

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Sofia Sepúlveda Esteves

Co-digestão de lamas de ETAR com efluente industrial da produção de biodiesel

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Engenharia Química e Biológica

Trabalho efetuado sob a orientação de

Doutora Ana Júlia Viana Cavaleiro

Professora Doutora Madalena Alves

e sob a supervisão na empresa de

Engenheira Raquel Silva

Doutor Ricardo Couto

Janeiro de 2020

Direitos de autor e condições de utilização do trabalho por terceiros

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-Compartilhaigual

CC BY-SA

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Agradecimentos

Ao longo de todo o meu percurso académico, mas principalmente destes seis meses foram várias as pessoas que me ajudaram a atingir o meu objetivo, ser engenheira.

Em primeiro lugar quero agradecer à melhor academia do país, a Universidade do Minho, que ao longo de todo o curso se tornou a minha segunda casa, onde encontrei as melhores condições para me formar e também as melhores pessoas.

Em segundo lugar, à Eng. Raquel e ao Doutor Ricardo Couto por toda a disponibilidade, paciência, conhecimentos transmitidos e noção de trabalho em equipa. Sem eles nada disto seria possível.

Também um gigante obrigada a toda a equipa da SIMDOURO, o Eng. Miguel, a Eng. Luísa, a Eng. Margarida, a todos os operadores (Sr. José Luís, Tiago, Arsénio, Rui e Luís) e à minha amiga e companheira de estágio Juliana Martins por toda a ajuda, boleias e apoio durante estes seis meses.

Às professoras Ana Júlia Cavaleiro e Madalena Alves por todo o conhecimento transmitido, disponibilidade, sugestões e paciência. Foram sem dúvida alguma uma das peças mais fundamentais para que esta dissertação se concretizasse.

Ao João Oliveira e ao Senhor Santos pela disponibilidade para a reparação dos equipamentos e ainda pela transmissão de tanto conhecimento.

Às minhas amigas do coração, Ângela, Adriana e Sara, por me terem dado força durante todo o tempo quando as viagens diárias entre Braga e Penafiel me tiravam a motivação de continuar este trabalho.

Por último, aos meus pais e ao meu irmão que são a base da minha pessoa, que lutam comigo seja qual for o desafio, acreditam em mim e dão-me toda a força possível para eu alcançar o que desejo.

Declaração de Integridade

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

As lamas das estações de tratamento de águas residuais (ETAR) são resíduos semi-sólidos que se formam inevitavelmente durante o processo de tratamento da água. São geradas em quantidades significativas e por isso constituem um problema quando se fala no seu destino final. Quando este resíduo é tratado e gerido corretamente pode representar um importante recurso renovável. Um método utilizado para que se possa tirar proveito deste resíduo é a co-digestão anaeróbia, que permite a obtenção de uma fonte de energia renovável, o biogás.

O objetivo principal deste projeto é avaliar o processo de co-digestão de lamas de ETAR utilizando como co-substrato um resíduo industrial proveniente da produção de biodiesel, tendo em vista o aumento da produção de biogás gerado na ETAR de Paço de Sousa. Inicialmente realizou-se a caracterização físico-química das lamas utilizadas no processo e do efluente industrial, nomeadamente em termos de sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV) e carência química de oxigénio. Efetuou-se em seguida o processo de co-digestão anaeróbia de lamas da ETAR (lamas mistas) em 3 reatores piloto com diferentes quantidades de efluente industrial. A experiência foi dividida em quatro períodos, tendo-se aplicado em todos os períodos uma carga orgânica de $1,4 \pm 0,3$ g/(L.dia) e um tempo de retenção hidráulico de 18 dias. O teor de SV das lamas mistas alimentadas foi de 26 ± 4 g/L. Houve a monitorização de parâmetros relevantes como a temperatura, o pH, ST, SV e ainda o caudal e composição do biogás.

Nos primeiros três períodos de operação verificaram-se vários problemas operacionais, pelo que apenas no último período se conseguiu verificar que existe um efeito positivo da adição do efluente industrial. Adição de 10 % (v/v) de efluente industrial às lamas mistas resultou num aumento de 17,5 % na produção cumulativa de biogás correspondente a um ganho de 2,8 kWh/kg (expresso relativamente aos sólidos voláteis removidos). Tendo em vista o potencial demonstrado por esta estratégia, mais estudos deverão agora ser realizados para definir a concentração ótima de efluente da produção de biodiesel a aplicar, de modo a não causar efeitos inibidores e maximizar a eficiência energética do digestor anaeróbio da ETAR.

Palavras chaves: biogás, co-digestão, efluente de biodiesel, lamas de ETAR.

Abstract

Municipal sewage sludge (MSS) is an inevitable waste of the treatment process in wastewater treatment plants (WWTP). It is generated in significant quantities and as such its final destination constitutes a problem. When treated and managed correctly, this residue can represent an important renewable resource. One method used to take advantage of this residue is anaerobic co-digestion, which allows the production of a renewable energy source, biogas.

The main objective of this project is to assess the co-digest process of MSS using as co-substrate an industrial wastewater deriving from the production of biodiesel, with the ultimate goal of increasing the biogas production at the wastewater treatment plant in Paço de Sousa. First, physicochemical analysis were made for the characterization of the MSS and industrial wastewater used in the process, such as total solids (TS), volatile solids (VS) and chemical oxygen demand. Afterwards, the anaerobic co-digestion process of MSS (mixture of primary and secondary sludge) was executed in three pilot scale reactors with different quantities of industrial wastewater. The experiment was divided into four periods, having an applied organic loading rate of $1,4 \pm 0,3$ g/(L.day) and a hydraulic retention time of 18 days. The VS concentration in the MSS fed was 26 ± 4 g/L. Relevant parameters were monitored such as temperature, pH, TS, VS and also the biogas flow and composition.

In the first three periods of operation several operational problems arose and as such only in the last period it was possible to verify a positive effect of the addition of industrial wastewater. The addition of 10% (v/v) of industrial wastewater to the MSS resulted in an increase of 17,5 % in the cumulative biogas production corresponding to a gain of 2,8 kWh/kg (expressed in relation to the VS removed). Taking into account the demonstrated potential of this strategy, more studies should be conducted to determine the optimum concentration of industrial effluent to apply, in order to avoid inhibitory effects and maximize the energetic efficiency of the anaerobic digester.

Keywords: biogas, co-digestion, biodiesel wastewater, municipal sewage sludge

Índice

1. Introdução	1
1.1. Âmbito e Motivação	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Estrutura da dissertação	3
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Lamas de Estação de Tratamentos de Água Residuais.....	5
2.1.1. Características e composição de lamas de ETAR.....	6
2.1.2. Tratamento de lamas de ETAR	9
2.1.3. Digestão anaeróbia.....	12
2.1.3.1. Microbiologia e Bioquímica do processo de Digestão Anaeróbia	14
a. Hidrólise:.....	14
b. Acidogénese ou fermentação:.....	15
c. Acetogénese:	16
d. Metanogénese:.....	16
2.1.3.2. Fatores que influenciam a Digestão Anaeróbia	17
2.2. Características do Biogás e suas aplicações.....	19
2.3. Co-digestão	22
3. Instituição de acolhimento.....	25
3.1. ETAR de Paço de Sousa	25
3.2. Etapas de tratamento	25
4. Materiais e Métodos	33
4.1. Instalação Experimental.....	33

4.2.	Inóculo	34
4.3.	Substratos	34
4.3.1.	Lamas mistas	34
4.3.2.	Efluente industrial da produção de biodiesel	35
4.3.3.	Operação dos reatores	35
4.3.	Métodos analíticos.....	37
5.	Apresentação e discussão de resultados	41
5.3.	Produção de Biogás.....	42
5.4.	Redução dos SV ao longo do tempo	53
5.5.	Ácidos Gordos Voláteis	56
6.	Conclusão	59
	Bibliografia.....	61
	Anexo 1- Valores de temperatura das lamas digeridas.....	68
	Anexo 2- Composição do biogás (% CH ₄ , % CO ₂ , % O ₂ , ppm H ₂ S)	70
	Anexo 3- Gráficos dos SV	71
	Anexo 4- Valores de pH das lamas digeridas.....	72

Índice de Tabelas

Tabela 1-Composição e propriedades da lama de ETAR (adaptado de Pereira, 2013) ...	7
Tabela 2-Concentração de metais pesados em lamas do tratamento de águas residuais urbanas e águas residuais urbanas e industriais (adaptado de Gonçalves, 2017).....	8
Tabela 3-Composição química do biogás (Pratas, 2011).....	20
Tabela 4-Propriedades energéticas e físicas do biogás, considerado como uma mistura com 60% (v/v) de CH ₄ , 38% (v/v) CO ₂ , e 2% de outros elementos (Pratas, 2011).....	21
Tabela 5-Valores de licença da descarga do efluente final da ETAR de Paço de Sousa.	30
Tabela 6-Valores de referência da ETAR de Paço de Sousa	32
Tabela 7-Condições operacionais aplicadas aos três reatores nos quatro períodos de experiência	36
Tabela 8-Biogás produzido e eficiência de conversão das LM a biogás nos três reatores durante o período 1.....	44
Tabela 9-Biogás produzido e eficiência de conversão das LM (reatores 1 e 3) ou LM+EBiod (reator 2) a biogás desde o dia 30 até ao final do período 2	49
Tabela 10-Biogás produzido e eficiência de conversão das LM (reatores 1) ou LM+EBiod (reator 2) a biogás desde o dia 9 até ao final do período 4	53
Tabela 11- Valores de temperatura das lamas digeridas, medidos ao longo dos quatro períodos de operação.....	68
Tabela 12- Composição do biogás produzido ao longo dos períodos 1 e 2	70
Tabela 13- Valores de pH das lamas digeridas, medidos ao longo do período 2, 3 e 4.	72

Índice de Figuras

Figura 1-Esquema da conversão de sólidos voláteis em gás durante o processo de digestão anaeróbia. (Base em esquema da figura presente em Malina, Pohland, 1992)	13
Figura 2- Esquema simplificado do processo de digestão anaeróbia (adaptado Adad, 2015).....	15
Figura 3- Esquema geral do processo de tratamento na ETAR de Paço de Sousa.....	27
Figura 4- Ciclo de operação de um CYCLOR®. (imagem retirada de Degrémont,2013)	28
Figura 5-Esquema de um digester anaeróbio de uma só fase, semelhante ao da ETAR de Paço de Sousa.....	31
Figura 6-Instalação experimental dos três reatores e respetivo sistema de aquecimento (a), contadores de biogás “Ritter MilliGas counter” utilizados inicialmente (b) e contadores de biogás utilizados nos períodos 3 e 4 de operação (c)	34
Figura 7- Estufa modelo Universal U, marca Memmert, utilizada neste trabalho para a análise aos sólidos.	38
Figura 8-Mufla modelo L 1/12 - LT 40/12, marca Nabertherm, utilizada neste trabalho para a análise aos sólidos.	38
Figura 9-Medidor de pH portátil.	39
Figura 10-Modelo de termómetro utilizado para o controlo da temperatura.	39
Figura 11-Produção cumulativa de biogás e taxa de produção de biogás nos três reatores durante o período 1.....	42
Figura 12-Produção cumulativa de biogás e taxa de produção de biogás nos três reatores durante o período 2. A seta indica o momento em que se começou a alimentar EBiod (10% v/v) ao reator 2.....	46
Figura 13- Produção cumulativa de biogás e taxa de produção de biogás nos três reatores durante o período 3.....	50
Figura 14- Produção cumulativa de biogás e taxa de produção de biogás nos dois reatores durante o período 4. A seta indica o momento em que se começou a alimentar EBiod (10% v/v) ao reator 2.....	52

Figura 15- Concentração de SV na alimentação (a) e nas lamas digeridas (b), nos três reatores durante o período 2, e respetiva eficiência de remoção de SV (c). A seta indica o momento em que se começou a alimentar EBiod (10% v/v) ao reator 2.....	54
Figura 16- Concentração de SV na alimentação (a) e nas lamas digeridas (b), nos dois reatores durante o período 4, e respetiva eficiência de remoção de SV (c). A seta indica o momento em que se começou a alimentar EBiod (10% v/v) ao reator 2.....	55
Figura 17-Cromatograma exemplo da análise de AGV por HPLC: linha vermelha e linha azul – amostras dos reatores 1 e 2, respetivamente, recolhidas no dia 13 de operação do período 4; linha verde – solução padrão contendo todos os AGV analisados. Os picos presentes aos 7,0 min e 27,2 min correspondem ao pico de injeção e ao pico do ácido crotónico que é usado como padrão interno.....	58
Figura 18-Concentração de SV na alimentação e nas lamas digeridas , nos três reatores durante o período 3.....	71
Figura 19-Eficiência de remoção de SV nas lamas digeridas, nos três reatores durante o período 3.	71

Lista de abreviaturas, siglas e acrónimos

AGV- Ácidos Gordos Voláteis

BMP- Potencial de Produção de Metano

CBO₅- Carência Bioquímica de Oxigénio

CEB- Centro de Engenharia Biológica

CH₃COOH- Ácido acético

CH₄- Metano

CO₂- Dióxido de Carbono

CQO- Carência Química de Oxigénio

C/N- Razão Carbono/Azoto

DA- Digestão Anaeróbia

Ebiold- Efluente do processo de produção de biodiesel

ETAR- Estação de Tratamento de Águas Residuais

H₂- Hidrogénio

H₂O- Água

H₂S- Sulfureto de hidrogénio

LBA- Laboratório de Biotecnologia Ambiental

LM- Lamas mistas

N-TOT- Azoto total

PNAC- Programa Nacional para as Alterações Climáticas

ST- Sólidos Totais

SST- Sólidos Suspensos Totais

SV- Sólidos Voláteis

1. Introdução

1.1. Âmbito e Motivação

A revolução industrial, iniciada em Inglaterra no século XVIII, foi um marco importante para o desenvolvimento da humanidade. Desde a invenção da máquina a vapor até à permanente vertigem pelo consumo desenfreado de novos produtos que caracteriza as sociedades modernas, foi percorrido um longo caminho. Porém, nem tudo o que daí resultou foram aspetos positivos, prosperidade económica e bem-estar social. Este desenvolvimento também trouxe consigo aspetos negativos, tais como a incessante procura por matérias-primas não renováveis, os vários tipos de desperdício e formas de poluição, sendo que as suas consequências perduram até aos dias de hoje e agravam-se a cada ano que passa. Desde então, o Homem tem vindo a aumentar cada vez mais o consumo de recursos, sem grande preocupação se estes são ou não renováveis e sem grande preocupação com a produção crescente de resíduos. Com o consumo excessivo e desmedido atingem-se valores extremos da extração de recursos naturais. Consequentemente, dá-se o desequilíbrio dos ecossistemas e impactos globais sobre o clima.

O uso excessivo dos combustíveis fósseis, que teve como principal consequência o aumento acentuado dos gases com efeito de estufa (GEE) e da poluição do ar, levou à crescente pressão da opinião pública mundial para a redução deste tipo de emissões, o que obrigou a União Europeia a tomar medidas neste âmbito com o objetivo de promover a resolução do problema. Estas medidas foram reunidas num acordo internacional designado de Protocolo de Quioto. Este é o primeiro tratado jurídico que explicitamente pretende limitar as emissões quantificadas de GEE dos países desenvolvidos.

Atualmente, em pleno século XXI, é urgente a substituição das energias tradicionais pelas energias renováveis, de modo a que se minimize a dependência dos combustíveis fósseis e as emissões de GEE. Das energias renováveis utilizadas atualmente, a biomassa é uma das que apresenta mais vantagens, uma vez que permite a valorização de um resíduo com a recuperação do seu conteúdo energético. São

diversas as fontes de biomassa para produção de energia, incluindo a fração biodegradável de resíduos sólidos urbanos, resíduos de explorações agro-pecuárias e lamas de estações de tratamento de águas residuais (ETAR) domésticas e industriais. [6] A utilização destes resíduos para produção de energia é vantajosa, uma vez que estas fontes não competem com as culturas alimentares (tal como acontece com as culturas energéticas).

As lamas de ETAR são produzidas em quantidades significativas, constituindo um resíduo indesejável e cujo tratamento representa cerca de 50 % dos custos operacionais de uma ETAR. [6] A digestão anaeróbia (DA) das lamas permite não só o seu tratamento, mas também a sua valorização através da produção de biogás, uma fonte de energia renovável. A co-digestão das lamas de ETAR com glicerol tem sido referenciada como uma estratégia eficaz para aumentar a eficiência energética deste processo. Assim, o investimento em processos como este pretende promover a autossuficiência a nível energético e contribuir positivamente para a rentabilidade económica de empresas que utilizem este género de processo. Contudo, os limites operacionais que permitam maximizar a eficiência energética do processo ainda não foram bem estudados.

1.2. Objetivos

A presente dissertação foi desenvolvida na ETAR de Paço de Sousa (SIMDOURO, S.A., Grupo Águas de Portugal) e teve como principal objetivo avaliar o processo de co-digestão de lamas de ETAR com efluente industrial da produção de biodiesel, tendo em vista aumentar a produção energética a partir do biogás gerado nos digestores da ETAR de Paço de Sousa.

Para tal operaram-se três reatores anaeróbios à escala piloto, alimentados com lamas de ETAR (lamas mistas) ou lamas de ETAR e efluente industrial bruto (10% v/v). A redução de sólidos voláteis, a produção de biogás e a presença de ácidos gordos voláteis (AGV) foram os principais parâmetros avaliados durante a experiência.

1.3. Estrutura da dissertação

Esta dissertação está organizada em seis capítulos. No presente capítulo, intitulado “Introdução”, é apresentado o enquadramento e a relevância do tema, bem como os objetivos propostos.

No segundo capítulo - “Revisão Bibliográfica” - são apresentados os conceitos mais relevantes para o desenvolvimento deste trabalho, nomeadamente origem e composição das lamas de ETAR, processos de tratamento a que são submetidas antes da DA, fundamentos do processo de DA, vantagens e desvantagens deste processo e ainda os fatores que o influenciam. Aborda-se ainda a produção, caracterização e utilização do biogás, bem como a temática da co-digestão de lamas de ETAR.

No terceiro capítulo - “Instituição de Acolhimento” - é apresentada a empresa onde decorreu o estágio e descreve-se o processo de tratamento, tanto da fase líquida como da fase sólida, que é efetuado na ETAR de Paço de Sousa.

No quarto capítulo é exposta a metodologia utilizada tanto na instalação e operação dos três biorreatores piloto, como também na análise das amostras recolhidas ao longo de todo o percurso experimental.

No penúltimo capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas diversas vertentes do trabalho.

Por fim, no capítulo seis são mencionadas as principais conclusões do trabalho e propostas para trabalho futuro.

2. Revisão Bibliográfica

Os recursos naturais e renováveis disponíveis no planeta, como o sol, o vento, os rios, a biomassa, as ondas do mar e o calor da Terra, são atualmente encarados como as fontes de energia do futuro. Este facto está relacionado com o seu elevado potencial, quer em termos de disponibilidade e constante renovação, quer em termos de potência disponível. Além disso, estas fontes são economicamente competitivas e ambientalmente sustentáveis. Atualmente, os países desenvolvidos estão a efetuar uma transição energética que tem como principal objetivo a gradual substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energia provenientes de fontes renováveis.

É expectável que a procura de energia aumente nos próximos 20 anos cerca de 30%, ao mesmo tempo que é necessário reduzir a emissão de GEE em 45% nas emissões totais até 2030, relativamente ao ano de 2005, para que o combate às alterações climáticas, que são dos maiores problemas da atualidade, possa ter efeitos positivos no longo prazo. Em Portugal, o Programa Nacional para as Alterações Climáticas 2020/2030 (PNAC 2020/2030) define como objetivo para 2030 uma redução das emissões de GEE entre 30% a 40% em relação a 2005.

Para atingir esses objetivos é fundamental que as Nações Desenvolvidas invistam na transição energética, quer seja na substituição das atuais energias fósseis, quer seja em investigação e desenvolvimento para melhorar a eficiência na produção e no armazenamento das atuais energias renováveis, minimizando dessa forma a desvantagem provocada pela intermitência associada a algumas destas fontes.

