



**Área Departamental de Engenharia Química**

# **Avaliação do potencial de valorização energética de lamas de ETA na codigestão anaeróbia**

**ANA FILIPA OLIVEIRA AMADO SANTOS**

**(Licenciada em Engenharia do Ambiente)**

**Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia da Qualidade e Ambiente**

**Orientadora:**

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

**Júri:**

**Presidente**

Doutor João Fernando Pereira Gomes, Prof. Coordenador Principal da ADEQ/ISEL

**Vogais:**

Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Prof. Catedrática do ISA

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos, Professora Adjunta da ADEQ/ISEL

**Janeiro de 2020**





**Área Departamental de Engenharia Química**

# **Avaliação do potencial de valorização energética de lamas de ETA na codigestão anaeróbia**

**ANA FILIPA OLIVEIRA AMADO SANTOS**

**(Licenciada em Engenharia do Ambiente)**

**Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia da Qualidade e Ambiente**

**Orientadora:**

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

**Júri:**

**Presidente**

Doutor João Fernando Pereira Gomes, Prof. Coordenador Principal da ADEQ/ISEL

**Vogais:**

Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Prof. Catedrática do ISA

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos, Professora Adjunta da ADEQ/ISEL

**Janeiro de 2020**



## **AGRADECIMENTOS**

À Eng.<sup>a</sup> Ana Paula de Sousa Teixeira e Eng.<sup>o</sup> Pedro Fontes (EPAL/AdVT), pela oportunidade de desenvolver este trabalho, disponibilizando as amostras e dados necessários para a realização do mesmo.

À minha orientadora Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos pelo otimismo, orientação, conhecimento transmitido e disponibilidade demonstrada.

Ao Centro de Estudos de Engenharia Química do ISEL pela disponibilização das instalações e equipamentos necessários no desenvolvimento do TFM.

Às Eng.<sup>a</sup> Sónia Mexia e Eng.<sup>a</sup> Susana Figueiredo das AdVT, pela disponibilidade e informação partilhada na visita à ETAR de Castelo Branco.

À Eng.<sup>a</sup> Rita Alves das Águas do Tejo Atlântico (AdTA) pela cedência de lamas digeridas da ETAR de Beirolas.

Ao meu chefe Eng.<sup>o</sup> Helder Diogo (H2PRO) pela flexibilidade e compreensão durante todo o percurso curricular e desenvolvimento do TFM.

À minha Mãe, pelos valores que me transmitiu, pelo exemplo de força e pela motivação para ambicionar os meus objetivos.

Ao meu namorado por todo o apoio, paciência e compreensão.

A toda a minha família, Pai, irmãos, sobrinho e cunhados pela motivação.

Aos meus colegas do Mestrado, Vânia Gomes e Mauro Rosário cujo apoio e amizade.

A todos aqueles que colaboraram de alguma forma para conquistar esta meta, amigos e colegas de trabalho.



## RESUMO

O tratamento de águas e águas residuais produzem quantidades significativas de lamas, que devem ser tratadas adequadamente de modo a minimizar os problemas ambientais e maximizar a recuperação de materiais e energia. A produção de biogás a partir das lamas é uma fonte de energia renovável, contribuindo para o desenvolvimento sustentável e promovendo a economia circular.

No presente trabalho pretendeu-se estudar a produção de metano de misturas de lamas (substratos) provenientes de uma estação de tratamento de águas (ETA) (lamas espessadas) e de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR) (lamas mistas) da zona centro de Portugal. Para persecução dos objetivos realizaram-se ensaios de potencial metanogénico bioquímico (PMB), na gama mesófila, com diferentes misturas dos referidos substratos, incluindo a adição de carvão ativado em pó e granulado, por forma a avaliar a biodegradabilidade através da produção específica máxima de metano. Nos ensaios de PMB foi realizada a monitorização de diversos parâmetros do conteúdo dos reatores, ST, SF, SV, CQO, alcalinidade e caracterização quantitativa (volumetria) e qualitativa (cromatografia gasosa) do biogás.

Nos ensaios de PMB 1 e 2 verificou-se que as lamas de ETAR (reatores A) produziram 257 N mL CH<sub>4</sub> / g SV, as lamas de ETA (reatores B) 36 N mL CH<sub>4</sub> / g SV. Os reatores G com 80 LM ETAR + 20 LE ETA apresentaram uma produção significativa com 502 N mL CH<sub>4</sub> / g SV, pelo que a codigestão anaeróbia de ambos os substratos é viável. Nos reatores com a aplicação de CA granulado e CA em pó, observou-se um feito negativo na produção específica de metano, sendo menor no caso do CA granulado.

