contributo para o Estudo da Valorização Energética de Biogás em Estações de Águas Residuais.” *Dissertação de Mestrado, FCT-UNL*, 2010: 37-78.
- Moon, H.C., e I.S. Song. “Enzymatic hydrolysis of food waste and methane production using UASB bioreactors.” *Internationa Journal Green Energy*, 2011: 8:361-371.
- Nakhla, G., M. Al-Sabawi, A. Bassi, e V. Liu. “Anaerobic treatability of hight oil and grease rendering wastewater.” *Journal Hazard Materials*, 2003: 102:243-55.
- Nathao, C., U. Sirisukpoka, e N. Pisutpaisal. “Production of hydrogen and methane by one and two stage fermentation of food waste.” *Hydrogen Energy*, 2013: 38:15764-15769.
- Nordell, E., B. Nilsson, S.N. Paledal, K. Karisalmi, e J. Moestedt. “Co-digestion of manure and industrial waste - The effects of trace element addition.” *Waste Management xxx* (2015): article in press.
- Noutsopoulos, C., D. Mamais, K. Antoniou, C. Avramides, P. Oikonomopoulos, e I. Fountoulakis. “Anaerobic co-digestion of grease sludge and sewage sludge: the effect of organic loading and grease sludge content.” *Bioresource Technology*, 2013: 131:452-9.
- Nuchdang, S., e C. Phalakornkule. “Anaerobic digestion of glycerol and co-digestion of glycerol and pig manure.” *Journal Environmental Management*, 2012: 101:164-72.
- Oz, N.A., e A.C. Uzun. “Ultrasound pretreatment for enhanced biogas production from olive mill wastewater.” *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015: 22:565-572.
- Patel, P., e D. Madamwar. “Surfactants in anaerobic digestion of salty cheese whey using upflow fixed film reactor for improved biomethanation.” *process Biochemistry*, 1998: 33:199-203.
- Pind, P.F., I. Angelidaki, B.K. Ahring, K. Stamatelatou, e G. Lyberatos. “Monitoring and control of anaerobic reactors.” *Biomethanation*, 2003: 135-182.
- Pirra, A. “Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da região demarcada do Douro.” *Dissertação para obtenção do grau de doutor, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro*, 2005: 326.
- Pitk, P., P. Kaparaju, J. Palatsi, R. Affes, e R. Vilu. “Co-digestion of sewage sludge and sterilized solid slaughterhouse waste: methane production efficiency and process limitation.” *Bioresource Technology*, 2013: 134:227-32.
- Preeti, R.P., e G. Seenayya. “Improvement of methanogenesis from cow dung and poultry littler waste digesters by addition of iron.” *World Journal of microbiology and Biotechnology*, 1994: 10:211-4
- Prochazka, J., P. Dolejs, J. MacA, e M. Dohanyos. “Stability and inhibition of anaerobic processes caused by insufficiency or excess of ammonia nitrogen.” *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012: 93:439-447.
- Pullmmanappallil, P.C., D.P. Chynoweth, L. Gerasimos, e S.A. Svoronos. “Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a hight concentration of propionic acid.” *Bioresources Technology*, 2001: 78:165-9.
- Puyuelo, B., S. Ponsá, T. Gea, e A. Sánchez. “Determining C/N ratios for typical organic waste using biodegradable fractions.” *Chemosphere*, 2011: 85:653-9.

- Quasim, S.R., e K. Warren. "Methane gas production from anaerobic digestion of cattle manure." *Energy Sources*, 1984: 7:319-341.
- Rafique, R., T. Poulsen, A-S. Nizami, Z-u-Z. Asam, J. Murphy, e G. Kiely. "Effect of thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatments to enhance methane production." *Energy*, 2010: 35:4556-61.
- Rajagopal, R., D. Masse, e G. Singh. "A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia." *Bioresource Technology*, 2013: 143:632-641.
- Razaviarani, V., I.D. Buchaman, S. Malik, e H. Katalambula. "Pilot scale anaerobic co-digestion of municipal wastewater sludge with biodiesel waste glycerine." *Bioresource Technology*, 2013: 133:206-212.