Da mesma forma também as Nações em vias de Desenvolvimento devem promover o seu desenvolvimento apoiado nas energias renováveis. Duplicar a quota de energias renováveis até 2030 poderia resultar na diminuição para metade das emissões exigidas e, juntamente com a eficiência energética, manter o aumento médio da temperatura abaixo de 2°C. (Portal do estado do Ambiente, 2019)

Portugal é o terceiro país da União Europeia que mais satisfaz as suas necessidades energéticas recorrendo a energias renováveis. (Varzim, 2018) Em 2018, 55,3% da produção anual de eletricidade em Portugal foi obtida a partir de fontes

renováveis, representando a biomassa 10,5% desse valor. As energias renováveis podem reduzir a dependência de combustíveis importados, melhorando assim os desequilíbrios comerciais bem como a segurança energética, impulsionando o desenvolvimento económico e criando emprego. (Portal do estado do Ambiente, 2019)

Atualmente, o facto das energias renováveis terem custos bastante competitivos relativamente às energias não renováveis permite o aumento da sua utilização, fazendo com que cada vez mais empresas privadas invistam nestas fontes para suprirem as suas necessidades energéticas, como por exemplo, a Apple, Amazon e a Lego. (Portal do estado do Ambiente, 2019)

De entre as diversas fontes de energias renovável, a biomassa constitui uma opção interessante, principalmente quando proveniente de resíduos e subprodutos orgânicos, tais como resíduos sólidos urbanos, resíduos de explorações agropecuárias e lamas de ETAR. O processo de DA destes resíduos orgânicos possibilita a obtenção de um biocombustível gasoso, o biogás. Este pode ser usado em co-geração (produção combinada de energia térmica e elétrica) ou, em alternativa, pode ser refinado até apresentar qualidade semelhante ao gás natural, podendo então ser injetado nas redes de gás natural.

2.1. Lamas de Estação de Tratamentos de Água Residuais

As lamas de depuração são um resíduo resultante do tratamento de águas residuais domésticas, industriais ou da atividade agropecuária, originárias essencialmente da acumulação dos produtos em suspensão presentes na água residual afluyente (lamas primárias), e da biomassa em excesso que se forma durante o processo de tratamento biológico (lamas secundárias). A remoção dos sólidos suspensos presentes na água residual ocorre por ação da gravidade nas etapas de sedimentação primária e secundária. As lamas de ETAR são classificadas com o código LER 19 08 05 – Lamas do tratamento de águas residuais urbanas.

No ano de 2016, foram produzidas em Portugal 119×10^3 t de lamas de ETAR (Eurostat, 2019), embora em 2013 este valor tenha sido bastante superior, *i.e.* cerca de

390x10³t. (Agência Portuguesa do Ambiente, 2019) Nesse mesmo ano, cerca de 97% das lamas foram encaminhadas para valorização, sendo apenas os restantes % enviados para deposição em aterro. Relativamente à valorização, no ano de 2013, 26 % e 22% das lamas foram encaminhadas para valorização agrícola e compostagem, respetivamente; 52% foram armazenadas para posterior valorização. (Agência Portuguesa do Ambiente, 2019)

Tendo em consideração que as lamas são produzidas em quantidades significativas, o seu tratamento e destino final acarretam geralmente custos para a ETAR, os quais têm vindo a aumentar nos últimos anos e representam geralmente mais de 50% dos custos operacionais. Assim, o seu tratamento e valorização através da produção de biogás representa um importante recurso renovável. Em 2001, o potencial de produção de energia elétrica com base no biogás gerado a partir de lamas de ETAR era de cerca de 157 GWh/ano, segundo a Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG). Para além da produção de energia, a DA das lamas permite ainda a obtenção de uma fração sólida digerida que poderá ser utilizada como fertilizante.

2.1.1. Características e composição de lamas de ETAR

A composição das águas residuais que originam as lamas e o tipo de tratamento utilizado influenciam as suas características e a sua composição química. A matéria orgânica e inorgânica, os nutrientes, os microrganismos patogénicos, os metais pesados e os contaminantes orgânicos são os principais constituintes das lamas. (Gonçalves 2017)

Matéria orgânica: A matéria orgânica nas lamas representa aproximadamente 50% dos sólidos totais (ST), variando conforme o grau de estabilização. É constituída por aminoácidos, hidratos de carbono e pequenas quantidades de proteínas e lípidos. Cerca de 60% da matéria orgânica é facilmente biodegradável. (tabela 1) (Gonçalves 2017)(Liz 2017)(Pereira, 2013)

Nutrientes: Azoto (N), Fósforo (P), Potássio (K), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Enxofre (S) são os nutrientes mais comuns na composição das lamas. A concentração dos vários nutrientes varia com o tipo de tratamento tanto das águas residuais como das lamas. O azoto pode aparecer nas lamas sobre a forma de amónia (forma inorgânica, NH₃) e nitrato (NO₃). (tabela 1)

Tabela 1-Composição e propriedades da lama de ETAR (adaptado de Pereira, 2013)

Parâmetro	Lama		Lama primária digerida
	primária não tratada	Lama biológicas	
Sólidos Totais (%)	2-8	0,83-1,16	6-12
Sólidos voláteis (% ST)	60-80	59-88	30-60
Proteínas (% ST)	20-30	32-41	15-20
Azoto (% ST)	1,5-4	2,4-5	1,6-6
Fósforo (% ST)	0,8-2,8	2,8-11,0	1,5-4
Potássio (% ST)	0-1	0,5-0,7	0-3

Metais pesados: Os principais metais pesados presentes nas lamas, a ter em conta devido ao seu potencial risco, são: cádmio (Cd), crómio (Cr), chumbo (Pb), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn). A concentração de metais pesados presentes nas lamas é um fator importante que condiciona a sua utilização em diferentes áreas, como por exemplo, na agricultura, uma vez que está sujeita a valores limite conforme a legislação (Decreto-Lei n.º 276/2009 de 2 de outubro).

Tabela 2-Concentração de metais pesados em lamas do tratamento de águas residuais urbanas e águas residuais urbanas e industriais (adaptado de Gonçalves, 2017)

	Concentração						
	$\frac{mg}{kg}$						
	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	Hg	Cr
<i>Águas residuais urbanas</i>	1031	505	62	10	431	4	107
<i>Águas residuais urbanas e industriais</i>	1807	881	144	21	731	6	712

Analisando a tabela 2, constata-se que a mistura de águas residuais urbanas e industriais faz aumentar a concentração de todos os metais pesados presentes nas lamas.

Microrganismos Patogénicos: Na sua constituição, as lamas possuem também microrganismos que podem ser um risco para a saúde pública e animal, ou seja, microrganismos patogénicos, como bactérias, vírus, fungos, protozoários, entre outros. (Gonçalves 2017)

Contaminantes orgânicos: os contaminantes orgânicos são considerados tóxicos, de difícil remoção e possuem tendência para a bioacumulação. Caso entrem na cadeia alimentar, podem ser considerados um risco tanto para a saúde pública como animal. (Gonçalves 2017) (Tavares,2008)

OS poluentes orgânicos que podem ser detetados em lamas de ETAR são diversos, nomeadamente: (Barbosa, 2008)

- **PAH (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos):** provenientes de uma combustão incompleta ou pirólise de substâncias orgânicas. Podem ser originários de incêndios domésticos, instalações de produção de energia e calor e ainda de atividades industriais;

- **PCB (bifenóis policlorados):** tem origem em pesticidas, sistemas de refrigeração e materiais sintéticos;
- **DEHP (dietil hexil ftalato):** Usados como emolientes em materiais sintéticos;
- **LAS (alquilbenzenos sulfonatos lineares):** Detergentes biodegradáveis;
- **AOX (compostos orgânicos halogenados):** grupo de substâncias voláteis simples, como o triclorometano (clorofórmio); (Fernandes, 2018)

Matéria inorgânica: a matéria inorgânica nas lamas inclui fragmentos metálicos que resultam da corrosão das tubagens, poeiras urbanas e industriais. (Gonçalves 2017)

2.1.2. Tratamento de lamas de ETAR

O tratamento do subproduto resultante do tratamento das águas residuais, as lamas, passa essencialmente por quatro etapas: espessamento, estabilização, condicionamento e desidratação. A estabilização biológica reduz o teor de matéria orgânica e as restantes operações reduzem a quantidade de água nas lamas. (Santos, 2012)

Espessamento

Esta etapa de tratamento serve para remover a água das lamas reduzindo assim o seu volume, e por consequência corresponde ao aumento da concentração de sólidos. Os processos mais comuns de espessamento são o espessamento gravítico, flutuação e espessamento mecânico. (Santos, 2012)

Espessadores gravíticos: o espessamento gravítico é o método mais utilizado de espessamento de lamas. Geralmente é efetuado num tanque circular e a lama é alimentada num distribuidor central para uma melhor distribuição. As lamas conseguem sedimentar e compactar devido ao seu peso e são extraídas, já espessadas, pela parte cónica no fundo do tanque. (Santos, 2012)

Espessadores por flutuação por ar dissolvido: neste tipo de espessamento, o ar comprimido é dissolvido num reservatório pressurizado com a corrente de lamas em excesso. Quando estas chegam ao flutuador, as bolhas de ar expandem e arrastam as lamas para a superfície, onde são então recolhidas por um raspador mecânico. As lamas secundárias, resultantes do tratamento biológico, por serem mais leves são as que apresentam melhores resultados para esta técnica. (Santos, 2012)

Espessadores mecânicos: as lamas secundárias originadas no tratamento secundário sofrem espessamento num espessador mecânico. É adicionado um polímero, utilizado para uma melhor agregação dos flocos da lama. Originam-se escorrências secundárias. (Santos, 2012)

Estabilização

As lamas podem ser estabilizadas a partir de duas vias, biológica (aeróbia e anaeróbia), ou por via química.

Estabilização por via biológica: este tratamento requer o uso de microrganismos, seja na presença ou ausência de oxigénio. A digestão aeróbia e a compostagem, que ocorrem na presença de oxigénio, são os dois processos que mais se destacam na estabilização por via biológica aeróbia. (Florindo, 2009) A digestão aeróbia permite a redução de sólidos voláteis, não necessita de aquecimento e favorece a formação de um produto final sem odor e biologicamente estável. (Sobrinho, Teixeira, 1984) A compostagem é também um dos métodos de estabilização biológica de lamas, através da degradação aeróbia de matéria orgânica, contribuindo paralelamente para a diminuição do teor em água existente. (Da Silva, 2014) No caso da via anaeróbia, é um processo de degradação biológica da matéria orgânica (incluindo os microrganismos), na ausência de oxigénio. Reduz em parte o odor existente nas lamas e ainda a maior parte dos microrganismos patogénicos. Este processo vai ser aprofundado no capítulo seguinte. (Berco, 2013)

Estabilização química com cal: este tratamento tem como objetivo a inativação temporária dos microrganismos existentes nas lamas e redução dos odores existentes. A utilização de cal não causa uma redução de matéria orgânica das lamas. A sua ação de estabilização/higienização dos microrganismos é alcançada através da elevação do pH (para valores superiores a 12) com a utilização de cal hidratada, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, juntamente com o aumento de temperatura para valores superiores a 60°C , quando utilizada sob a forma de cal viva (CaO), uma vez que a cal é um produto fortemente alcalino, tornando o meio de estabilização inadequado para o crescimento e sobrevivência da maioria dos microrganismos.

Dependendo das suas características, é decidido o destino final das lamas. Caso estas possuam um elevado teor de matéria orgânica e nutrientes, um dos destinos finais preferenciais destes resíduos é a sua aplicação como fertilizante.

Condicionamento

É o processo que antecede a desidratação, e tem como objetivo aumentar a eficácia desse método. O condicionamento químico é feito com soluções de polieletrólito, floculação, que agrega os flocos e ajuda a separar os sólidos da água. No caso do condicionamento térmico, ocorre por ação do calor, onde os sólidos são coagulados e a afinidade com a água é reduzida. (Adão, 2012)

Desidratação

A desidratação é efetuada por processos mecânicos, no qual se obtêm 15 a 30% de matéria seca nas lamas, ou seja, onde há uma redução significativa do teor de humidade, em simultâneo com diminuição do volume das mesmas. A desidratação em leitos de secagem ocorre por ação da drenagem e evaporação. Não é um processo com uma eficiência muito elevada, mas pode ser bastante benéfico em ETAR de pequena dimensão, pois a quantidade de lamas formadas é reduzida por isso não será necessário

um grande investimento, não tendo qualquer tipo de custo energético nem é necessária uma formação especializada dos operadores. (Berco, 2013) (Adrão, 2012)

2.1.3. Digestão anaeróbia

A Digestão Anaeróbia é um processo microbiológico complexo, realizado por uma comunidade microbiana diversa ao longo de diversas etapas que ocorrem de forma sucessiva. Tem como principal objetivo a decomposição da matéria orgânica, na ausência de oxigênio. Os principais produtos finais são o biogás (constituído essencialmente por metano e dióxido de carbono) e o digerido (Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Kottner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R., 2008), o qual é estável e pode ser usado, entre outras possibilidades, como fertilizante na agricultura, desde que cumprindo os valores definidos na legislação. (Malina, Pohland, 1992)

A DA tem sido largamente aplicada para estabilização das lamas de ETAR. Durante este processo, a redução do teor de matéria orgânica é acompanhada por uma redução na quantidade de sólidos e no volume, sendo também eliminados os organismos patogénicos.

As principais vantagens da digestão anaeróbia de lamas são as seguintes: (Malina, Pohland, 1992)

- A capacidade de produção de biogás rico em gás metano, que é uma fonte de energia. A energia produzida é bastante superior à necessária para manter a temperatura ótima e a agitação do processo, por isso pode ser usada para outros fins;
- A capacidade de redução da massa e do volume dos resíduos. A destruição dos sólidos é de aproximadamente 25 a 45%. Com isto, há uma redução no custo do armazenamento/deposição final das lamas;
- As lamas digeridas são ricas em nutrientes, como azoto e fósforo, além do material orgânico que pode ser utilizado como fertilizante;
- Os agentes patogénicos existentes nas lamas são inativados durante o processo.

As principais desvantagens são: (Malina, Pohland, 1992)

- Os longos tempos de retenção hidráulicos, para que se desenvolva e mantenha a população de bactérias que são responsáveis pela produção de metano;
- As características de qualidade do sobrenadante da digestão anaeróbia ainda apresenta alguns sólidos, matéria orgânica e nutrientes, pelo que precisa de um tratamento posterior.

Na figura 1 está representado um esquema que traduz o balanço de massa do processo de transformação dos sólidos voláteis em biogás durante a digestão anaeróbia.

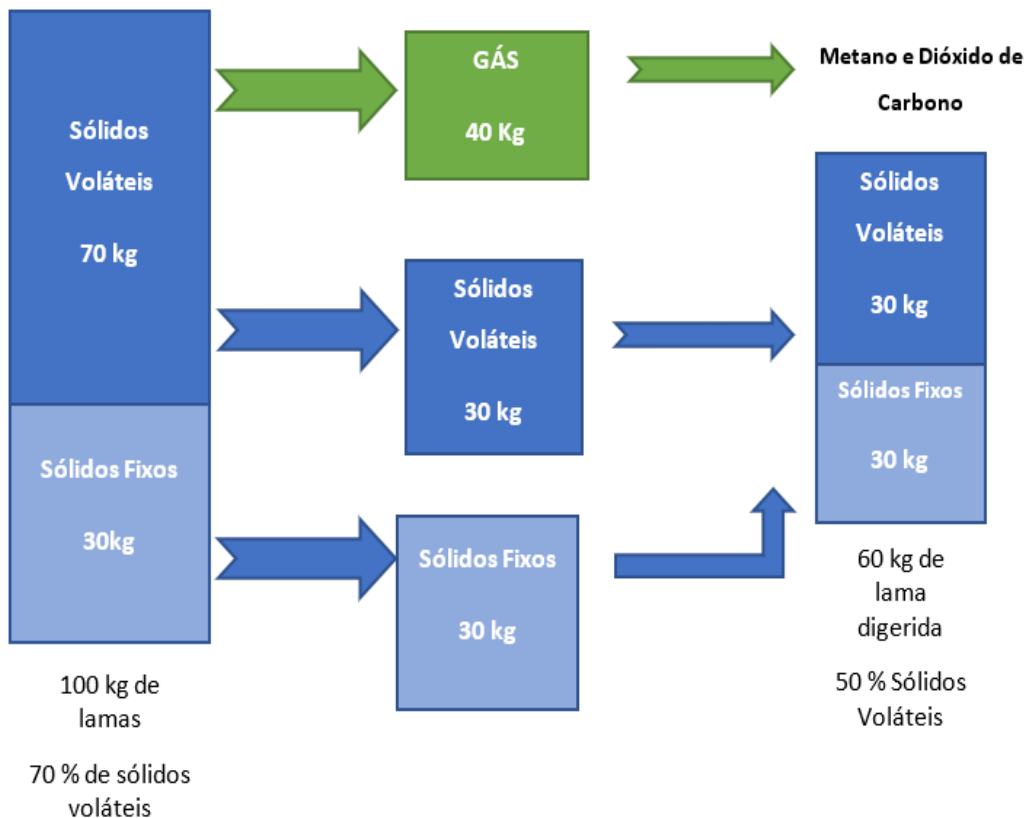


Figura 1-Esquema da conversão de sólidos voláteis em gás durante o processo de digestão anaeróbia. (Base em esquema da figura presente em Malina, Pohland, 1992)

É baseado em 100 kg de lamas brutas com uma percentagem de 70 % de sólidos voláteis, ou seja, 70 kg são de sólidos voláteis e os restantes 30 kg são sólidos fixos. É de realçar que nem todos os sólidos voláteis presentes no digestor são biodegradáveis ou de fácil biodegradabilidade, e por isso no final da digestão anaeróbia, aproximadamente 30 a 40 % em peso da quantidade inicial de sólidos voláteis adicionados ao digestor permanecem. Pressupõe-se que as lamas digeridas possuam um conteúdo volátil de 50 %, portanto, a quantidade de sólidos voláteis nas lamas digeridas é a mesma que a quantidade de sólidos fixos. A percentagem associada de água, presente neste processo, não está representada na ilustração. (Malina, Pohland, 1992)

2.1.3.1. Microbiologia e Bioquímica do processo de Digestão Anaeróbia

Os microrganismos e os principais processos metabólicos envolvidos na decomposição anaeróbia da matéria orgânica dependem do aceitador de eletrões existente no meio. O nitrato, o sulfato, Fe^{3+} e o dióxido de carbono são exemplos de aceitadores possíveis. Se o aceitador final for o dióxido de carbono, obtém-se o biogás como produto final. Este processo resulta da ação de diferentes microrganismos que globalmente são capazes de converter matéria orgânica em quatro fases sequenciais e distintas - hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese (figura 2). (Abad, 2015) (Alves, Inoue, Borges, 2010) (Leonardo, 2012)

- a. **Hidrólise:** compostos orgânicos complexos, como lípidos, proteínas, ácidos nucleicos e polissacarídeos são hidrolisados por ação de enzimas extracelulares que são excretadas para o meio (hidrolases), que os convertem em monómeros. A velocidade da hidrólise varia com a superfície específica do substrato. O tempo de decomposição das macromoléculas é variável, no caso dos polissacarídeos, pode ocorrer em poucas horas, mas para as proteínas e lípidos, são necessários alguns dias. É considerada uma etapa limitante na DA de resíduos sólidos. (Helena, 2013) (Metcalf, Eddy, Inc, 2003)

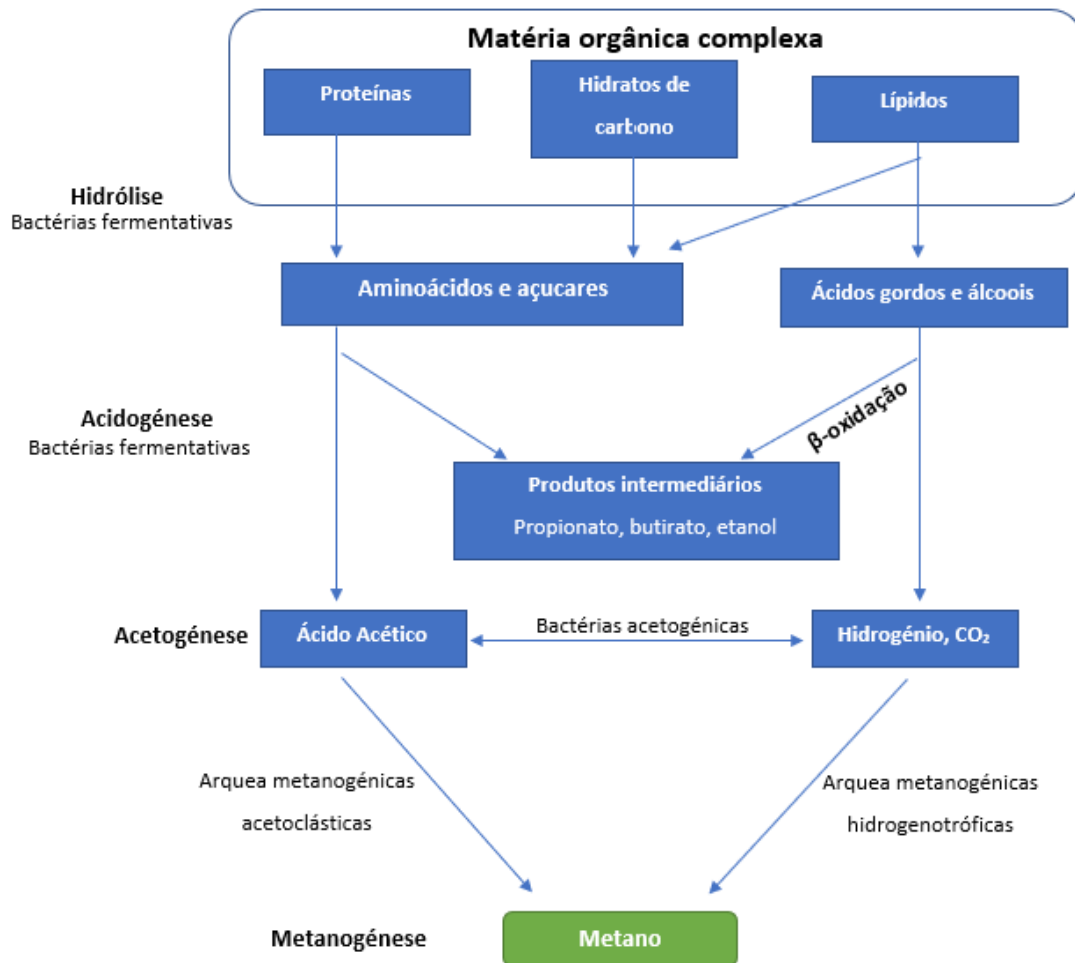
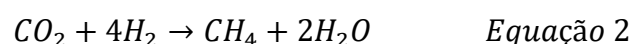


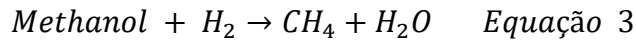
Figura 2- Esquema simplificado do processo de digestão anaeróbia (adaptado Adad, 2015).