Relativamente aos conteúdos energéticos verificou-se, que as lamas de ETA (reatores B) apresentaram menores valores com 0,2 kWh / kg SV para condições PTN (6,2 kWh/ton lamas), correspondente a 807 €/ano. Para a codigestão de lamas de ETA com lamas de ETAR, os reatores G apresentaram a maior produção de metano equivalente a 3,3 kWh / kg SV para condições PTN (652 kWh/ton lamas), correspondente a um retorno de 257 453 €/ano.

**Palavras-Chave:** Lamas, Digestão Anaeróbia, Potencial Metanogénico Bioquímico, Carvão Ativado, Produção de Metano



## ABSTRACT

Water and wastewater treatments produce considerable amount of sludge that must be properly treated in order to minimize environmental problems and to maximize the the material and energy recovery. The production of biogas from sludge is a renewable energy source, contributing to sustainable development and promoting a circular economy.

The present work aimed to study the methane production of sludge mixtures (substrates) from a water treatment plant (WTP) (thickened sludge) and a wastewater treatment plant (WWTP) (mixed sludge) from central area of Portugal. To achieve the objectives, biochemical methanogenic potential (BMP) assays were performed in the mesophilic range, with different mixtures of these substrates, including the addition of powdered and granulated activated carbon, in order to evaluate biodegradability through the maximum specific production of methane. In the BMP assays, several parameters of the reactor content, TS, FS, VS, COD, alkalinity and quantitative (volumetric) and qualitative (gas chromatography) characterization of biogas were monitored.

In BMP assays 1 and 2 it was found that the WWTP sludge (reactors A) produced 257 N mL CH<sub>4</sub> / g SV, the WTP sludge (reactors B) 36 N mL CH<sub>4</sub> / g SV. Reactors G the 80 ML WWTP + 20 TS WTP showed a significant yield with 502 N mL CH<sub>4</sub> / g SV, so anaerobic co-digesting of both substrates is feasible. In the reactors with the application of granulated AC and AC in powder, a negative effect was observed in the specific methane production, being smaller in the case of granulated AC.

Regarding the energy content it was found that the WTP sludge (reactors B) presented lower values with 0,2 kWh / kg SV for PTN conditions (6,2 kWh / ton sludge), corresponding to 807 € / year. For the co-digestion of WTP sludge with WWTP sludge, reactors G had the highest methane production equivalent to 3,3 kWh / kg SV for PTN conditions (652 kWh / ton sludge), corresponding to a return of 257 453 € / year.

**Keywords:** Sludge, Anaerobic Digestion, Biochemical Methane Potential, Activated Carbon, Methane Production



## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS

AdP	Águas de Portugal
AdVT	Águas do Vale do Tejo
AOV	Ácidos Orgânicos Voláteis (VFA Volatile Fatty Acids)
AR	Águas Residuais
ARH	Administração da Região Hidrográfica
AdTA	Águas do Tejo Atlântico
CA	Carvão Ativado
CAG	Carvão Ativado Granulado
CAP	Carvão Ativado em pó
CBO <sub>5</sub>	Carência Bioquímica de Oxigénio em 5 dias
CCDR	Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional
CQO	Carência Química de Oxigénio
CG	Cromatógrafo Gasoso
DA	Digestão Anaeróbia
DIET	<i>Direct Interspecies Electron Transport</i>
DRAP	Direção Regional de Agricultura e Pescas
EG	Entidade Gestora
EPAL	Empresa Portuguesa das Águas Livres
ETA	Estação de Tratamento de Águas
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
LD	Lamas Digeridas
LE	Lamas Espessadas
LER	Lista Europeia de Resíduos
LM	Lamas Mistas
PCI	Poder Calorífico Inferior
PEM	Produção Específica de Metano
PGL	Plano de Gestão de Lamas
PMB	Potencial Metanogénico Bioquímico
RU	Resíduos Urbanos
SF	Sólidos Fixos
ST	Sólidos Totais

SV	Sólidos Voláteis
TFM	Trabalho Final de Mestrado
UV	Ultravioletas

## **ÍNDICE GERAL**

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	iii
ABSTRACT .....	v
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS .....	vii
ÍNDICE DE TABELAS .....	xii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Objetivos .....	2
1.3. Estrutura do TFM.....	3
2. TRATAMENTO DE ÁGUA.....	5
2.1. Estações de Tratamento de Água.....	5
2.1.1. Descrição de ETA.....	5
2.1.2. Tratamento de Água .....	6
2.2. Estações de Tratamento de Águas Residuais.....	11
2.2.1. Descrição de ETAR.....	11
2.2.2. Tratamento Preliminar .....	13
2.2.3. Tratamento Primário.....	15
2.2.4. Tratamento Secundário.....	15
2.2.5. Tratamento Terciário .....	16
3. LAMAS .....	19
3.1. Produção de Lamas .....	19
3.2. Tratamento de Lamas.....	20
3.3. Características das Lamas de ETA .....	24