- RCM, Resolução do Conselho de Ministros. "RCM nº20/2013." 2013: Diário da República, 1º série - nº70 - 10 abril de 2013.
- RCM, Resolução do Conselho de Ministros. "RCM nº80/2008." *RCM nº80/2008*, 2008.
- Riau, V., M.A. De la Rubia, e M. Pérez. "Upgrading the temperature-phased anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment." *Chemical Engineering Journal*, 2015: 259:672-681.
- Ribeiro, N. J. M. S. "Estudos dinâmicos do processo de digestão anaeróbia com vista ao desenvolvimento de um sistema inteligente de supervisão baseado em conhecimento. ." *Universidade do Minho; Escola de engenharia; Departamento de engenharia biológica.*, 1999.
- Rico, C., J.L. Rico, I. Tejero, N. Munoz, e B. Gomez. "Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate." *Waste Management*, 2011: 31:2167-2173.
- Rizk, M.C., R. Bergamasco, e T.C.R. Granhen. "Anaerobic digestion of fruit and vegetable waste and sewage sludge." *international Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2007: 5:1.
- Robbins, J.E., M.T. Arnold, e J.E. Weiel. "Anaerobic digestion of cellulose dairy cattle manure mixtures." *Agricultural Wastes*, 1983: 8:105-118.
- Rodrigues, A.C., A.I. Ferraz, e M. Brito. "Biotecnologia ambiental. Protocolos das aulas práticas." *IPVC; Escola Superior Agrária.*, 2014.
- Ryden, J.C., D.C. Whitehead, D.R. Lockyer, R.B. Thompson, J.H. Skinner, e E.A. Garwood. "Ammonia emission from grassland and livestock production system in the UK." *Environmental Pollution*, 1987: 48:173-184.
- Satyanarayan, S., e P.R. Murkute. "Biogas Production enhancement by Brassica compestris amendment in cattle dung digesters." *Biomass and Bioenergy*, 2008: 32:210-5.
- Sawatdeenarunat, C., K.C. Surendra, D. Takara, H. Oechsner, e S.K. Khanal. "Anaerobic digestion of lignocelulosic biomass: Challenges and opportunities." *Bioresource Technology*, 2015: 178:178-186.
- Sawayama, S., C. Tada, K. Tsukahara, e T. Yagishita. "Effect of ammonium addition on methanogenic community in fluidized bed anaerobic digestion." *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2004: 97:65-70.

- Shafiei, M., M.M. Kabir, H. Zilouei, H.I. Sarvar, e K. Karimi. "Techno-economical study of biogas production improved by steam explosion pretreatment." *Bioresource Technology*, 2013: 148:53-60.
- Shang, Meng, Hou, e Haobo. "Studies on effect of peracetic acid pretreatment on anaerobic fermentation biogas production from sludge." *Power and Energy Engineering Conference, APPEEC*, 2009: Acesso em: <http://dx.doi.org/101109/appeec.2009.4918789>.
- Silvestre, G., A. Bonmatí, e B. Fernandez. "Optimisation of sewage sludge anaerobic digestion through co-digestion with OFMSW: Effect of collection system and particle size." *Waste Management*, 2015: 43:137-143.
- Smith, D.B., e C.B. Almquist. "The anaerobic co-digestion of fruit and vegetable waste and horse manure mixtures in a bench-scale, two-phase anaerobic digestion system." *Environmental Technology*, 2014: (35) 859-867.
- Steffen, R., O. Szolar, e R. Braim. "Feedstocks for anaerobic digestion." *Institute for Agrobiotechnology Tulln University of Agricultural Sciences Vienna*, 2012.
- Steffen, R., O. Szolar, e R. Braun. "Feedstocks for anaerobic digestion." *Report, Vienna: Institute for Agro-Biotechnology, Tull University of Agricultural Sciences*, 1998.
- Sung, S., e T. Liu. "Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion." *Chemosphere*, 2003: 53:43-52.
- Taherzadeh, M.J., e K. Karimi. "Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review." *International Journal of Molecular Sciences*, 2008: 9:1621-51.