- b. Acidogénese ou fermentação:** as bactérias acidogénicas ou fermentativas utilizam os compostos orgânicos produzidos na etapa anterior, na hidrólise, para produzir ácidos orgânicos de cadeia curta como o ácido acético, propiónico e butírico. Durante esta fase ocorre também a formação de álcoois, hidrogénio e CO₂. Nunca é considerada uma etapa limitante. Há uma grande diversidade microbiana nesta fase, mas pensa-se atualmente que é maior a diversidade de caminhos metabólicos do que a diversidade bacteriana. (Helena, 2013) (Metcalf, Eddy, Inc, 2003)

c. **Acetogênese:** as bactérias acetogénicas procedem à degradação dos compostos formados durante a fase anterior (acidogênese), como AGV, álcoois, alguns aminoácidos e compostos aromáticos. Os subprodutos gerados na etapa anterior são utilizados nesta fase para a produção de ácido acético, dióxido de carbono e hidrogénio. É importante a produção de hidrogénio, uma vez que é um dos substratos diretos das Arquea metanogénicas. Por outro lado, as bactérias acetogénicas para terem um ambiente adequado à sua sobrevivência, necessitam que a pressão parcial de hidrogénio seja reduzida, o que é possível com o consumo deste substrato pelas metanogénicas. Este tipo de relação inter-espécies, onde um determinado microrganismo produtor de hidrogénio só consegue crescer e funcionar na presença de outro, que consome o hidrogénio, é designada por relação sintrófica. Os dois tipos de microrganismos metabolicamente distintos dependem então um do outro, mantendo uma relação de consumo e produção de alimento equilibrada entre si. Os ácidos gordos de cadeia longa provenientes da hidrólise dos lípidos são também convertidos em acetato por bactérias sintróficas produtoras obrigatórias de hidrogénio, através de um processo designado por β -oxidação. (Heleno, 2013). (Metcalf, Eddy, Inc 2003)(Cavaleiro, Alves, 2019)

d. **Metanogênese:** as arquea metanogénicas são responsáveis por esta fase. Existem três tipos de metanogénicas, o grupo das acetoclásticas, o grupo das hidrogenotróficas e o das metilotróficas. O primeiro grupo é responsável por cerca de 60 a 70% da produção de metano, convertendo o acetato em metano e dióxido de carbono (Equação 1). O segundo grupo produz metano a partir do dióxido de carbono e do hidrogénio (Equação 2). As bactérias metilotróficas utilizam o metanol como substrato para a produção de metano (Equação 3). (Pires, 2015)





2.1.3.2. Fatores que influenciam a Digestão Anaeróbia

Tempo de retenção: É o tempo em que a lama fica no interior do digestor, isto é, o tempo entre a entrada e a sua saída. Este parâmetro é definido geralmente tendo em conta o tipo de biomassa, volume, temperatura do digestor e pH. (Filho, 1981)

$$\text{Tempo de retenção} = \frac{\frac{V}{m^3}}{\frac{Q}{m^3/d}}$$

Agitação do sistema: os sistemas de agitação implementados nos digestores permitem maior contacto entre os microrganismos e a matéria orgânica. A uniformidade física, química e biológica em todo o reator e a dispersão rápida dos produtos metabólicos da digestão e de qualquer substância tóxica que entre no sistema, são os dois grandes benefícios da implementação da agitação. Minimiza os efeitos inibidores da atividade microbiana, além de prevenir a formação de espuma (bolhas esbranquiçadas) e o desenvolvimento de gradientes de temperatura no interior do reator. (Soares, Feiden, Tavares, 2017) No entanto, a velocidade de agitação deve ser moderada, para evitar perturbações das inter-relações microbianas, nomeadamente a sintrofia.

pH: As alterações no pH afetam os microrganismos envolvidos no processo de DA. É fundamental que se procure manter uma gama de pH adequada para que seja possível um desenvolvimento máximo da maior parte dos microrganismos envolvidos. Para as bactérias fermentativas o pH ótimo encontra-se entre os 5,2 e 6,3, tolerando gamas de pH entre os 4 e 8,5, mas a sua produtividade é afetada, diminuindo. No caso das bactérias acetogénicas e metanogénicas o pH ótimo é 6,5 a 7,2.

O pH está diretamente relacionado com a concentração de ácidos gordos voláteis, resultando do equilíbrio entre populações de microrganismos e a alcalinidade total do sistema. Caso haja acumulação dos ácidos orgânicos e insuficiente alcalinidade dá-se uma diminuição do valor do pH. (Pires, 2015) (Soares, Feiden, Tavares, 2017) (Campos, do Carmo, Botelho, da Costa, 2006)

Nutrientes: a concentração de macro e micronutrientes é outro parâmetro importante para que a DA ocorra com êxito. O carbono e o azoto são elementos fundamentais, que por vezes são relacionados através da razão C/N. Uma baixa concentração de azoto (N) resulta na diminuição do rendimento metabólico do processo. Caso a concentração de N seja elevada traduz-se na formação de amónia, que reduz a atividade dos microrganismos, nomeadamente as bactérias metanogénicas. (Pires, 2015) O ferro, cobalto, zinco, níquel, cobre e selênio estão entre os micronutrientes considerados essenciais, atuando como estimulantes de processos anaeróbios. (Soares, Feiden, Tavares, 2017)

Materiais Tóxicos: Pode ser considerado tóxico qualquer elemento ou composto que abrande o processo de degradação, ou cause a paragem do processo. No entanto, a toxicidade pode ser evitada no processo, enquanto as concentrações se mantiverem favoráveis e toleráveis para o crescimento microbiano, através da formação de complexos insolúveis ou precipitação, adaptação dos microrganismos e utilização de compostos antagónicos. (Pontes, 2003)

São compostos tóxicos inorgânicos o crómio, cromatos, arsénio, cianeto, entre outros. Estes em baixas concentrações prejudicam o tratamento anaeróbio, porém, podem ser tolerados quando estão combinados com sulfetos, formando compostos que são insolúveis (sais de sulfeto), sem efeito adverso ao processo em questão. (Soares, Feiden, Tavares, 2017) (Salomon, 2007)

Temperatura: Dentre os fatores físicos que afetam o crescimento microbiano, a temperatura é um dos mais importantes para a sobrevivência dos microrganismos, uma vez que estes não possuem meios para controlar sua temperatura interna, a qual é então determinada pela temperatura ambiente externa. (Soares, Feiden, Tavares, 2017)

O funcionamento a *temperaturas psicrófilas*, entre 5°C e os 25°C, afeta a o processo de degradação da matéria orgânica, diminuindo a sua velocidade. O funcionamento a *temperaturas termófilas*, entre os 49°C e os 60°C, traduz-se em velocidades de degradação mais rápidas e uma maior remoção de agentes patogénicos. As *temperaturas mesófilas*, entre os 32°C e os 37°C, traduzem-se no funcionamento que concilia uma velocidade de reação com o gasto energético.

Normalmente executa-se digestão anaeróbia das lamas na gama das temperaturas mesófilas, uma vez que na gama termófila o gasto energético é muito elevado, apesar de apresentarem maior destruição de organismo patogénicos, não compensa o seu uso. (Malina, Pohland, 1992) (Dias, 2014)

Amoníaco: O amoníaco é um gás que se dissolve facilmente em água, levando à formação do ião amónio (NH_4^+). Uma concentração elevada de amoníaco não-ionizado (NH_3) no interior do digestor pode ser considerada um problema uma vez que pode inibir o processo. Os microrganismos matanogénicos são sensíveis a este efeito. (Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Kottner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R., 2008)

2.2. Características do Biogás e suas aplicações

O biogás é um produto do processo de digestão anaeróbia e a sua composição varia com o tipo de substrato utilizado. Os elementos principais que compõem o biogás são o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2), possuindo também quantidades reduzidas de oxigénio (O_2), azoto (N_2), ácido sulfídrico (H_2S), amoníaco (NH_3), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (COV) (tabela 3). (Carvalho, 2010)

O elemento mais abundante no biogás é o metano (CH_4), e é o elemento mais energético [24]. Quanto maior for a percentagem de metano no biogás produzido maior

é o seu poder calorífico. Com uma percentagem entre os 20 e os 40%, o segundo elemento com maior significado é o dióxido de carbono (CO₂). Este possui propriedade corrosivas, especialmente na presença de água. Se a sua percentagem for superior a 30% pode indicar um aumento de ácidos nas lamas, o que faz com que o valor do pH diminua. (Pratas, 2011)

As concentrações dos compostos de enxofre, de ião amónio e dos compostos orgânicos voláteis devem ser as mais baixas possíveis, porque estes compostos dão origem a problemas na utilização do biogás, uma vez que, por exemplo se não houver remoção dos compostos de enxofre, há possibilidade de formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄) nos motores, devido à reação do H₂S com o vapor de água. No caso dos compostos orgânicos voláteis é importante a sua remoção, pois são responsáveis por danos ao nível dos motores e quando libertados para atmosfera originam episódios de poluição do ar, afetando a saúde pública. (Carvalho, 2010)

Tabela 3-Composição química do biogás (Pratas, 2011)

<i>Constituintes</i>	<i>Concentração % (v/v)</i>
<i>Metano</i>	55-75
<i>Dióxido de carbono</i>	20-40
<i>Hidrogénio</i>	1-3
<i>Azoto</i>	0,5-2,5
<i>Oxigénio</i>	0,1-1
<i>Sulfureto de hidrogénio</i>	0,1-0,5
<i>Amoníaco</i>	0,1-0,5
<i>Monóxido de carbono</i>	0-0,1
<i>Vapor de água</i>	1-5

O H₂S é um dos compostos mais perigosos presentes no biogás. Para além de ser um gás extremamente tóxico e também altamente corrosivo, e a sua combustão causa emissões de enxofre (SO₂). (Pratas, 2011)

O vapor de água no biogás tem propriedades corrosivas, e aumenta o poder corrosivo de outros elementos, nomeadamente, do sulfureto de hidrogénio e do dióxido de carbono. (Pratas, 2011)

É importante conhecer também as capacidades energéticas e físicas do biogás. Estes parâmetros estão presentes na tabela 4.

Tabela 4-Propriedades energéticas e físicas do biogás, considerado como uma mistura com 60% (v/v) de CH₄, 38% (v/v) CO₂, e 2% de outros elementos (Pratas, 2011)

Propriedades	Valor
Poder calorífico	21,48 MJ/m ³
Índice de Wobbe	19,5 MJ/m ³
Densidade	1,21 kg/m ³
Temperatura de ignição	700 °C
Velocidade de propagação da chama	0,25 m/s
Ar necessário para combustão	5,71 m ³ /m ³
Limite mistura explosiva com ar	4.4 – 16,5 % (v/v)

O índice de Wobbe é calculado através da razão entre o poder calorífico superior e a raiz quadrada da densidade relativa do gás. É utilizado para determinar as características técnicas dos equipamentos e definir a sua regulação face ao gás utilizado. (Entidade Reguladora de Serviços Energéticos, 2019)

Por razões de segurança, os parâmetros que definem o comportamento do biogás durante a combustão são extremamente importantes para evitar possíveis explosões. É necessário tomar medidas de segurança no armazenamento, transporte e uso em caldeiras, motores e também durante a purificação do biogás. A construção de

instalações deve seguir normas restritas de segurança para edifícios, prevenção de incêndios e proteção contra relâmpagos.

A utilização do biogás depende muito, entre outros parâmetros, da sua composição, ou seja, da concentração dos gases que o constituem. O metano é o seu constituinte com mais importância, uma vez que, através da sua combustão é possível a produção de energia. Quando a sua percentagem ultrapassa os 95%, o biogás passa a ser chamado biometano. O biogás pode ser utilizado em redes de gás natural como combustível veicular.

2.3. Co-digestão

A co-digestão é o processo de degradação de pelo menos dois substratos em simultâneo, com o objetivo de melhorar a eficiência do processo de digestão anaeróbia dos substratos individuais. Pretende-se, então, que haja um aumento da produção de metano.

A combinação de substratos com características diferentes, mas complementares traz alguns benefícios ao processo, comparativamente à DA de mono-substratos, tais como a diminuição da concentração de compostos inibitórios (ex. ácidos gordos voláteis e amónia) e otimização dos valores de nutrientes e humidade. (Silveira, 2009)

Pode ser utilizado como substrato qualquer substância que contenha uma quantidade significativa de matéria orgânica, que possa ser convertida em biogás. Os resíduos sólidos urbanos, os resíduos de óleos e gorduras animais, os resíduos agrícolas não comestíveis, como por exemplo, folhas, e resíduos vegetais, as culturas energéticas, como por exemplo o milho, beterraba e o trigo, os resíduos agropecuários, as lamas de ETAR e ainda resíduos industriais são os tipos de substratos geralmente utilizados no processo de co-digestão. (Alves, 2015)

Em termos económicos, a quantidade de resíduos gerados por uma determinada atividade pode não ser suficiente para que se justifique a construção de um sistema de digestão anaeróbia, então a construção de um sistema de co-digestão pode ser uma solução benéfica. (Alves, 2015)

Vários trabalhos experimentais reportam que a adição de subprodutos orgânicos como co-substratos a processos de DA aumentam a produção de biogás. Por exemplo, segundo (Lebiocka, Piotrowicz, 2012), adicionando-se a um digestor de lamas de ETAR 25% de resíduos municipais sólidos dá-se um aumento do biogás produzido no processo por massa de SV adicionado, passando de $1,1\text{m}^3/\text{kg}$ para $1,51\text{m}^3/\text{kg}$. [43] Segundo (Neczaj et al., 2012), a adição de 10% de SV de resíduo rico em óleo e gorduras proveniente de uma fábrica de carnes num digestor alimentado com lamas de ETAR, fez aumentar a produção de biogás em 16%, com uma percentagem de metano de 72%. (Da Silva, 2014) No estudo desenvolvido por (Olson, Shabiimam, 2013) foi feito o processo de co-digestão de lamas de ETAR com uma cultura de microalgas. Conclui-se que adicionando 12% da cultura de microalgas obtém-se um aumento de 12% na produção do biogás.

Atualmente, a intensificação da atividade da indústria de biodiesel levou à produção excedentária de glicerol, o qual é visto como um resíduo que tem um custo de descarte associado e que esta indústria tem de suportar. Por isso, a sua utilização no processo de produção de biogás pode apresentar-se muito vantajoso. O glicerol é um produto orgânico que pode ser armazenado por longos períodos, tornando-o assim um bom co-substrato para o processo de digestão anaeróbia. [28]

Em experiências de co-digestão onde o glicerol foi utilizado juntamente, por exemplo, com lamas de ETAR, houve um aumento significativo da percentagem de biogás. No entanto, para que este co-substrato não se torne num fator de instabilidade, é preciso ter cuidado com a sua concentração para evitar o risco de sobrecarga orgânica. Por exemplo, no estudo de (Athanasoulia, Aivasidis, Melidis., 2014) onde se testou o processo de co-digestão de lamas de ETAR com adição de glicerol proveniente da produção de biodiesel obteve-se uma produção de metano entre 3,8 e 4,7 vezes superior ao de digestão de lamas de ETAR. No entanto, num dos ensaios em que a percentagem de glicerol era de 4% o sistema falhou, uma vez que ocorreu uma acumulação de AGV intermediários, que levam a uma queda do pH, inibindo a atividade metanogénica. Assim, conclui-se que a adição deste resíduo da produção de biodiesel é um potenciador para a produção de metano, contudo, se a sua percentagem for muito

elevada, pode inibir o processo. (Fountoulakis, Petousi, Manios, 2010) (Aivasidis, Athanasoulia, Melidis, 2014)(Da Silva, 2014)

Em resumo, todos estes estudos são unânimes em apontar que a adição de co-substratos com determinadas características ao processo de digestão anaeróbia consegue melhorar o rendimento do processo quando comparado com a digestão anaeróbia de substratos individuais, atingindo uma maior eficiência ao nível da produção de biogás. No caso do processo de co-digestão de lamas de ETAR e glicerol é referida a necessidade de ter atenção às concentrações alimentadas, uma vez que apesar de se ter obtido uma melhoria na eficiência da produção energética, esta pode ser prejudicada se as concentrações de glicerol forem muito elevadas, podendo mesmo levar à inibição do processo.

3. Instituição de acolhimento

3.1. ETAR de Paço de Sousa

O estágio de apoio à dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Biológica decorreu na ETAR de Paço de Sousa, com duração de sete meses, iniciado em fevereiro e finalizado em agosto de 2019.

A ETAR de Paço de Sousa, situada na freguesia de Paço de Sousa em Penafiel, pertence ao centro de exploração do Douro e Sousa da empresa multimunicipal SIMDOURO, integrada no grupo Águas de Portugal.

A ETAR de Paço de Sousa foi construída para tratar as águas residuais produzidas pelos Municípios de Lousada, Paredes e Penafiel, através de um processo de tratamento biológico por lamas ativadas. A construção desta infraestrutura foi pensada de forma a acompanhar a evolução da população, pelo que está a ser feito o seu faseamento de forma a estar preparada em 2038, com capacidade de tratamento dos efluentes produzidos por cerca de 84 800 habitantes equivalentes. (Da Costa, 2013)

O sistema de tratamento biológico por lamas ativadas da ETAR de Paço de Sousa é operado em regime de arejamento convencional, concretizado em quatro reatores biológicos tipo *Sequencing Batch Reactors* (SBR), nos quais o arejamento é assegurado por difusores de bolha fina. (SIMDOURO, 2017)

3.2. Etapas de tratamento

O tratamento de águas residuais domésticas geralmente inicia-se com uma etapa denominada como **tratamento preliminar**, onde ocorrem processos físicos como a gradagem, sedimentação e flutuação, que tem como principal objetivo a eliminação dos sólidos de maiores dimensões que estão presentes na água residual a tratar.

Em seguida, efetua-se o **tratamento primário**. Aqui são efetuados processos físico-químicos, como por exemplo, a decantação com adição de agentes químicos para

auxiliar o processo, extraindo assim os outros poluentes existentes na água. O **tratamento secundário** vem a seguir, onde ocorrem os processos biológicos. Nesta fase podem ser efetuados tratamentos aeróbios, como é o caso das lamas ativadas, ou anaeróbios, como lagoas anaeróbias. Seguidos sempre de uma decantação secundária, separando assim sólidos ou flocos indesejados do efluente. (Metcalf, Eddy, Inc, 2003)

Por último, poderá ser efetuado um **tratamento terciário**, que tem como objetivo melhorar a qualidade do efluente. Dependendo da classificação do meio hídrico onde será efetuada a descarga, poderá ser necessário remover microrganismo patogénicos, nutrientes e outros compostos ainda presentes na água que podem ser prejudiciais para o meio ambiente, através de processos como a filtração, adsorção, remoção de nutrientes e desinfecção. (Metcalf, Eddy, Inc, 2003)

Embora algumas ETAR, geralmente ETAR compactas, possam não possuir tratamento de lamas (linha sólida), praticamente todas as restantes têm este tipo de tratamento. Em relação ao tratamento da linha gasosa, existe desodorização e produção de biogás, mas só algumas estações possuem esta etapa do tratamento.

Na ETAR de Paço de Sousa o tratamento da linha líquida e da linha das lamas é realizado de acordo com o esquema da figura 3, gerando energia através do aproveitamento do biogás.

Linha líquida

Tratamento preliminar

Elevação inicial por parafuso de Arquimedes: o afluente chega a uma cota muito baixa por isso é necessária a sua elevação desde a obra de entrada até ser efetuada a gradagem.

Gradagem: são retirados os sólidos com maiores dimensões, de maneira a não prejudicarem as etapas de tratamento posteriores.

Tamisagem em tamisadores de tambor filtrante rotativo: elimina sólidos de menores dimensões inferiores aos gradados, de modo a não causar problemas nas tubagens nem em equipamentos.

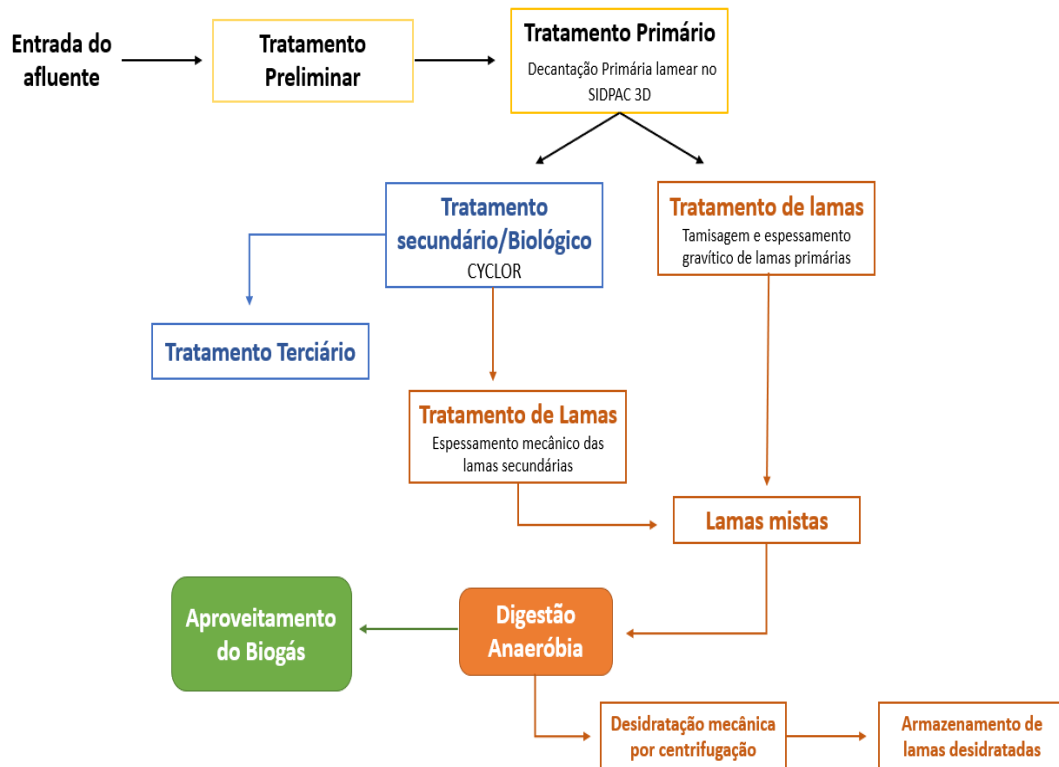


Figura 3- Esquema geral do processo de tratamento na ETAR de Paço de Sousa.

Tratamento Primário

Na ETAR de Paço de Sousa este tratamento é realizado em decantador lamelar compacto, o SEDIPACTM 3D, existindo dois órgãos que são utilizados em paralelo. Este sistema permite a remoção combinada de areias, óleos e gorduras bem como a realização da sedimentação primária, recorrendo a diferentes áreas, separadas fisicamente. Neste sistema procede-se à injeção de ar na entrada da água residual a tratar para promover a separação entre as partículas orgânicas e a areia, a qual é deixada sedimentar posteriormente numa zona de menor agitação. Em seguida injeta-se ar em bolha fina. Estas bolhas ligam-se às partículas orgânicas (normalmente óleos e gorduras) reduzindo a sua gravidade específica para valores inferiores à da água, o que promove a sua flutuação e posterior remoção à superfície do tanque. Na sedimentação primária

as partículas sólidas em suspensão são eliminadas posteriormente (sedimentação primária) por gravidade através de lamelas que favorecem a decantação. As lamas sedimentadas são removidas e enviadas para tratamento. (Carvalho, 2010)

Tratamento Secundário

Após o tratamento primário a água residual a tratar segue para o tratamento secundário sendo este realizado em tanques biológicos CYCLOR®. A ETAR possui 4 CYCLOR® que funcionam alternadamente. Este equipamento foi definido como sendo o mais adequado para a água residual a tratar na ETAR de Paço de Sousa, por ser extremamente eficaz independentemente das possíveis variações de carga e caudal que possam existir. O processo funciona em ciclos de enchimento e arejamento de 130 minutos, a que se segue a fase de decantação de 65 minutos e posterior descarga (65 minutos). A comunidade bacteriana é controlada através de um seletor que inibe o crescimento de bactérias filamentosas, tornando o processo de decantação de lamas mais eficaz. Na figura 4 estão representadas as três fases existentes nos quatro CYCLOR®. (Carvalho, 2010)

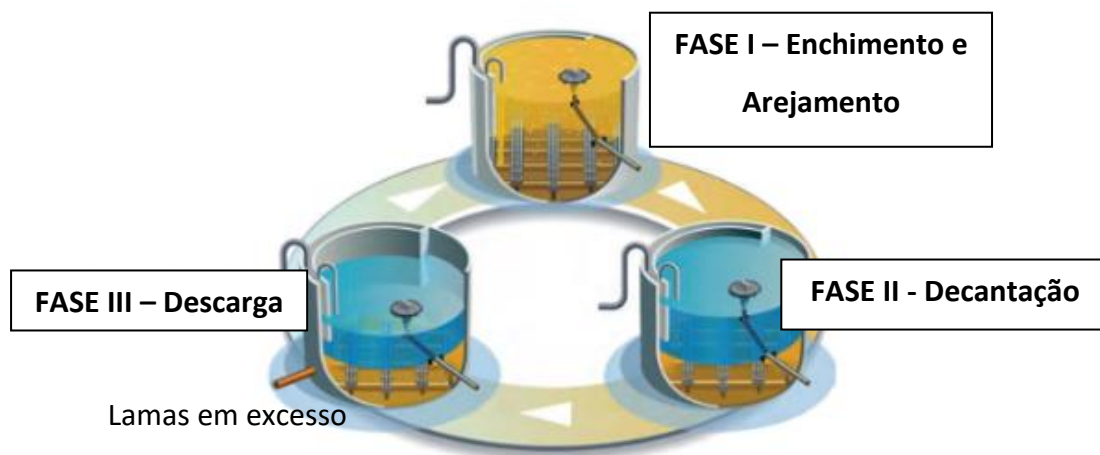
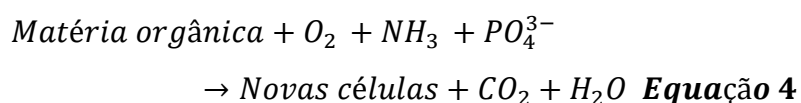


Figura 4- Ciclo de operação de um CYCLOR®. (imagem retirada de Degrémont,2013)

O tratamento biológico é uma etapa fundamental no tratamento da água residual, uma vez que promove a transformação dos compostos orgânicos biodegradáveis em formas mais simples, através do processo de lamas ativadas. A remoção de nutrientes como o fósforo e azoto da água são também efetuados nesta etapa de tratamento em algumas ETAR, na ETAR de Paço de Sousa de momento não se efetua, de modo a que a fauna e a flora do reator não sejam alteradas.

A equação 4 demonstra de que forma é feita a degradação aeróbia da matéria orgânica biodegradável:



Tratamento Terciário

Desinfecção por radiação ultravioleta (UV): Para que o teor de coliformes fecais presentes no efluente esteja de acordo com a legislação é necessária efetuar uma etapa de desinfecção com lâmpadas UV, antes de ser feita a descarga no rio Sousa ou reutilização como água de serviço nas atividades da empresa. Este processo permite a destruição de microrganismos patogénicos e vírus.

Reutilização do efluente tratado, com microfiltração e UV: o efluente é utilizado como água de serviço na lavagem de alguns equipamentos, evitando assim o gasto desnecessário de água.

Valores limite de emissão da água tratada

O tratamento de uma água residual tem obrigatoriamente que respeitar valores limite de descarga para o efluente final. Estes valores são estabelecidos pela Agência Portuguesa do Ambiente, com base na legislação em vigor, nomeadamente a Diretiva n.º 91/271/CEE de 21 de maio de 1991 relativa ao tratamento das águas residuais urbanas. Em particular, o anexo I deste último Decreto-Lei estabelece os requisitos para a descarga das estações de tratamento de águas residuais urbanas.

Tabela 5-Valores de licença da descarga do efluente final da ETAR de Paço de Sousa

Parâmetro	Unidade	Valores da licença
CBO₅	mg/L	25
CQO	mg/L	125
SST	mg/L	35
N-TOT	mg/L	15

CBO₅- Carência Bioquímica de Oxigénio (mg O₂/L)

CQO- Carência Química de Oxigénio (mg O₂/L)

SST- Sólidos Suspensos Totais

N-TOT- Azoto Total (mg N/L)

Linha Sólida

Espessamento gravítico das lamas primárias provenientes do SEDIPAC™ 3D:

ocorrendo o espessamento gravítico das lamas primárias, o teor de água nas lamas diminui para a etapa seguinte. O sobrenadante desta etapa (as escorrências primárias) é direcionado novamente para a obra de entrada.

Espessamento mecânico das lamas secundárias: No espessador mecânico é feito o espessamento das lamas biológicas provenientes do tratamento secundário. Adiciona-se também um polímero, que tem como objetivo uma melhor agregação dos flocos de lamas. No final desta etapa obtém-se as escorrências secundárias, que tal como as anteriores, são encaminhadas para a obra de entrada.

Armazenamento, mistura/homogeneização das lamas primárias e secundárias espessadas: O tanque de lamas mistas é o tanque onde se armazenam, misturam e homogeneizam as lamas para alimentar o digestor anaeróbio. As gorduras removidas no tratamento primário são também adicionadas no tanque de lamas mistas, permitindo aumentar a eficiência energética da digestão anaeróbia, formando assim uma maior quantidade de biogás.

Digestão anaeróbia de lamas mistas: as lamas mistas seguem então para o digestor anaeróbio, onde são mantidas sem contacto com oxigénio e a uma temperatura próxima dos 38°C (reator mesófilo). Assim, são criadas as condições necessárias para o

crescimento e atividade de uma comunidade microbiana complexa que irá promover a digestão das lamas.

O digestor existente na ETAR é de uma só etapa. As funções de digestão, espessamento e formação de sobrenadante são executadas num só órgão, tal como representado esquematicamente na figura 5.

A capacidade do digestor é de $1,8\text{m}^3$. Diariamente são retirados 100L de lamas digeridas e alimentado com 100L de lamas mistas. O tempo retenção hidráulico (TRH) do digestor é de 18 dias.

Em relação à temperatura, esta varia geralmente entre $38\text{ }^\circ\text{C}$ e $42\text{ }^\circ\text{C}$, o que tem permitido uma boa produção de biogás, com uma elevada percentagem de metano.

Aproveitamento de biogás através de um sistema de co-digestão: na digestão anaeróbia de lamas mistas forma-se biogás, que é queimado num co-gerador (motor de cogeração) para produzir energia elétrica. Neste processo de queima, é produzida energia térmica que é utilizada para aquecimento do digestor.

Desidratação mecânica das lamas mistas por centrifugação: esta etapa é feita por centrifugação, com a adição prévia de um polímero que melhora a agregação das lamas.

Armazenamento de lamas desidratadas.

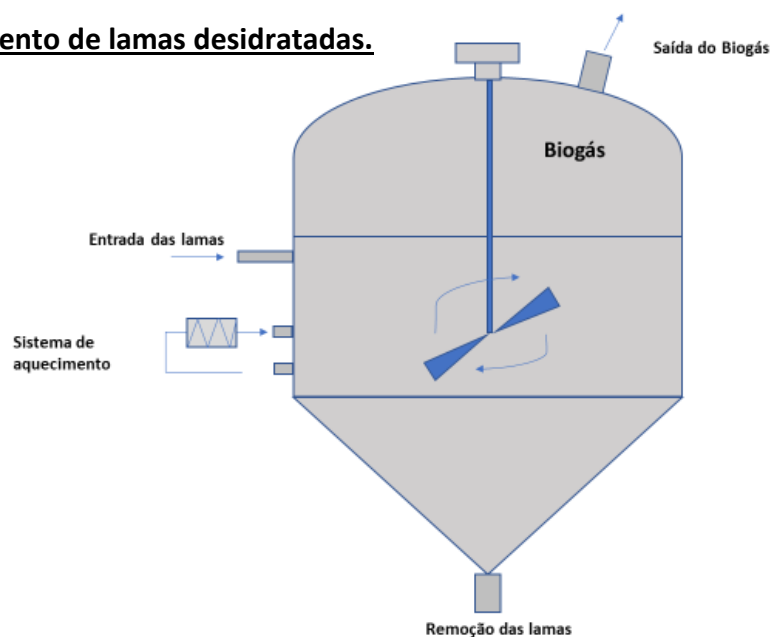


Figura 5-Esquema de um digestor anaeróbio de uma só fase, semelhante ao da ETAR de Paço de Sousa.

Relativamente à qualidade das lamas primárias, secundárias, mistas e digeridas, os valores de referência utilizados na ETAR de Paço de Sousa encontram-se compilados na tabela 6.

Tabela 6-Valores de referência da ETAR de Paço de Sousa

Lamas	ST	SV	pH	AGV*
<i>Lamas primárias</i>	> 40 g/L	-	> 6	-
<i>Lamas secundárias</i>	>40 g/L	-	[6;8]	-
<i>Lamas mistas</i>	> 40 g/L	> 28 g/L	> 5	-
<i>Lamas digeridas</i>	< 40 g/L	< 23 g/L	[7,2;7,5]	< 500 mg/L

* Concentração de AGV expressa em termos de ácido acético.

4. Materiais e Métodos

4.1. Instalação Experimental

Neste estudo foram utilizados três reatores cilíndricos em aço inoxidável (figura 6a) com uma capacidade total de 30L. Os reatores foram continuamente agitados através de um motor montado na tampa e de um veio central com duas hélices. Todos eles foram aquecidos por uma corrente de água quente (previamente aquecida com uma cabeça de aquecimento) que circulava no espaço entre a parede do reator e a parede exterior (parede dupla). A linha de aquecimento foi montada em série, *i.e.* durante os primeiros 23 dias de operação (período 1) a água circulava primeiro no reator 3, passando depois ao reator 2 e em seguida ao reator 1, sendo posteriormente devolvida ao tanque inicial (figura 6a). Depois do dia 23 e até ao final da operação dos reatores, inverteu-se o sentido da linha de aquecimento (1→2→3). O banho de água encontrava-se a uma temperatura de 41°C, para que a temperatura do processo se encontrasse no intervalo [38, 40] °C. Cada reator dispunha de duas saídas para resíduo, uma no fundo e outra lateral; na tampa instalaram-se duas portas de alimentação e/ou recolha de amostras e uma saída para gases. A cada um dos reatores ligou-se um contador de biogás, sendo a contagem do biogás produzido realizada por medição do volume de líquido deslocado. Numa primeira fase utilizaram-se contadores Ritter MilliGas counter (Dr.Ing. Ritter Apparatebau GmbH, Bochum, Germany) (figura 6b) mas após 124 dias de operação foi necessário substituí-los por outros, maiores e mais adequados à produção de volumes elevados de biogás (figura 6c). O valor de percentagem de metano no biogás era medido após mistura das linhas de biogás dos três reatores.



Figura 6-Instalação experimental dos três reatores e respetivo sistema de aquecimento (a), contadores de biogás “Ritter MilliGas counter” utilizados inicialmente (b) e contadores de biogás utilizados nos períodos 3 e 4 de operação (c)

4.2. Inóculo

Os reatores foram inoculados com 30L de lamas anaeróbias digeridas, provenientes do digestor de lamas da ETAR de Paço de Sousa, contendo uma concentração de ST e SV de 31 ± 0 g/kg e 22 ± 0 g/kg, respetivamente, expressa em relação à massa de resíduo bruto analisado.

4.3. Substratos

4.3.1. Lamas mistas

As lamas mistas (LM) foram fornecidas pela ETAR. A sua caracterização foi efetuada no Laboratório de Biotecnologia Ambiental do Centro de Engenharia Biológica (LBA-CEB) tendo-se determinado a concentração (expressão em relação à massa de

resíduo bruto analisado) de ST (35 ± 0 g/kg), SV (29 ± 0 g/kg) e CQO (CQO, 53 ± 2 g/kg). A razão CQO:SV era de 1.85, que indica a natureza do material orgânico presente, maioritariamente constituído por hidratos de carbono e proteínas.

Neste trabalho, a recolha das lamas foi feita inicialmente à Segunda-Feira, sendo armazenadas num recipiente de 25L à temperatura ambiente e alimentadas aos reatores todos os dias ao longo da semana. Contudo, como a sala onde foi executada a experiência atingia temperaturas muito elevadas durante a noite devido à presença de centrífugas, ocorria decomposição espontânea das LM. Assim, a partir do dia 14 de operação passou-se a recolher e LM à segunda-feira, à quarta-feira e à sexta-feira.

4.3.2. Efluente industrial da produção de biodiesel

O efluente industrial da produção de biodiesel (EBiod) foi fornecido por uma empresa, sendo um resíduo produzido no tratamento de óleos alimentares. Este era adicionado às LM na altura da alimentação dos digestores. A sua caracterização, realizada no LBA-CEB forneceu os seguintes valores de concentração (em relação à massa de resíduo bruto analisado): ST = 43 ± 0 g/kg, SV = 19 ± 0 g/kg e CQO = 57 ± 2 g/kg, apresentando uma razão CQO:SV de 2.95, indicativa de um conteúdo orgânico mais lipídico.

4.3.3. Operação dos reatores

Com o objetivo de avaliar a influência da presença do EBiod na produção de biogás no processo de digestão anaeróbia das lamas de ETAR, a operação dos reatores foi desenvolvida ao longo de quatro períodos (tabela 7). As condições operacionais aplicadas em cada período foram definidas ao longo do tempo, acompanhando o desempenho dos reatores e os problemas operacionais entretanto detetados.