- Tasneem Abbasi, S.M., e S.A. Tauseef. "Anaerobic digestion for global warming control and energy generation - An overview." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012: (16) 3228-3242.
- Tiehm, A., K. Nickel, M. Zellhom, e U. Neis. "ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization." *Water Resource*, 2001: 35:2003-2009.
- Uckun, K.E., A.P. Trzcinski, W. Jern, e Y. Liu. "Bioconversion of food waste to energy: A review." *Fuel*, 2014: 134:298-99.
- Valo, A., H. Carrere, e J. Delgenes. "Thermal, chemical and thermo-chemical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion." *Journal Chemical Technology Biotechnology*, 2004: 79.
- Valo, A., H. Carrere, e J.P. Delgenes. "Thermal, chemical and Thermochemical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion." *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 2004: 79:1197-1203.
- Vandevivere, P., L. De Baere, e W. Verstraete. "Types of anaerobic digester for solid waste." *Biomethanation of the organic fraction of municipal solid wastes. London: IWA Press*, 2003: 112-40.
- Ventura, J.S., J. Lee, e D. Jahng. "A comparative study on the alternating mesophilic and thermophilic two-stage anaerobic digestion of food waste." *Journal of Environmental Sciences*, 2014: 26:1274-1283.

- Vivekanand, A., E.F. Olsen, V.G.H. Eijsink, e S.J. Horn. "Effect of different steam explosion conditions on methane potential and enzymatic saccharification of birch." *Bioresource Technology*, 2013: 127:343-9.
- Vivekanand, V., VGH. Eijsink, e HornS.J. "Biogas production from the brown seaweed *Saccharina latissima*: Thermal pretreatment and codigestion with wheat straw." *Journal of Applied Phycology*, 2011: 24:1295-301
- Wang, X., G. Yang, Y. Feng, G. Ren, e X. Han. "Optimizing feedin composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw." *Bioresource Technology*, 2012: 120:78-83.
- Wang, X.J., Y.Z. Yang, e G.X. Ren. "Potential for biogas production from anaerobic co-digestion of dairy and chicken manure with corn stalks." *Advanced Material Research*, 2011: 347-353:2484-92.
- Weemaes, M., e M. Verstraete. "Evaluation of current wet sludge disintegration techniques." *journal Chemical Technology Biotechnology*, 1998: 73:83-92.
- Weemes, M., e W. Verstraete. "Evaluation of current wet sludge disintegration techniques." *Journal Chemical Technology Biotechnology*, 1998: 73:83-92.
- Wilson, C., J.T. Novak, e S.N. Murthy. "Thermal hydrolysis of the lipid and protein fractions of wastewater sludge: implications for digester performance and operational considerations." *Water Environment Federation*, 2009: 3918-3922.
- Wei, S., H. Zhang, X. Cai, J. Xu, J. Fang, e H. Liu. "Psychrophilic anaerobic co-digestion of highland barley straw with two animal manures at high altitude for enhancing biogas production." *Energy Conversion and Management*, 2014: 88:40-48.
- Yenigun, O., e B. Demirel. "Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review." *Process Biochemistry*, 2013: 48:901-11.
- Yeon, I.T., K.R. Lee, K.H. Ahn, e S.H. Lee. "Effeccts of ozone treatment on the biodegradability of sludge from municipal wastewater treatment plants." *Water Science Technology*, 2002: 46:421-425.
- Yu, H.Q., J.H. Tay, e H.H.P. Fang. "The roles of calcium in sludge granulation during UASB reactor start-up." *Water Resources*, 2001: 35:1052-60.
- Zang, C. et al. "Batch and semi-continous anaerobic digestion of food waste in a dual solid-liquid system." *Bioresources Technology*, 2013: 145:10-6.
- Zhang, C., H. Su, J. Baeyens, e Tianwei Tan. "Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014: 38:383-392.
- Zhou, H.B., e G.Z. Qiu. "Inhibitory effect of ammonia nitrogen on specific methanogenic activity of anaerobic granular sludge." *Journal of Central South University*, 2006: 13:63-7.