Tabela 7-Condições operacionais aplicadas aos três reatores nos quatro períodos de experiência

Período 1						
	LM (L/d)	EBiod (L/d)	Amostragem	Temperatura (°C)	Tempo (dias)	TRH (dias)
R1	1,7	-	≥2	[38, 41]	0-23	18
R2	1,7	-	≥2	[38, 41]	0-23	18
R3	1,7	-	≥2	[38, 41]	0-23	18
Período 2						
R1	1,7	-	≥2	[38, 41]	0-101	18
R2	1,53	0,17*	≥2	[38, 41]	0-101	18
R3	1,7	-	≥2	[38, 41]	0-101	18
Período 3						
R1	1,7	-	≥2	[38, 41]	0-10	18
R2	1,7	-	≥2	[38, 41]	0-10	18
R3	1,7	-	≥2	[38, 41]	0-10	18
Período 4						
Período 4.1						
R1	1,7	-	≥2	[38, 41]	0-8	18
R2	1,7	-	≥2	[38, 41]	0-8	18
Período 4.2						
R1	1,7	-	≥2	[38, 41]	8-25	18
R2	1,53	0,17	≥2	[38, 41]	8-25	18

No período 1, todos os reatores foram alimentados apenas com LM.

No período 2, os reatores foram re-inoculados com novas lamas digeridas provenientes do digestor de lamas da ETAR. Os reatores 1 e 3 foram operados de forma semelhante ao período anterior (sem adição de EBiod), passando-se a adicionar cerca de 10% (v/v) de EBiod ao reator 2 depois do dia 30 de operação.

No período 3 mudaram-se os contadores de biogás, pois os que se usaram inicialmente não estavam a funcionar corretamente, e fez-se um rearranque do sistema, repetindo-se o modo de operação aplicado no período 1.

No período 4 deixou de se trabalhar com o reator 3, uma vez que este teve uma avaria no tubo de alimentação. Durante 8 dias, os reatores 1 e 2 foram alimentados só com LM, para se perceber se havia semelhança na produção de biogás e na maneira de

trabalhar dos reatores. Em seguida, foram postos a trabalhar durante mais 17 dias, adicionando-se diariamente 10% (v/v) de EBiod ao reator 2.

Os sistemas foram monitorizados através da análise dos SV presentes na LM alimentada e no digerido, bem como através da medição do volume de biogás produzido. O pH, temperatura, percentagem de metano no biogás e a concentração de AGV foram também avaliados durante a experiência.

4.3. Métodos analíticos

As análises laboratoriais foram realizadas nos laboratórios da ETAR de Paço de Sousa, segundo os métodos de uso corrente utilizados neste departamento. A análise aos AGV foi realizada no LBA-CEB.

Sólidos Totais e Sólidos Voláteis

Esta análise consiste na determinação de sólidos que se encontram nas amostras retiradas dos digestores pilotos, sendo os resultados apresentados em g/L. A quantificação do teor de sólidos é realizada gravimetricamente, de acordo com o método de referência proposto em Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Nas figuras 7 e 8 estão representados os equipamentos utilizados na determinação de Sólidos Totais e Voláteis [1].



Figura 7- Estufa modelo Universal U, marca Memmert, utilizada neste trabalho para a análise aos sólidos.



Figura 8-Mufla modelo L 1/12 - LT 40/12, marca Nabertherm, utilizada neste trabalho para a análise aos sólidos.

pH

As medições de pH foram realizadas por potenciometria, utilizando um eletrodo de pH da marca Phoenix EC-30 (figura 9). Estas medições foram realizadas sempre sob agitação suave da amostra utilizando um agitador magnético, para garantir uma homogeneização constante das amostras.



Figura 9-Medidor de pH portátil.

Temperatura

A temperatura foi um parâmetro analisado sempre que se tiravam as amostras dos digestores, utilizando um termómetro calibrado HANNA checktemp (figura 10). Uma vez que a água percorria todos os reatores em série, uma variação de cerca de 2°C era esperada.



Figura 10-Modelo de termómetro utilizado para o controlo da temperatura.

Composição do biogás

A composição do biogás, em termos de percentagem de CH₄, CO₂, O₂, bem como a concentração de H₂S (mg/L), foi analisada com um analisador de biogás, da marca Multitec, modelo 540, sempre que se retiraram amostras, durante os períodos 1 e 2. Contudo, devido a uma avaria do medidor, deixou de ser possível realizar esta análise nos períodos 3 e 4.

Ácidos Gordos Voláteis (AGV)

A quantificação de AGV foi realizada após centrifugação (20000 g) e filtração (0,2 µm) das amostras, por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando um HPLC Jasco (Tóquio, Japão), equipado com coluna Rezex ROA Organic Acid H+ a 60°C, detector UV-VIS e fase móvel de H₂SO₄ (2,5mmol/L), com um caudal de 0,6mL/min. O ácido crotónico foi utilizado como padrão interno.

5. Apresentação e discussão de resultados

Todos os dados apresentados neste capítulo foram tratados e são apresentados de modo a que haja uma percepção das mudanças provocadas pelas alterações sistemáticas às condições experimentais.

A temperatura à qual foi realizada toda a experiência foi definida previamente e seria o mais próxima possível da do digestor existente da instalação da ETAR, para que o processo fosse o mais parecido possível. A temperatura variou sempre entre os 38 e os 41°C, sendo os valores medidos apresentados no Anexo 1. Durante o período 1 de operação houve maior variação na temperatura dos reatores, e o reator 1 foi operado a uma temperatura sempre ligeiramente inferior, por estar localizado no fim da linha de aquecimento. No período 2 houve inversão do sentido desta linha, pelo que foi o reator 3 que foi operado a temperatura inferior. Contudo, neste período as temperaturas foram mais estáveis e verificou-se sempre uma variação máxima de 1°C entre o primeiro e o último reator da série. Nos períodos 3 e 4, exceto em casos excepcionais descritos nas secções seguintes, a temperatura dos três reatores foi relativamente constante e semelhante entre si, rondando os 39°C (Anexo 1).

O teor de SV das LM manteve-se relativamente constante ao longo de toda a experiência, variando entre 19 e 34g/L e apresentando um valor médio de 26 ± 4 g/L. Desta forma, os reatores alimentados com LM receberam diariamente 44 ± 7 g/dia (em termos de SV), ao longo de todos os períodos de operação. Quando houve também adição de 10% (v/v) de EBiod, o reator em causa recebeu 42 ± 7 g/dia (em SV). Então, tomando em consideração o volume de reator, a carga orgânica aplicada durante todos os períodos de operação, a todos os reatores, foi $1,4 \pm 0,3$ g/(L.dia).

5.3. Produção de Biogás

Período 1

No período 1, que teve uma duração de 23 dias, as condições operacionais aplicadas aos três reatores foram semelhantes, por isso esperava-se que o seu comportamento fosse similar. Tal como se pode observar na figura 11, todos os reatores iniciaram imediatamente o processo de biodegradação das LM e sua conversão a biogás. Contudo, a produção de biogás no reator 1 foi sempre ligeiramente menor, podendo estar associada ao facto deste reator ser o último na linha de aquecimento, pelo que foi operado a uma temperatura ligeiramente inferior.

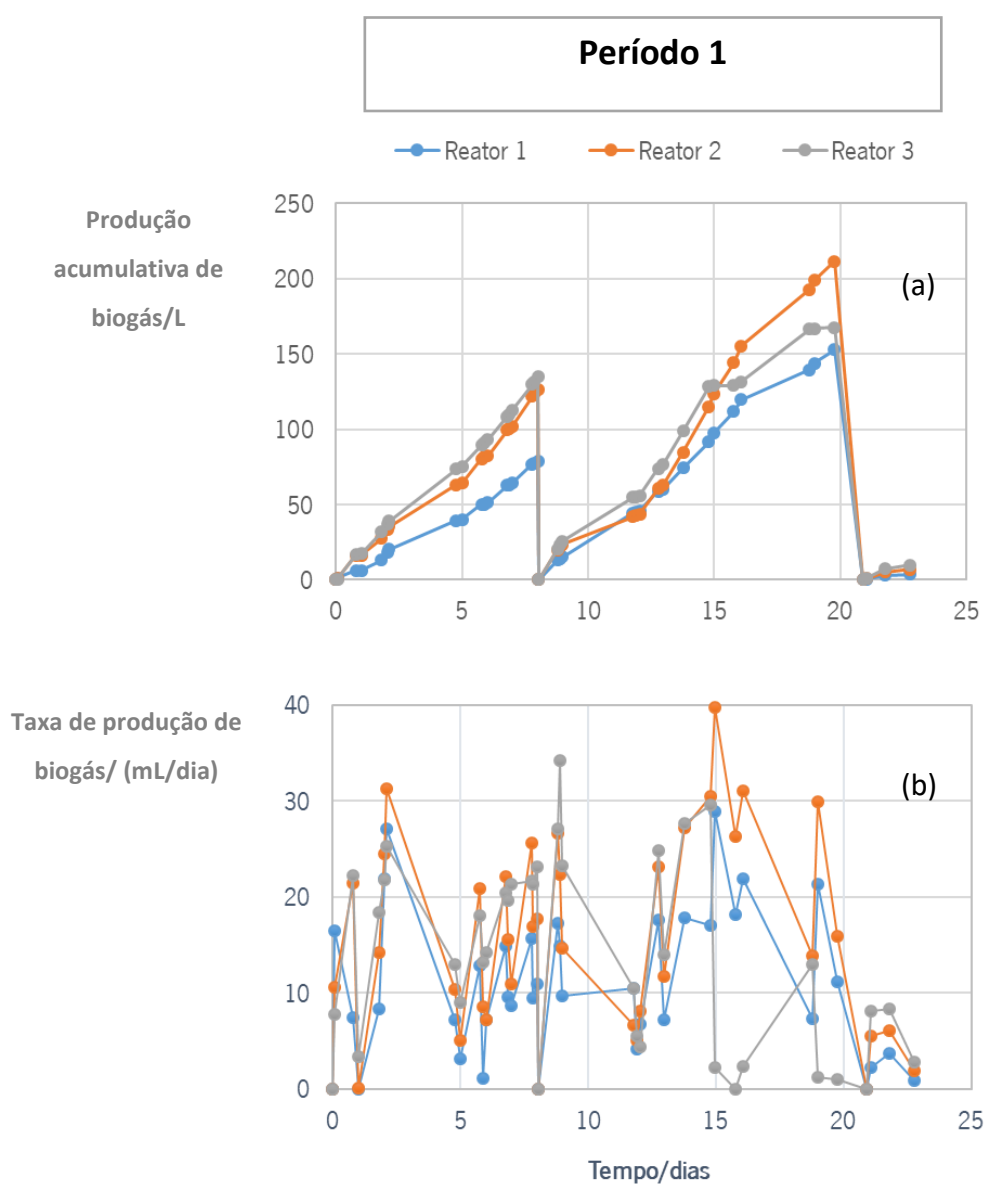


Figura 11-Produção cumulativa de biogás (a) e taxa de produção de biogás (b) nos três reatores durante o período 1.

Após 8 dias de operação houve um problema nos três contadores de biogás, ocorreu subida de biomassa para os contadores, sendo por isso necessário proceder à sua limpeza e montagem novamente. Nesse dia os contadores de biogás foram reiniciados. No dia 15 a contagem de biogás no reator 3 diminuiu de forma acentuada, tendo depois sido detetada a ocorrência de fugas nesse reator. Já no dia 20 de operação houve uma queda brusca nos valores de biogás registados em todos os reatores, uma vez que durante o fim de semana, onde não havia qualquer assistência à instalação, o sistema de aquecimento ficou sem água o que resultou numa descida de temperatura para os 15°C, inibindo assim todo o processo. Assim, durante todo este período torna-se difícil avaliar a estabilidade da produção de biogás, uma vez que sempre que se verificou diminuição na contagem de valores, esta estava associada a problemas operacionais.

Na figura 11 (b) os pontos mais baixos geralmente coincidem com as segundas-feiras, uma vez que durante o fim de semana não é feita alimentação aos reatores e por vezes o circuito responsável pelo aquecimento do sistema fica sem água, verificando-se assim uma diminuição da produção de biogás.

A percentagem de metano medida durante este período foi aumentando ao longo do tempo, variando entre 40% e 66% (Anexo 2) e apresentando um valor médio de 53 ± 10 %.

De forma a avaliar a eficiência de conversão das LM a biogás neste período realizaram-se os seguintes cálculos:

Dados de caracterização das LM alimentadas:

CQO = 53 ± 2 g/kg (relativamente ao resíduo bruto)

SV = 29 ± 0 g/kg (relativamente ao resíduo bruto)

CQO/SV = $1,85 \pm 0,07$ g/g

Considerando que 1g de CQO corresponde a 0,350L de metano, nas condições normais de pressão e temperatura (PTN), poderia esperar-se uma produção máxima de metano de **$0,65 \pm 0,02$ L/g** (expressa relativamente aos SV de LM em condições PTN).

Utilizando a percentagem média de metano no biogás medida no período 1 (53 ± 10 %, Anexo 2), o valor esperado de biogás será **$1,2 \pm 0,2$ L/g** (expresso relativamente aos SV de LM em condições PTN).

Considerando então este valor e o total de SV de LM alimentados durante todo o período, verificou-se que a eficiência de conversão a biogás das LM alimentadas foi de 17%, 25% e 23% para os reatores 1, 2 e 3, respetivamente (tabela 8). Este cálculo foi efetuado relativamente às LM alimentadas e não às removidas, uma vez que não se realizaram medições de SV das lamas à saída dos digestores neste período.

Tabela 8-Biogás produzido e eficiência de conversão das LM a biogás nos três reatores durante o período 1

	Biogás acumulado		Eficiência de conversão a biogás/%
	L	L/g*	
<i>Reator 1</i>	207	0,208	17
<i>Reator 2</i>	303	0,305	25
<i>Reator 3</i>	274	0,276	23

* Expresso relativamente aos SV das LM alimentados. (Em condições PTN)

Nos testes de biodegradabilidade anaeróbia realizados no LBA-CEB obteve-se um valor de potencial de produção de metano (BMP, do inglês *Biochemical Methane Potential*) para as LM de $0,361 \pm 4$ L/g, que representa o volume de metano acumulado expresso por unidade de VS de resíduo adicionada no início do ensaio. Este valor corresponde a uma percentagem metanização de 56% da produção teórica esperada (0,65 L/g), traduzindo a eficiência do processo de bioconversão anaeróbia. Este valor revela a presença de material recalcitrante nas LM, que leva a que não seja possível biodegradar completamente este resíduo.

Durante o período 1, a percentagem de metanização das LM alimentadas aos reatores foi sempre inferior aos resultados do teste de BMP. As diferenças observadas poderão estar associadas ao facto dos ensaios de BMP serem realizados em frascos fechados que receberam apenas um *batch* de alimentação, enquanto os valores obtidos neste trabalho são provenientes de reatores operados em contínuo. Por outro lado, as dificuldades associadas à contabilização do biogás muito provavelmente levaram a uma contagem por defeito, e logo a um valor sub-estimado da eficiência de conversão da LM a biogás neste período de operação.

Período 2

No período 2, que teve uma duração total de 101 dias, fez-se o rearranque dos sistemas e os primeiros 25 dias foram dedicados a proceder às reparações necessárias para que os três reatores passassem a funcionar de forma semelhante. Na figura 12 encontram-se representados os resultados referentes ao desempenho dos três reatores durante o período em questão.

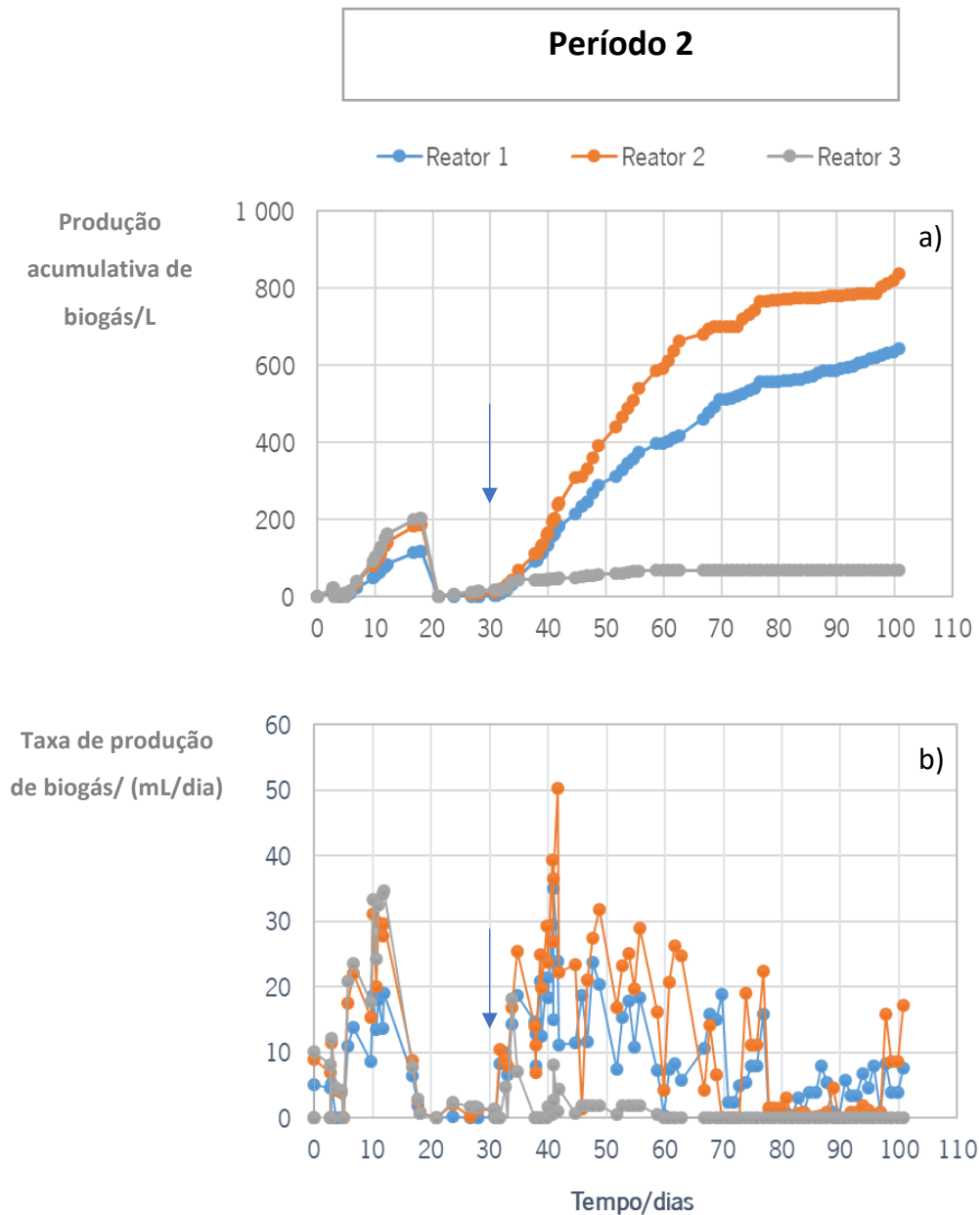


Figura 12-Produção cumulativa de biogás (a) e taxa de produção de biogás (b) nos três reatores durante o período 2. A seta indica o momento em que se começou a alimentar EBiod (10% v/v) ao reator 2.

Durante os cinco primeiros dias deste período ocorreram várias avarias nos três reatores. O contador responsável por fazer a contagem do biogás produzido pelo reator 1 deixou de funcionar devido à entrada de ar no seu sistema. O contador do reator 2 teve exatamente o mesmo problema devido a uma fuga existente numa das ligações entre o reator e o contador. Por isso durante este espaço de cinco dias procedeu-se à

montagem dos três contadores quatro vezes. Do dia 5 ao 25 de operação não se alimentou nenhum dos reatores, uma vez que todos os contadores permaneciam sem efetuar contagens, pois associada à diminuição de pressão dentro dos reatores por diferenças de temperaturas, dava-se o retorno do líquido existente no seu interior, que era um elemento fundamental para que ocorresse a contagem. Outra justificação para os contadores não estarem a registar valores era o caudal de biogás ser demasiado elevado para a dimensão do contador, o que resultava na posição vertical da campânula de contagem.

No dia 30 de operação deste período (assinalado com uma seta na figura 12), achando que já se teriam resolvido todas as anomalias existentes tanto nos reatores como nos contadores, iniciou-se a alimentação dos três reatores e procedeu-se então à adição de 10% (v/v) de EBiod na alimentação do segundo reator. Os outros dois reatores (reator 1 e 3) foram alimentados só com LM. Inicialmente pensou-se que a adição de EBiod no reator 2 teria potenciado a produção de biogás (figura 12), mas devido às anteriores dificuldades na contagem do biogás decidiu-se trocar os contadores, ou seja, o contador 1 que estava inicialmente ligado ao reator 1 passou a estar ligado ao reator 2 e vice-versa. Depois desta troca comprovou-se que o contador 2 fazia sempre uma contagem maior, independentemente de qual fosse o reator a que estivesse ligado, o que inviabilizou a retirada de conclusões relativamente a este período de operação. Devido a este problema foi necessário arranjar outro modelo de contadores, instalados no período seguinte, o período 3. Depois do dia 30 de operação, contou-se sempre muito pouco biogás no reator 3 (figura 12), devido a uma fuga existente no tubo de alimentação. Tentou-se reparar esta avaria, mas sem sucesso.

Neste período, a percentagem de metano variou entre 60% e 75% (Anexo 2), apresentando um valor médio de 69 ± 6 %.

De forma a avaliar a eficiência de conversão das LM e do EBiod a biogás neste período realizaram-se os seguintes cálculos:

Tendo em conta os cálculos apresentados no período 1 para as LM:

$$\text{CQO/SV} = 1,85 \pm 0,07 \text{ g/g}$$

Produção máxima de metano esperada = **0,65 ± 0,02 L/g** (expressa relativamente aos SV de LM em condições PTN).

Considerando a percentagem média de metano no biogás medida no período 2 (69 ± 6 %), e o valor teórico de metano produzido por kg de matéria orgânica convertida (expresso em CQO) de 0,350 L/g, o valor esperado de biogás no período 2, para os reatores 1 e 3, será **0,9 ± 0,0 L/g** (expresso relativamente aos SV de LM em condições PTN).

Dados de caracterização do EBiod:

$$\text{CQO} = 57 \pm 2 \text{ g/kg (relativamente ao resíduo bruto)}$$

$$\text{SV} = 19 \pm 0 \text{ g/kg (relativamente ao resíduo bruto)}$$

$$\text{CQO/SV} = 2,95 \pm 0,10 \text{ g/g}$$

Poderia esperar-se uma produção máxima de metano de **1,03 L/g** (expressa relativamente aos SV de EBiod em condições PTN).

Assumindo uma percentagem de metano no biogás de 69 ± 6 %, o valor esperado de biogás será **1,5 ± 0,1 L/g** (expresso relativamente aos SV de EBiod em condições PTN).

Considerando então este valor e o total de SV de LM alimentados durante todo o período, verificou-se que a eficiência de conversão a biogás das LM alimentadas foi de 17 %, 25 % e 23 % para os reatores 1, 2 e 3, respetivamente (tabela 8). Este cálculo foi efetuado relativamente às LM alimentadas e não às removidas, uma vez que não se realizaram medições de SV das lamas à saída dos digestores neste período.

Considerando então estes valores e a contribuição de 90:10 % LM:EBiod no reator 2 calculou-se a eficiência de conversão dos sólidos removidos das LM (reatores 1 e 3) e da mistura LM+EBiod (reator 2) a biogás, após o dia 30 até ao final do período 2. Os valores obtidos para os três reatores encontram-se compilados na tabela 9.

Tabela 9-Biogás produzido e eficiência de conversão das LM (reatores 1 e 3) ou LM+EBiod (reator 2) a biogás desde o dia 30 até ao final do período 2

	Biogás acumulado		Eficiência de conversão a biogás/%
	L	L/g	
<i>Reator 1</i>	562	0,340*	36
<i>Reator 2</i>	725	0,451**	45
<i>Reator 3</i>	44	0,027*	3

* Expresso relativamente aos SV das LM removidos.

**Expresso relativamente aos SV de LM+EBiod removidos
(em condições PTN)

Nos ensaios de BMP realizados no LBA-CEB, a codigestão das LM com o EBiod a 10 % apresentou um aumento de 15% no valor do BMP relativamente à digestão das LM, atingindo $0,41 \pm 0,00$ L/g (expresso relativamente aos SV) e 62% de eficiência de conversão a metano, mostrando que a codigestão de LM com EBiod pode melhorar a eficiência energética da ETAR. Será relevante notar que no ensaio de BMP a velocidade de produção de metano, indicada pelo declive da fase exponencial da curva de produção de metano (i.e., taxa de produção de metano), não foi afetada pela adição de EBiod. No presente trabalho, os problemas operacionais encontrados durante este período tornam difícil concluir com rigor sobre o efeito da adição do EBiod.

Período 3

Na figura 13 encontram-se representados os resultados referentes ao desempenho dos três reatores durante o período 3, durante o qual todos os reatores foram alimentados apenas com LM.

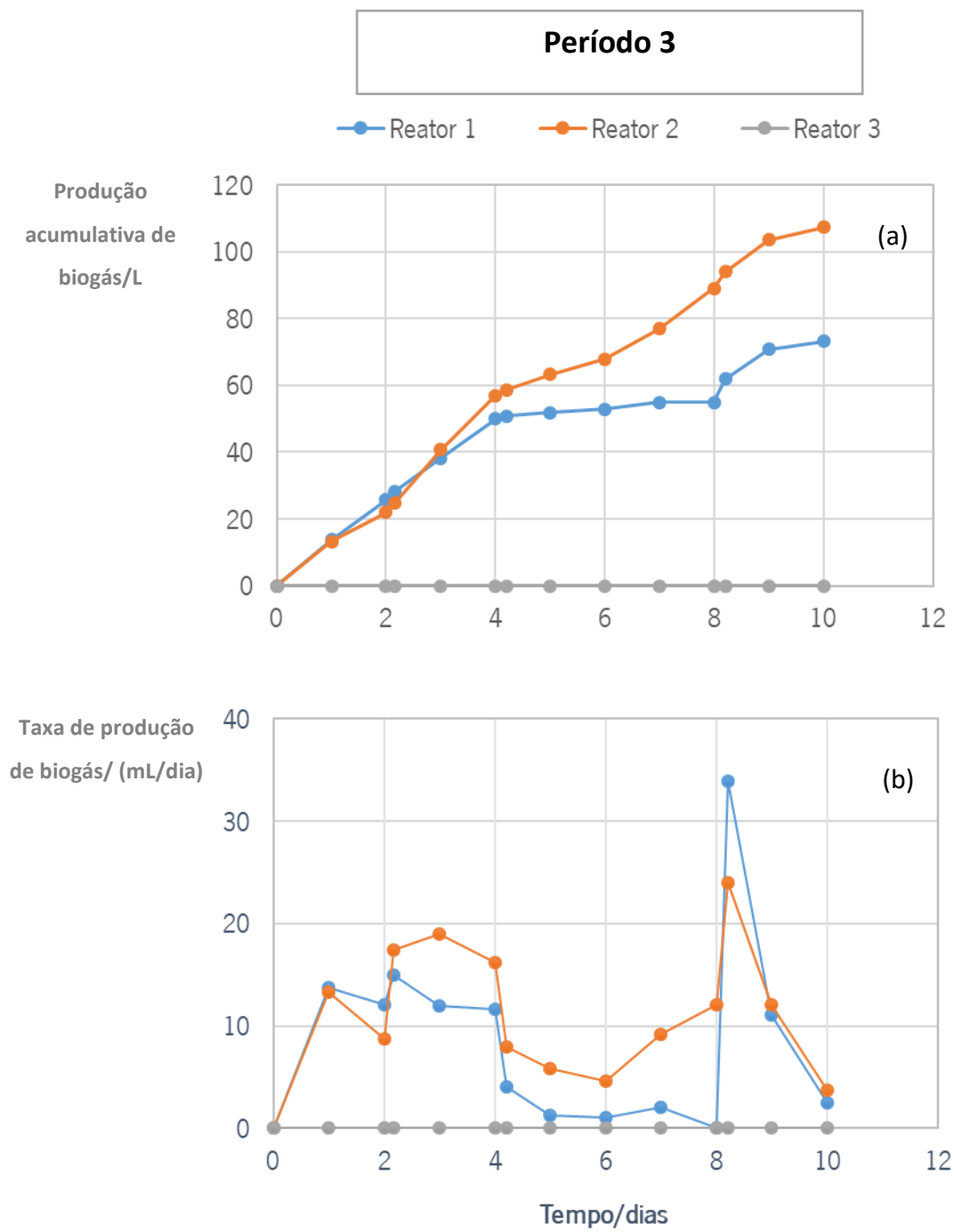


Figura 13- Produção cumulativa de biogás (a) e taxa de produção de biogás (b) nos três reatores durante o período 3.

Através da análise dos dados recolhidos e representados na figura 13, durante dez dias de operação constatou-se uma contagem ligeiramente superior no contador ligado ao reator 2, relativamente ao contador ligado ao reator 1. Esta diferença não deverá estar associada a diferenças de temperatura entre os dois reatores, uma vez que durante este período ambos os reatores se mantiveram a 39°C (Anexo 1). Por outro lado, suspeitou-se da existência de fuga no contador do reator 1, pelo que se decidiu trocar os contadores entre si, para confirmar esta hipótese, no dia 8 de operação. Efetivamente, obteve-se um pico na produção de biogás entre o dia 8 e o dia 9, atingindo-se o valor máximo de 34L para o reator 1, confirmando a existência de fuga. Por isso, no final destes dez dias os novos contadores foram enviados para o LBA-CEB para serem reparados. Em relação ao reator 3 foi detetado uma fuga no tubo de alimentação o que se traduziu nos resultados nulos recolhidos neste período. Devido a este problema deixou-se de se trabalhar com o reator 3.

Durante este período, a eficiência de conversão a biogás calculada foi de 39% e 57% para os reatores 1 e 2, respetivamente, embora se saiba que está afetada pelas dificuldades na contagem do biogás produzido.

Período 4

No período 4 só foram utilizados dois reatores, pois como já foi dito anteriormente, não foi possível a reparação da fuga existente no tubo de alimentação do reator 3. Na figura 14 estão representados os valores de produção cumulativa e de taxa de produção de biogás referentes ao período 4.

Nos oito primeiros dias de operação deste período a alimentação dos dois reatores foi igual, uma vez que se queria perceber se a reparação feita nos contadores funcionava. Através da análise do gráfico comprova-se que a produção dos dois reatores com uma alimentação igual é muito semelhante, o que comprova que os contadores aparentemente estariam a trabalhar de forma correta. No dia oito foi então adicionado o EBiod (10% v/v) à alimentação do segundo reator. A partir desse momento o reator 2 começou a produzir maior quantidade de biogás, atingindo no final do período um valor

acumulado cerca de 17,5% superior ao do reator 1. Este valor está em concordância com o aumento de 15% observado nos testes de BMP já anteriormente referido e permite concluir que a adição de EBiod nesta proporção pode melhorar a eficiência energética da ETAR. Seria agora interessante testar concentrações de EBiod mais elevadas, tentando encontrar o valor a adicionar que permite maximizar a produção de biogás sem causar efeitos inibidores (que poderão surgir devido à presença de lípidos e ácidos gordos de cadeia longa livres).

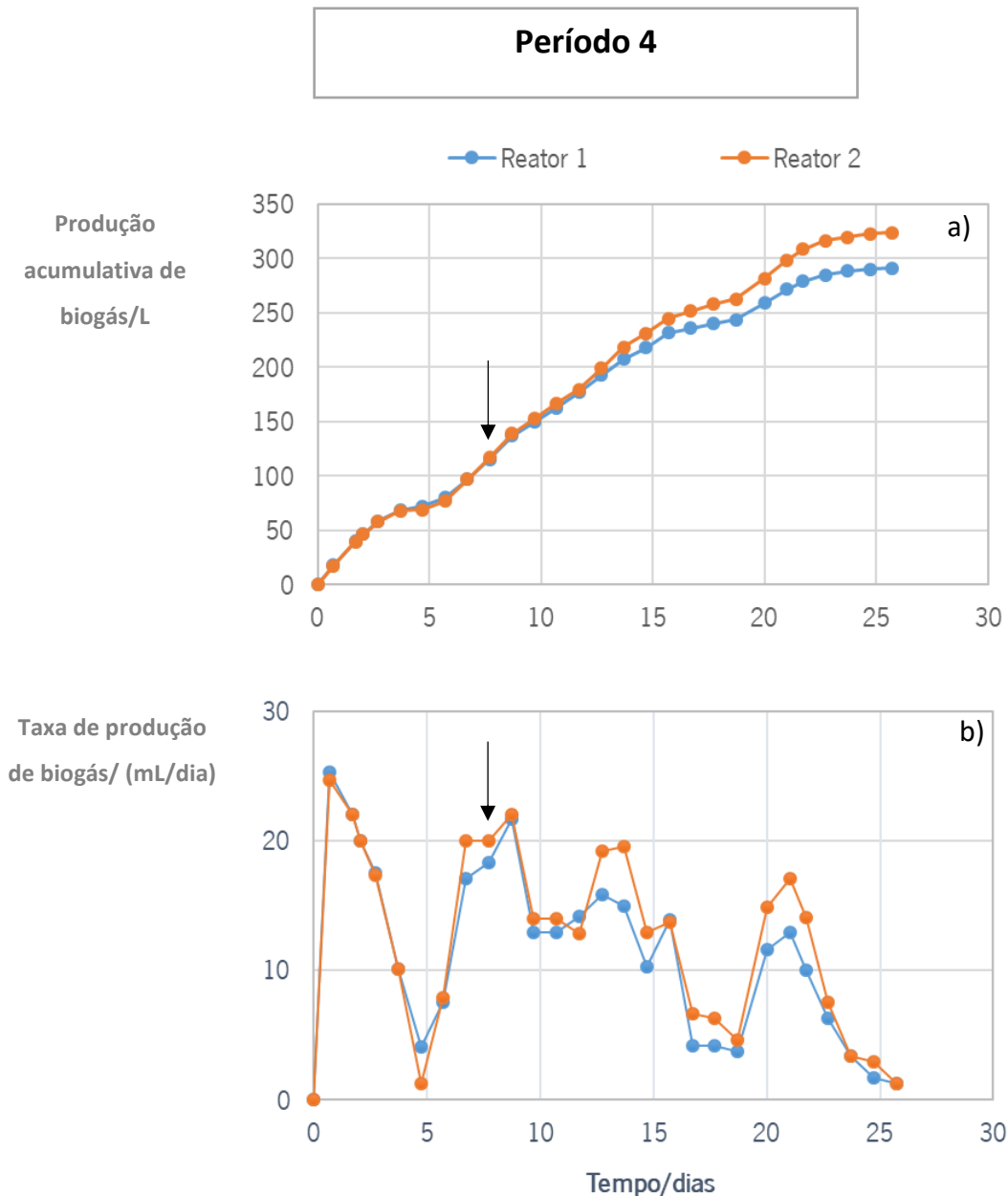


Figura 14- Produção cumulativa de biogás (a) e taxa de produção de biogás (b) nos dois reatores durante o período 4. A seta indica o momento em que se começou a alimentar EBiod (10% v/v) ao reator 2.

O efeito da adição dos 10% (v/v) de EBiod no reator 2 não foi imediato, tornando-se notória a partir do dia 12 de operação. É importante referir que do dia 18 de operação até ao último dia houve alguns problemas no sistema de aquecimento, uma vez que a temperatura não aumentava mais do que os 31°C. Até ao dia 18 de operação a temperatura nos dois reatores havia-se mantido em cerca de 39°C. Entre o dia 18 e o final da operação, só no dia 20 é que se registou valores entre os 38 e os 39°C. Era previsto prolongar-se a experiência, mas devido a uma avaria irreparável na resistência da cabeça de aquecimento teve-se que concluir a operação.

Considerando a contribuição de 90:10% LM:EBiod no reator 2, calculou-se a eficiência de conversão dos sólidos removidos da mistura LM+EBiod a biogás após o dia 8 até ao final do período 2. Para o reator 1, os cálculos realizados foram semelhantes aos descritos na secção anterior, para o mesmo período de tempo que para o reator 2. Os valores obtidos para os dois reatores encontram-se compilados na tabela 10

Tabela 10-Biogás produzido e eficiência de conversão das LM (reatores 1) ou LM+EBiod (reator 2) a biogás desde o dia 9 até ao final do período 4

	Biogás acumulado		Eficiência de conversão a biogás/%
	L	L/g	
<i>Reator 1</i>	154	0,479*	51
<i>Reator 2</i>	182	0,572**	57

* Expresso relativamente aos SV das LM removidos.

**Expresso relativamente aos SV de LM+EBiod removidos

(Em condições PTN)

5.4. Redução dos SV ao longo do tempo

O teor de sólidos voláteis das lamas digeridas nos reatores foi calculado nos períodos 2 e 4, e comparado com o das LM alimentadas, calculando-se também a

eficiência de remoção de SV ao longo do tempo (figuras 15 e 16). No período 1 não se efetuaram análises de ST e SV, uma vez que ainda não estavam reunidas todas as condições necessárias para a sua execução. Quanto ao período 3, devido ao reduzido número de amostras recolhidas neste período, que foi relativamente curto, optou-se por não apresentar os gráficos respetivos, podendo estes ser consultados no anexo 3.

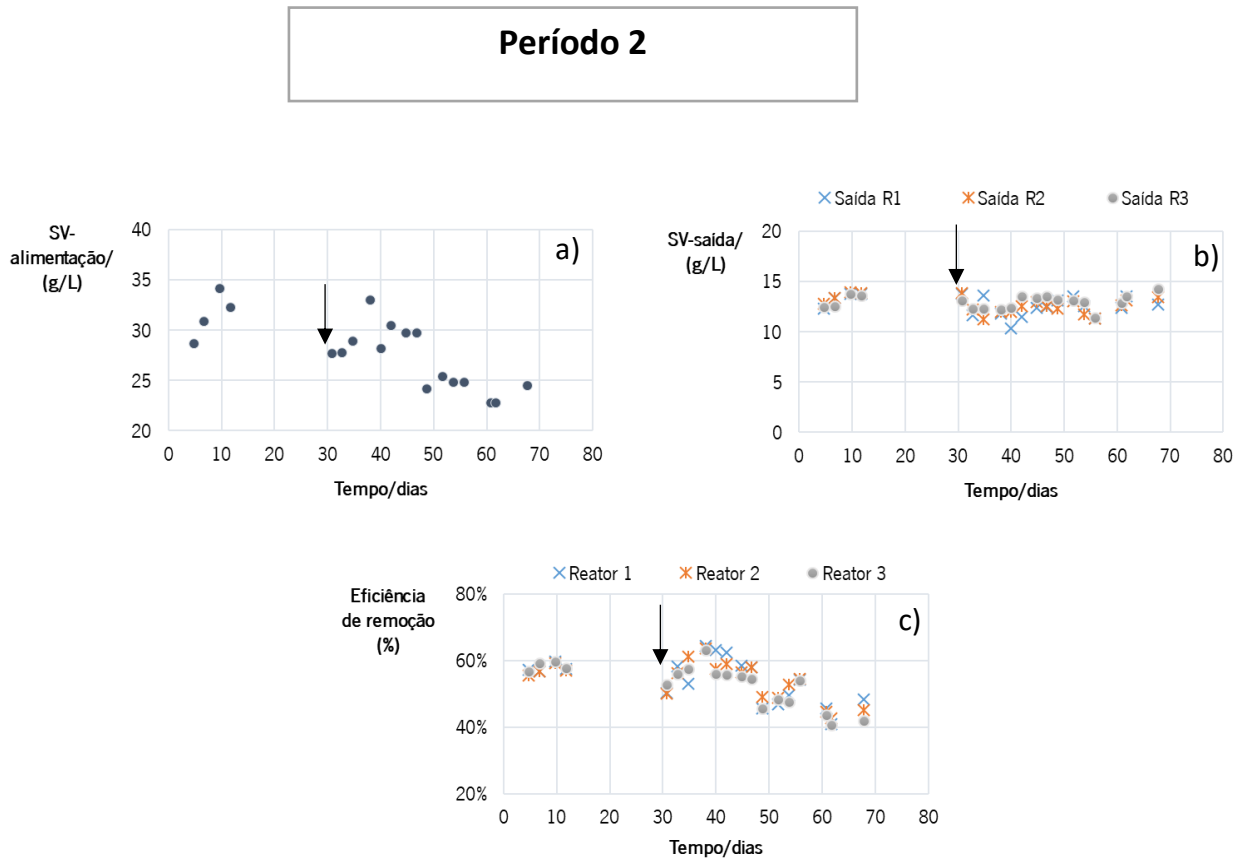


Figura 15- Concentração de SV na alimentação (a) e nas lamas digeridas (b), nos três reatores durante o período 2, e respetiva eficiência de remoção de SV (c). A seta indica o momento em que se começou a alimentar EBiod (10% v/v) ao reator 2.

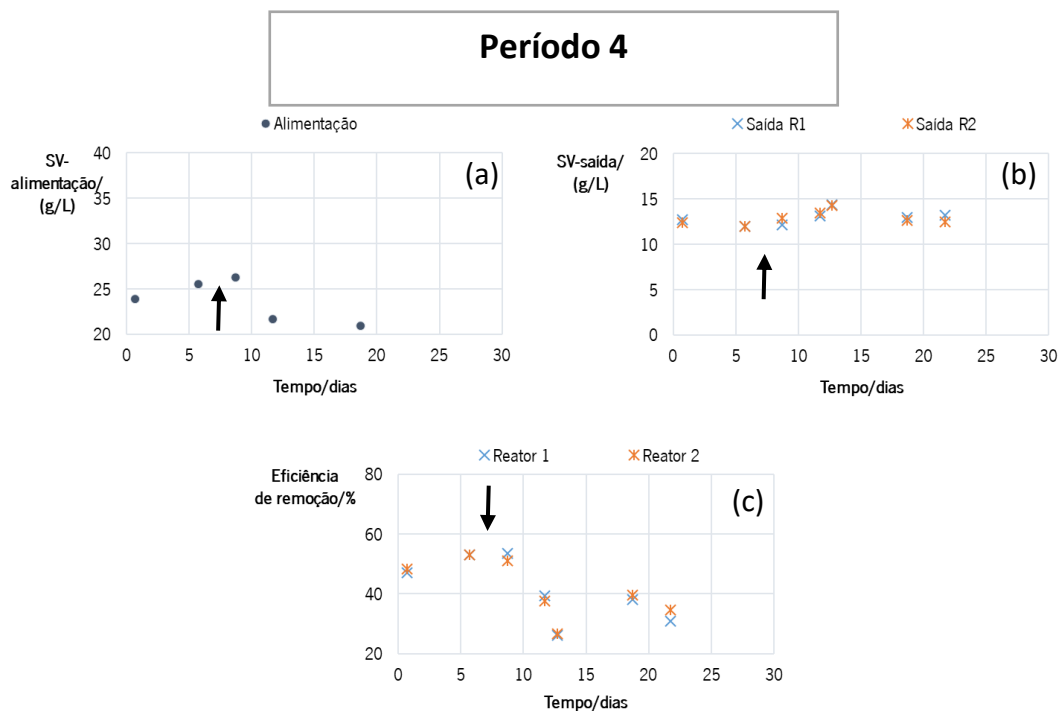


Figura 16- Concentração de SV na alimentação (a) e nas lamas digeridas (b), nos dois reatores durante o período 4, e respectiva eficiência de remoção de SV (c). A seta indica o momento em que se começou a alimentar EBiod (10% v/v) ao reator 2.

Com era de esperar os valores de SV da alimentação foram sempre superiores aos valores de SV do digerido. Analisando a figura 15 referente ao período 2, todos os reatores atingiram valores de SV à saída inferiores a 15g/L, cumprindo com os valores de referência da ETAR (i.e. < 23g/L, tabela 6). A média da eficiência de remoção de SV foi de $54 \pm 7\%$ para o reator 1, $54 \pm 6\%$ para o reator 2 e $53 \pm 6\%$ para o reator 3 (sendo que a temperatura dos três reatores foi semelhante entre si e entre 38-40 °C). Estes valores mostram que os três reatores apresentaram uma performance semelhante no que se refere à remoção de SV, mesmo no caso em que havia adição de EBiod.

Como foi referido no subcapítulo anterior (Cap. 5.1.), o contador de biogás do reator 3 apresentou valores muito inferiores comparados com os outros dois, e se inicialmente se poderia supor que poderia ser um problema do processo estar a ser inibido e por isso não haver produção de metano, pelo cálculo da remoção de SV

percebe-se que tal não estaria a acontecer, e o problema da contagem do reator 3 ser tão díspar dos restantes teria que ser problemas no próprio contador ou então uma fuga.

No período 4, os valores dos SV variaram entre 11g/L e 14g/L (figura 16), cumprindo o valor limite de referência (tabela 6). As eficiências médias de remoção de SV durante este período foram de $41 \pm 10 \%$ para o reator 1 e $42 \pm 10 \%$ para o reator 2, sendo estes ligeiramente mais baixos do que os calculados para o período 2. O dia 12 de operação do período 4 foi o único em que os valores de remoção de SV foram significativamente diferentes dos restantes (i.e. cerca de 27 %), mas essa diferença não se refletiu na produção de biogás, pois essa continuou idêntica aos dias anteriores. É de realçar que em ambos os reatores, tanto no reator 1 que não possuía adição de EBiod na sua alimentação como no reator 2 que tinha 10% de adição de EBiod a partir do oitavo dia de operação, não se notou uma diferença nos valores de sólidos voláteis. Este facto estará provavelmente associado à reduzida contribuição do EBiod para os teores de SV alimentados aos reatores.

5.5. Ácidos Gordos Voláteis

Os ácidos gordos voláteis, o pH e a alcalinidade são parâmetros que se relacionam entre si. Como já foi referido no capítulo da revisão bibliográfica, a alcalinidade é a capacidade do sistema neutralizar o aumento dos ácidos formados, evitando assim que existam oscilações no pH. É de extrema importância o controlo dos AGV, uma vez que se estes atingirem concentrações muito elevadas afetam o processo de digestão anaeróbia. Para valores baixos de pH formam-se preferencialmente as formas não ionizadas destes ácidos, as quais podem penetrar na membrana celular, causando toxicidade. Geralmente a produção de AGV em elevadas concentrações advém de um aumento da atividade das bactérias acetogénicas e como as bactérias metanogénicas não se desenvolvem à mesma velocidade dá-se uma acumulação destes ácidos nos digestores, podendo vir a causar uma inibição do processo. Em reatores

operando normalmente, a concentração total de ácidos voláteis, expressa em termos de ácido acético, não deve ultrapassar os 2000 a 3000 mg/L, sendo desejável que se mantenha em valores inferiores aos 500 mg/L. [46] [12]

O pH foi analisado ao longo dos quatro períodos do processo e os valores podem ser consultados no anexo 4. Os seus valores de referência apontam que o pH tem que se encontrar dentro do intervalo [7,2;7,5] e só a amostra do dia 7 de operação do período 2 apresentou valores um pouco acima do que era esperado, por isso podemos concluir que não existiram oscilações significativas que afetassem a eficiência do processo. O seu valor médio em todos os reatores foi de $7,4 \pm 0,1$.

Na figura 17 apresenta-se um cromatograma de HPLC como exemplo, uma vez que em nenhuma das amostras analisadas dos quatro períodos foi detetada a presença de ácidos. Escolheu-se então um dia do período 4, porque foi um período em que só existiram falhas na temperatura nos últimos dias de operação, e em que já se estivesse a adicionar EBiod ao reator 2, para ver se este fator era motivo de diferenciação. Comprovou-se então que a adição deste co-substrato não teve qualquer influência na acumulação de AGV, indicando a ocorrência de uma relação equilibrada entre as bactérias hidrolíticas/fermentativas e as Arquea desta comunidade.

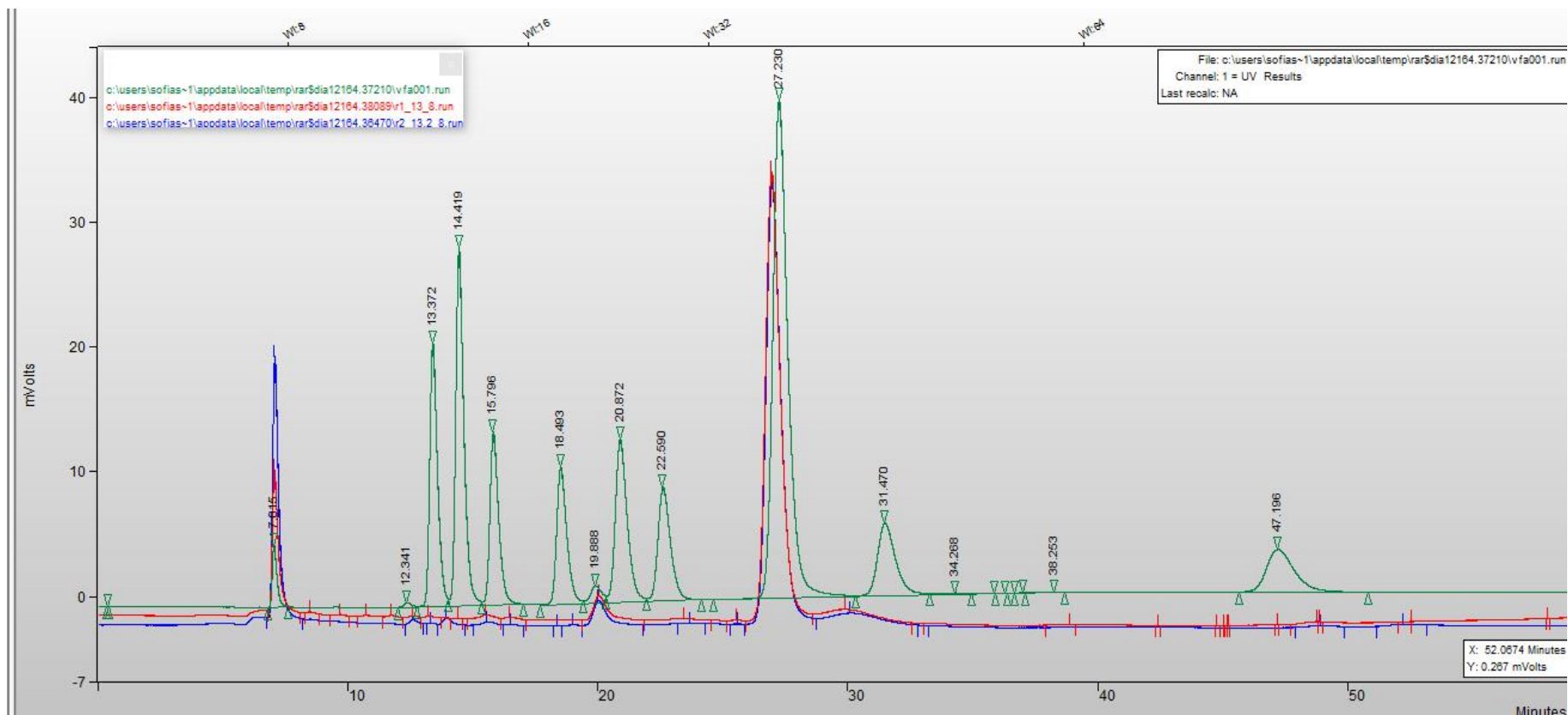


Figura 17-Cromatograma exemplo da análise de AGV por HPLC: linha vermelha e linha azul – amostras dos reatores 1 e 2, respetivamente, recolhidas no dia 13 de operação do período 4; linha verde – solução padrão contendo todos os AGV analisados. Os picos presentes aos 7,0 min e 27,2 min correspondem ao pico de injeção e ao pico do ácido crotónico que é usado como padrão interno.

6. Conclusão

Ao longo deste trabalho foi possível verificar que o processo de co-digestão de lamas de ETAR com efluente de biodiesel é uma estratégia promissora para promover o tratamento destes dois tipos de resíduos aumentando simultaneamente a eficiência energética do processo.

Durantes os primeiros três períodos de operação foram detetados diversos problemas operacionais relacionados com a contagem de biogás e com o sistema de aquecimento, considerando-se por isso estas fases como de otimização do sistema. No entanto, através das restantes análises físico-químicas comprovou-se que os reatores estariam a realizar eficientemente o processo de co-digestão anaeróbia tendo-se obtido valores médios de SV à saída inferiores a 15g/L (nos períodos 2 e 4), e ausência de AGV durante todos os períodos de operação.

O último, o quarto período permitiu verificar que há um efeito positivo na adição de EBiod ao processo, correspondendo a um aumento de 17,5% na produção cumulativa de biogás, não se verificando efeitos de inibição. Com base nestes valores foi possível estimar um ganho energético associado a esta estratégia de co-digestão de 2,8kWh/kg (relativamente aos sólidos voláteis removidos), comparativamente com a digestão anaeróbia da LM como mono-substrato.

No geral, mesmo com os problemas de contagem de biogás e outras dificuldades operacionais, as eficiências de conversão das lamas a biogás variaram sempre entre 15-57 %. No último período (em que não houve fugas) foram 51 % e 57 % para LM e LM+EBiod respetivamente, embora se estime que valores mais elevados poderiam eventualmente ter sido obtidos caso não tivesse havido problemas no sistema aquecimento.

Como propostas de trabalho futuro, para além dos parâmetros analisados ao longo deste trabalho, sugere-se também a realização de análises aos teores de glicerol, lípidos e ainda ácidos gordos de cadeia longa, uma vez que esta informação poderá ser importante para delimitar as condições operacionais de forma evitar/minimizar potenciais efeitos inibidores. Em termos operacionais será importante instalar

contadores de biogás robustos e com uma capacidade ajustada ao caudal de biogás produzido.

Tendo em vista a continuidade deste trabalho propõe-se a realização de testes com concentrações de EBiod superiores a 10% tentando encontrar a concentração que permita maximizar a eficiência energética sem causar ainda efeitos inibidores.

Bibliografia

Azevedo, R. T. (2009). Gestão e valorização de lamas de ETAR. *Gestão Ambiental*. Consultado a 2 Maio, 2019, em

<http://nатурlink.pt/article.aspx?menuid=6&cid=92450&bl=1&viewall=true>

Abad, P. M. (2015). Valorização de resíduos agro-industriais por processos de digestão anaeróbia. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra,

https://www.researchgate.net/publication/313843035_valorizacao_de_residuos_agro-industriais_por_processos_de_digestao_anaerobia

Adão, G. (2012). Tratamento de Lamas. *SlideShare*. Consultado a 20 de Fevereiro em <https://pt.slideshare.net/gilsonadao3/8-tratamento-de-lamas>

Agência Portuguesa do Ambiente. (2019). Valorização agrícola de lamas de ETAR. Consultado a 20 de Julho, 2019, em

<https://apambiente.pt/?ref=16&subref=84&sub2ref=972&sub3ref=1264>

Aivasidis, A., Athanasoulia, E., Melidis, P. (2014). Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol from biodiesel production. *Renewable Energy*, 62, 73-78.

Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Kottner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R. (2008). *Biogas: Handbook*. Denmark: University of Southern Denmark Esbjerg.

Alves, E. E. N., Inoue, K. R. A., Borges, A. C. (2010). Biodigestores: construção, operação e usos do biogás e do biofertilizante visando a sustentabilidade das propriedades rurais. *II Simpósio Brasileiro de Agropecuária Sustentável*. 14. doi:

[10.13140/RG.2.1.3467.4085](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3467.4085)

Alves, J. F. M. (2015). Valorização de Resíduos por Co-digestão. Dissertação de Mestrado em Sistemas de Energias Renováveis, Instituto Politécnico de Viana Do Castelo, http://repositorio.ipvc.pt/bitstream/20.500.11960/1517/1/Joel_Alves.pdf

Barbosa, J. A. (2008). Valorização de Lamas Provenientes do Tratamento de Águas Residuais. Dissertação de Mestrado em Engenharia Sanitária, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa,
https://run.unl.pt/bitstream/10362/7895/1/Barbosa_2008.pdf

Barford, J.P. (1988) Start-up, dynamics and control of anaerobic digesters. *Handbook of Anaerobic Fermentations*, L.E. Erickson e D.Y.-C. Fung (Eds.), Marcel Dekker, New York, 803-833

Berco, V. (2013). Análise qualitativa de lamas de ETAR e competitividade económica dos processos de tratamento e escoamento: Caso da ETAR da Guia. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa,
<https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/5671/1/TESEFINAL.pdf>

Campos, C. M. M., do Carmo, F. R., Botelho, C. G., da Costa, C. C. (2006). Desenvolvimento e operação de reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) no tratamento dos efluentes da suinocultura em escala laboratorial, *Ciência e Agrotecnologia*,30(1),140–147.

Cavaleiro AJ, Alves MM (2019) Digestão anaeróbia. Revista de Ciência Elementar, Casa das Ciências. (*em impressão*)

Carvalho, L. J. I. da C. L. (2010). Avaliação do potencial de Produção de Biogás a partir de biomassa proveniente de culturas dedicadas e de lamas de ETARI. Dissertação de mestrado em Engenharia de Sistemas Bioenergéticos, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa,
[https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/3362/1/Tese_Vers%
c3%a3o%20Final.pdf](https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/3362/1/Tese_Vers%c3%a3o%20Final.pdf)

Da Silva, S. J. C. P. (2014). Estudo da eficiência da codigestão de lamas de ETAR através da incorporação de lamas de ETA. Dissertação de Mestrado em Engenharia Biológica, Ramo Tecnologias Ambientais, Universidade do Minho,

<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/35464/1/Sara%20Juliana%20Costa%20Pinto%20da%20Silva.pdf>

Da Costa, S. (2013). Empreitada de conceção- construção da ETAR de Paço de Sousa. (livro técnico)

Degrémont. (2013). Cyclor™- Activated Sludge by Sequencing batch reator. Consultado a 22 de Outubro, 2019, em <http://www.degremont.pt/pt/images/productos/innovation-leaflet-cyclor-en.pdf>

Dias, T. R. D. (2014). Co-digestão como solução para a valorização energética de resíduos de fruta e legumes. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, <https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/6784/1/disserta%C3%A7%C3%A3o.pdf>

Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos. (2019). Índice de Wobbe. *Glossário*. Consultado a 5 de Setembro, 2019, em <https://www.erse.pt/glossario/?filtro=>

Eurostat. (2019). Sewage sludge production and disposal. Atualizado a 6 de agosto de 2019. Consultado a 6 de Setembro, em https://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_ww_spd&lang=en

Fernandes, P. (2018). Haeito Orgânico. Absolvível em Água. Meio Ambiente, Artigos. Consultado a 18 de setembro, 2019, em <https://alsglobal.blog/haeito-organico-absorvivel/>

Filho, J. A. C. (1981). Economic viability of the biogas produced on pig farms in Brazil for electric power generation. *African journal of Biotechnology* , 18(30), 935-945. doi: [10.5897/AJB2019.16797](https://doi.org/10.5897/AJB2019.16797)

Florindo, F. M. de L. R. (2009). Caracterização das lamas geradas e sua valorização nos subsistemas dos SMAS-SINTRA. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa

Fountoulakis, M. S., Petousi, I., Manios, T. (2010). Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. *Waste Management* 30(10), 1849–1853.

Gonçalves, J. C. (2017). Análise das tecnologias correntes para o tratamento e secagem de lamas de ETAR. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade de Coimbra,
<https://eg.uc.pt/bitstream/10316/82967/1/Tese%20Julia%20Gon%C3%A7alves%20Final-%20%20MIEA.pdf>

Heleno, P. L. (2013). Efeito de inibidores metanogénicos na digestão anaeróbia. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro,
<https://ria.ua.pt/bitstream/10773/12428/1/tese.pdf>

Lebiocka, M., Piotrowicz, A. (2012). Co-Digestion of Sewage Sludge and Organic Fraction of Municipal Solid Waste. A Comparison Between Laboratory and Technical Scales. *Environmental Protection Engineering*, 38(4), 157-162.

Leonardo, S. M. F. (2012). Caracterização do Digestor Anaeróbio de Lamas Biológicas da ETAR do Choupal, em Coimbra. Dissertação de Mestrado de Processos Químicos e Biológicos, Departamento de Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra,
http://files.isec.pt/DOCUMENTOS/SERVICOS/BIBLIO/Teses/Tese_Mest_Susana-Leonardo.pdf

Liz, J. V. (2017). Contribuição para o estudo de sistemas de secagem de lamas de ETAR. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra,
<https://pdfs.semanticscholar.org/fbbe/714aee40c7b248978e165c3634562c7b12b6.pdf>

Malina, J. F., Pohland, F.G. (1992). *Design of Anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes*. United States:Lancaster.

Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Guiza, M. S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S. (2014). A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 412-427.

Metcalf,, Eddy. (2002). *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse - International Edition*. McGraw Hill Higher Education, 4th Edition.

Neczaj, E., Bien, J., Grosser, A., Worwag, M., Kacprzak. (2012). Anaerobic Treatment of Sewage Sludge and Grease Trap Sludge in a Continuous CoDigestion. *Global Nest Journal*, 14(2), 141-148.

Olson, J., Shabiimam, M. A., E., N., Thorin, E. (Novembro de 2013). Co-Digestion of Cultivated Microalgae and Sewage Sludge from Municipal Waste Water Treatment. *Bioresource Technology*, 171, 203-210.

Pereira, A. I. C. (2013). Co-digestão anaeróbia de resíduos verdes e lamas de ETAR para produção de biogás. Dissertação de Mestrado em Energia e Bioenergia, Licenciada em Engenharia Agronómica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, https://run.unl.pt/bitstream/10362/10659/1/Pereira_2013.pdf

Pires, M. P. (2015). Análise da eficiência do processo de digestão anaeróbia de lamas da ETAR municipal do Choupal. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, <https://eg.uc.pt/bitstream/10316/40218/1/Analise%20da%20eficiencia%20de%20um%20processo%20de%20digestao%20anaerobia%20de%20lamas%20de%20ETAR%20municipal%20do%20Choupal.pdf>

Pontes, P. P. (2003). Reatores UASB aplicados ao tratamento combinado de esgotos sanitários e lodo excedente de filtro biológico percolador. Dissertação de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, <http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/81D.PDF>

Portal das Energias Renováveis. (2019). Actualidade: Biocombustíveis gasosos. Consultado a 20 de Maio, 2019, em http://www.energiasrenovaveis.com/DetailheConceitos.asp?ID_conteudo=71&ID_area=2&ID_sub_area=3

Portal do estado do Ambiente. (2019). Energia e Clima- Energias renováveis. Consultado a 15 de Outubro, 2019, em <https://rea.apambiente.pt/content/energias-renov%C3%A1veis>

Pratas, R. S. (2011). Produção de Biogás a partir da Co-Digestão Anaeróbia de Lamas de Suinicultura com Farinhas animais. Dissertação de Mestrado de Engenharia da Energia e do Ambiente, Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/8754/1/ulfc104196_tm_Ricardo_Pratas.pdf

Salomon, K. R. (2007). Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade. Tese de Doutoramento de Engenharia Mecânica, Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, <https://saturno.unifei.edu.br/bim/0032785.pdf>

Santos, J. F. S. (2012). Metodologia de tratamento de lamas e organização do balanço de massas. Dissertação de Mestrado em Engenharia na Área de Especialização de Hidráulica, Área Departamental de Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, <https://repositorio.ipl.pt/bitstream/10400.21/1803/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o.pdf>

Silveira, G. dos S. (2009). Estudo de Co-digestão anaeróbia de lamas domésticas com o efluente da indústria da fermentação da levedura do pão da empresa Mauri Fermentos. Dissertação de Mestrado em Energia e Bioenergia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, https://run.unl.pt/bitstream/10362/2513/1/Silveira_2009.pdf

SIMDOURO, S. A. (2017). ETAR Paço de Sousa. *Sistema, mapa do sistema, Penafiel*. Consultado em 19 de Março, 2019, em <https://www.simdouro.pt/dados.php?ref=etar-pacodesousa>

Soares, C. M. T., Feiden, A., Tavares, S. G. (2017). Fatores que influenciam o processo de digestão anaeróbia na produção de biogás. *Pesquisas Agrárias e Ambientais, Nativa, Sinop,5, 509-514*. doi: <http://dx.doi.org/10.5935/2318-7670.v05nespa10>

Sobrinho, P. A., Teixeira, S. M. V. (1984). Digestão aeróbia de iodo de esgoto doméstico. *Revista DAE, 125(1249)*

Tavares, P. M. P. V. L. (2008). Otimização da gestão da lamas de ETAR numa perspetiva regional. Tese de doutoramento em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, <https://estudogeral.sib.uc.pt/handle/10316/7541>

Varzim, T. (2018) Portugal é o terceiro país da UE que mais usa energia renovável. *Jornal de negócios*. Consultado a 5 Setembro, 2019, em <https://www.jornaldenegocios.pt/empresas/energia/detalhe/portugal-e-o-terceiro-pais-da-ue-que-mais-usa-energia-renovavel>

Anexo 1- Valores de temperatura das lamas digeridas

Tabela 11- Valores de temperatura das lamas digeridas, medidos ao longo dos quatro períodos de operação

	Dias de operação	Tout (°C)		
		R1	R2	R3
Período 1	1,0	15,0	18,0	23,0
	1,8	43,9	48,0	48,0
	5,0	41,4	42,0	42,5
	6,0	40,6	40,6	41,1
	7,0	39,5	39,9	40,7
	8,0	38,6	38,8	39,2
	9,0	39,6	39,8	40,3
	12,0	39,6	39,8	40,3
	12,8	40,0	40,5	40,9
	13,8	38,3	38,7	38,9
	14,8	38,5	38,8	38,9
	15,8	37,9	38,3	38,8
	18,8	15,0	15,0	15,0
	19,8	38,5	39,4	40,1
Período 2	27,8	40,5	39,9	39,2
	28,8	40,0	40,0	39,8
	33,8	40,2	39,9	39,3
	34,8	40,9	40,4	39,5
	53,8	40,2	39,9	39,3
	55,8	39,8	39,2	38,7
	56,8	38,7	37,8	37,6
	61,0	39,2	38,5	38,2
	61,8	39,3	38,8	38,6
	62,8	39,0	38,4	38,0
	63,8	38,7	38,1	37,6
	64,8	38,4	37,7	37,0
	67,8	39,1	38,4	38,2
	69,8	39,5	38,5	38,2
	71,8	39,5	38,9	38,2
	74,8	39,0	38,3	38,0
	76,8	39,5	38,7	38,0
	78,8	39,7	39,3	38,7
	81,8	39,5	39,2	38,7
	84,8	39,3	39,0	38,5
	90,8	39,4	38,7	38,3
	95,8	39,7	39,5	38,7
	104,8	39,4	38,8	38,4
	107,8	39,5	38,8	38,6
110,8	39,4	39,0	38,8	
111,8	39,5	39,1	38,8	
113,8	39,3	39,0	38,7	
116,8	39,5	39,3	38,7	
118,8	39,4	39,2	38,9	
120,8	39,4	39,0	38,8	

Período 3	123,8	39,2	38,9	38,7
	125,8	39,6	39,1	38,8
	126,0	39,6	39,1	38,8
	127,8	39,4	39,2	38,9
	130,8	39,3	39,2	38,9
	133,8	39,2	39,1	38,8
Período 4	139,8	39,3	39,0	38,8
	140,5	39,2	39,0	38,7
	141,5	39,2	39,0	38,7
	141,8	39,4	39,2	39,0
	144,5	39,4	39,0	38,8
	145,5	39,5	39,1	38,8
	146,5	39,6	39,1	38,8
	147,5	39,3	39,0	38,7
	148,5	39,2	38,9	38,7
	151,5	39,2	38,5	38,2
	152,5	39,2	38,8	38,5
	153,5	39,3	38,8	38,6
	155,5	39,2	39,0	38,7
	158,5	25,0	24,3	24,0
	159,8	39,2	38,8	38,5
	160,8	31,0	30,5	29,5
161,5	31,2	30,7	30,0	
162,5	30,9	30,2	29,5	

Anexo 2- Composição do biogás (% CH₄, % CO₂, % O₂, ppm H₂S)

Tabela 12- Composição do biogás produzido ao longo dos períodos 1 e 2

Período	Dia de operação	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ S (ppm)
1	5	43,8	24,0	9,7	33,0
	7	41,8	28,7	7,7	49,0
	12	58,7	31,0	5,2	104,0
	14	54,5	36,0	4,4	19,0
	19	65,5	33,0	3,2	33,0
2	28	61,9	40,0	2,1	172,0
	33	62,8	34,0	4,1	8,0
	35	60,1	40,0	3,7	8,0
	47	72,6	37,0	0,9	196,0
	51	72,2	37,0	3,2	132,0
	54	71,3	34,0	8,7	1,0
	70	66,7	35,0	0,6	0,0
	72	74,8	33,0	1,0	16,0
	77	72,9	34,0	1,1	1,0
	79	74,1	31,0	2,5	15,0

Anexo 3- Gráficos dos SV

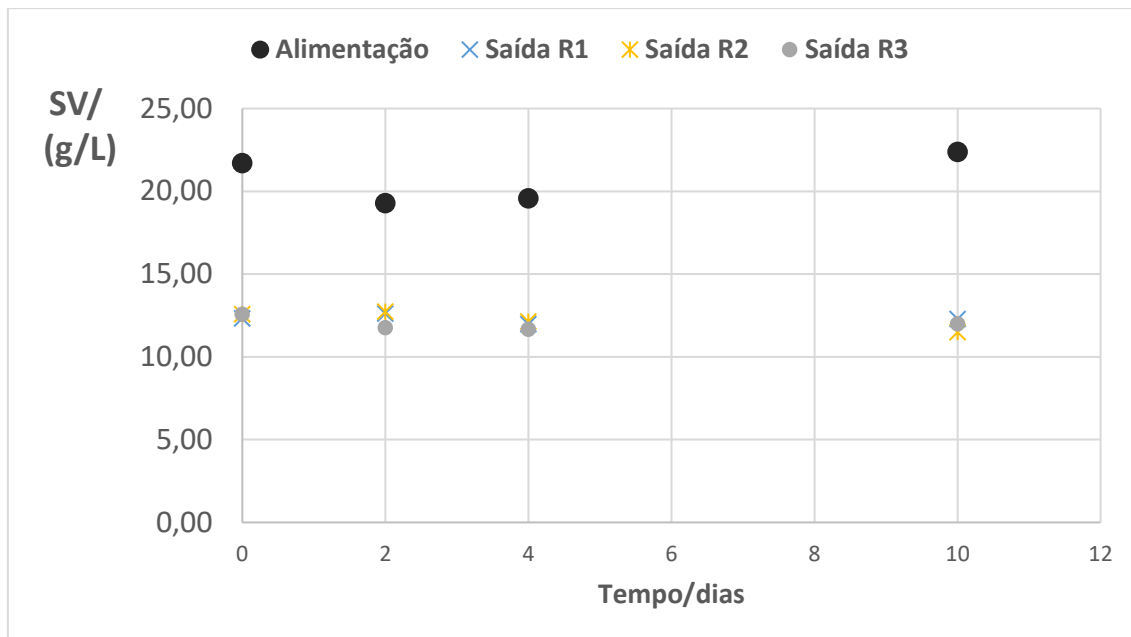


Figura 18-Concentração de SV na alimentação e nas lamas digeridas , nos três reatores durante o período 3.

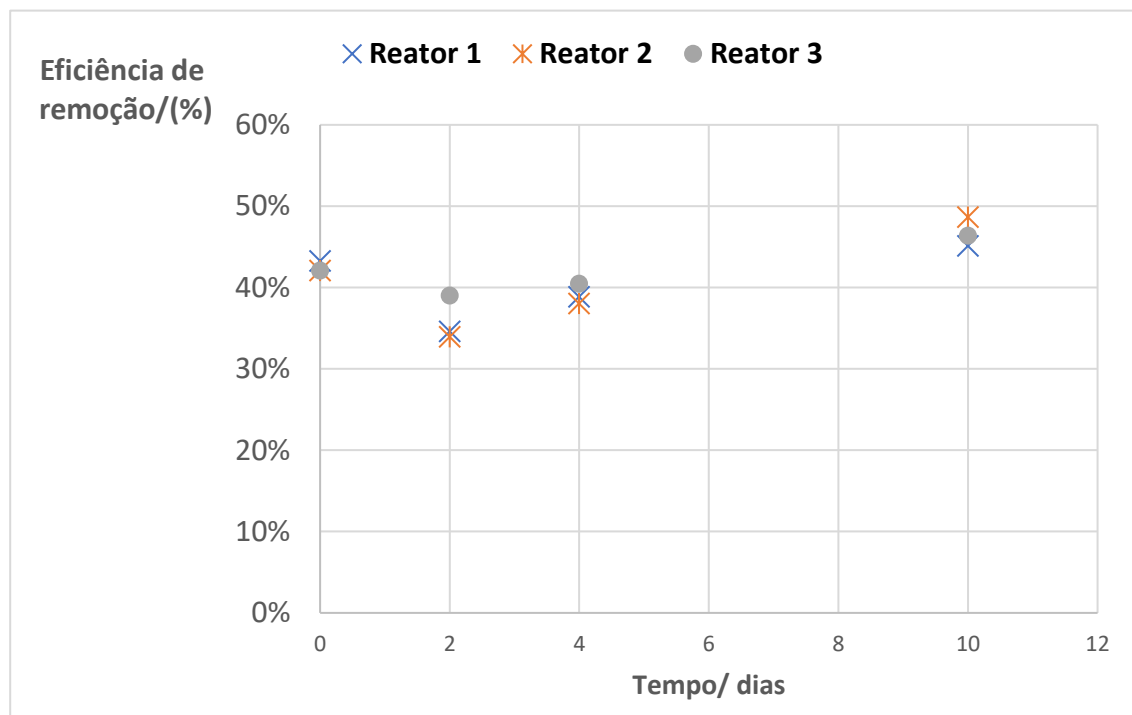


Figura 19-Eficiência de remoção de SV nas lamas digeridas, nos três reatores durante o período 3.

Anexo 4- Valores de pH das lamas digeridas

Tabela 13- Valores de pH das lamas digeridas, medidos ao longo do período 2, 3 e 4

Dia de operação	pH out			T da leitura do pH (°C)			
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	
5	1	7,42	7,52	7,50	33,00	28,00	33,00
	2	7,44	7,52	7,49	33,20	28,10	33,30
	3	7,44	7,52	7,49	33,00	28,00	33,20
7	1	7,62	7,54	7,56	26,90	27,40	27,00
	2	7,61	7,55	7,56	26,80	27,20	27,00
	3	7,61	7,55	7,56	26,70	27,10	27,00
10	1	7,46	7,49	7,47	24,10	21,70	24,20
	2	7,48	7,49	7,47	24,20	21,70	24,10
	3	7,48	7,49	7,47	24,20	21,60	24,10
12	1	7,49	7,50	7,49	21,30	21,50	21,10
	2	7,49	7,51	7,50	21,30	21,50	21,20
	3	7,48	7,51	7,50	21,30	21,50	21,20
31	1	7,47	7,44	7,42	32,40	32,80	32,60
	2	7,48	7,44	7,44	32,50	32,70	32,50
	3	7,48	7,45	7,43	32,40	32,70	32,30
33	1	7,43	7,44	7,48	32,60	32,50	32,20
	2	7,43	7,43	7,48	33,00	32,80	32,10
	3	7,43	7,43	7,47	33,00	32,80	32,00
35	1	7,39	7,33	7,31	33,20	34,90	34,50
	2	7,38	7,33	7,30	33,50	34,60	34,40
	3	7,38	7,34	7,30	33,60	34,50	34,20
38	1	7,43	7,42	7,41			
	2	7,43	7,42	7,41			
	3	7,44	7,41	7,41			
40	1	7,36	7,35	7,36	31,30	31,80	31,10
	2	7,37	7,35	7,35	31,30	31,70	31,20
	3	7,37	7,35	7,35	31,20	31,60	31,10
42	1	7,49	7,41	7,40	30,20	30,80	30,60
	2	7,48	7,41	7,42	30,50	30,70	30,60
	3	7,47	7,41	7,43	30,50	30,70	30,50
45	1	7,53	7,50	7,51	33,40	33,30	31,50
	2	7,55	7,50	7,52	33,40	33,20	31,90
	3	7,56	7,49	7,53	33,50	33,20	31,80
47	1	7,37	7,32	7,30	33,10	33,70	33,40
	2	7,36	7,31	7,33	33,30	33,70	33,50
	3	7,33	7,30	7,34	33,30	33,60	33,50
49	1	7,43	7,34	7,31	33,50	33,00	32,80
	2	7,42	7,32	7,31	32,50	33,00	32,70
	3	7,42	7,32	7,32	32,50	32,90	32,60
52	1	7,35	7,29	7,35	33,00	33,30	33,00
	2	7,34	7,30	7,37	33,50	33,30	33,20
	3	7,34	7,30	7,36	33,50	33,10	33,10
54	1	7,37	7,28	7,27	30,60	31,50	31,90
	2	7,36	7,27	7,26	30,80	32,10	31,90
	3	7,34	7,26	7,26	30,90	31,70	32,00
61	1	7,35	7,25	7,28	31,20	31,00	31,00
	2	7,34	7,25	7,27	31,00	31,00	31,00
	3	7,35	7,25	7,28	31,10	31,11	31,00
62	1	7,29	7,26	7,28	36,00	35,60	34,90
	2	7,28	7,25	7,29	36,30	35,80	35,10
	3	7,27	7,26	7,29	36,20	35,80	35,30
68	1	7,34	7,29	7,35	33,00	33,30	33,00
	2	7,34	7,30	7,36	33,50	33,33	33,22
	3	7,34	7,30	7,36	33,50	33,10	33,10
101	1	7,29	7,22	7,25	35,00	35,20	35,10
	2	7,26	7,23	7,25	35,40	35,50	35,20
	3	7,25	7,22	7,25	35,50	35,50	35,20

Período 3	2	1	7,36	7,32	7,33			
		2	7,37	7,32	7,34			
		3	7,37	7,33	7,33			
	4	1	7,35	7,35	7,35	35,50	35,30	35,00
		2	7,34	7,33	7,35	35,40	35,90	35,30
		3	7,35	7,33	7,35	35,50	35,80	35,10
	7	1	7,29	7,26	7,28	36,00	35,60	34,90
		2	7,28	7,25	7,29	36,30	35,80	35,10
		3	7,27	7,26	7,29	36,20	35,80	35,30
	10	1	7,28	7,26	7,30	36,00	35,60	35,30
		2	7,28	7,29	7,29	36,00	35,80	35,00
		3	7,28	7,26	7,30	36,20	35,40	35,10
Período 4	1	1	7,29	7,26	7,28	36,30	35,60	34,90
		2	7,28	7,25	7,28	36,30	35,80	35,10
		3	7,27	7,26	7,29	36,30	35,60	35,30
	6	1	7,22	7,31	7,36	7,40	7,00	7,10
		2	7,23	7,31	7,36	7,40	7,00	7,10
		3	7,22	7,31	7,36	7,40	7,00	7,10
	9	1	7,35	7,30	7,32	34,90	35,00	35,20
		2	7,35	7,30	7,32	34,90	35,00	35,20
		3	7,35	7,30	7,32	34,90	35,00	35,20
	12	1	7,32	7,19	7,29	9,00	8,00	9,40
		2	7,32	7,19	7,30	9,00	8,00	9,40
		3	7,32	7,18	7,29	9,00	8,00	9,40
	13	1	7,55	7,43	7,38	34,80	35,00	34,70
		2	7,53	7,41	7,38	34,80	35,10	34,80
		3	7,55	7,43	7,38	34,80	35,10	34,70
	18	1	7,19	7,17	7,18	31,20	31,10	30,30
		2	7,24	7,15	7,17	31,90	31,10	30,10
		3	7,25	7,20	7,15	32,00	31,30	30,30
	22	1	7,18	7,12	7,14	30,80	30,80	30,60
		2	7,18	7,12	7,14	30,80	30,80	30,60
		3	7,18	7,12	7,14	30,80	30,80	30,60