3.4.	Características das Lamas de ETAR.....	26
3.5.	Gestão das Lamas em Portugal.....	28
4.	DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	33
4.1.	Descrição do Processo.....	33
4.2.	Parâmetros do Processo.....	36
4.3.	Classificação Digestores Anaeróbios.....	40
4.4.	Codigestão Anaeróbia.....	42
4.5.	Ensaio de Potencial Metanogénico Bioquímico.....	43
4.6.	Produção de Biogás.....	50
4.7.	Digestão Anaeróbia com Aplicação de Material Condutor de Carbono – Carvão Ativado.....	53
5.	CASO DE ESTUDO.....	57
5.1.	Nota Introdutória.....	57
5.2.	Estação de Tratamento de Água de Santa Águeda.....	57
5.3.	Estação de Tratamento de Água Residual de Castelo Branco.....	58
5.4.	Estação de Tratamento de Água Residual de Beirolas.....	63
6.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
6.1.	Nota Introdutória.....	65
6.2.	Materiais.....	65
6.2.1.	Inóculos e Substratos.....	65
6.2.2.	Ensaio de Potencial Metanogénico Bioquímico.....	67
6.3.	Métodos de Cálculos.....	72
7.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	77
7.1.	Ensaio do Potencial Metanogénico Bioquímico.....	77
7.2.	Produção Energética.....	84
8.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	87

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	89
ANEXOS .....	101
Anexo I - Métodos Analíticos .....	101
Anexo II – Publicações Científicas .....	111
Anexo III – Misturas dos Reatores – Ensaio de PMB 1 e 2 .....	116
Anexo IV – Ensaio de PMB.....	119

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Vantagens e desvantagens da desinfecção com cloro .....	11
<b>Tabela 2.</b> Requisitos para as descargas das estações de tratamento de águas residuais urbanas e em zonas sensíveis sujeitas a eutrofização .....	13
<b>Tabela 3.</b> Códigos LER das lamas e carvão ativado de ETA e ETAR.....	19
<b>Tabela 4.</b> Lamas produzidas em ETA e ETAR do grupo AdP de 2015 a 2018 .....	20
<b>Tabela 5.</b> Composição das lamas de ETA .....	25
<b>Tabela 6.</b> Composição das lamas de ETAR.....	26
<b>Tabela 7.</b> Composição das lamas primárias e secundárias de ETAR.....	27
<b>Tabela 8.</b> Valores limite de metais pesados, compostos orgânicos e microrganismos nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola.....	31
<b>Tabela 9.</b> Vantagens e desvantagens da DA .....	33
<b>Tabela 10.</b> Reações degradação metanogénica.....	35
<b>Tabela 11.</b> Comparação de reatores anaeróbios na forma cilíndrica e forma oval.....	41
<b>Tabela 12.</b> Condições operacionais de ensaios PMB .....	49
<b>Tabela 13.</b> Produção específica de metano em ensaios de PMB.....	50
<b>Tabela 14.</b> Composição do biogás em função do substrato.....	51
<b>Tabela 15.</b> Produção de biogás de acordo com o substrato .....	51
<b>Tabela 16.</b> Poder calorífico inferior do biogás .....	52
<b>Tabela 17.</b> Ensaios de PMB com carvão ativado .....	55
<b>Tabela 18.</b> Características dos inóculos utilizados nos ensaios de PMB 1 e 2.....	66
<b>Tabela 19.</b> Características dos substratos utilizados nos ensaios de PMB 1 e 2 .....	66
<b>Tabela 20.</b> Composição dos reatores anaeróbios do ensaio de PMB 1 .....	69
<b>Tabela 21.</b> Composição dos reatores anaeróbios do ensaio de PMB 2 .....	69
<b>Tabela 22.</b> Valores de pH nas condições iniciais e finais dos ensaios de PMB 1 e 2 ...	82
<b>Tabela 23.</b> Alcalinidade do ensaio de PMB 1 .....	83

<b>Tabela 24.</b> Produção específica máxima e taxa máxima de produção de metano dos ensaios de PMB 1 e 2 .....	83
<b>Tabela 25.</b> Parâmetros de caracterização dos reatores no início e fim dos ensaios de PMB 1 e 2 .....	84
<b>Tabela 26.</b> Estimativa do conteúdo energético através da produção de energia do biogás .....	85
<b>Tabela 27.</b> Estimativa do conteúdo energético através do PCI .....	85

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema de tratamento convencional de ETA com origem superficial .....	5
<b>Figura 2.</b> Esquema de tratamento convencional de ETA com origem subterrânea.....	6
<b>Figura 3.</b> Decantador retangular .....	8
<b>Figura 4.</b> Decantador circular .....	8
<b>Figura 5.</b> Esquema de ETAR.....	12
<b>Figura 6.</b> Espessamento por flotação com ar dissolvido .....	21
<b>Figura 7.</b> Centrífuga .....	22
<b>Figura 8.</b> Representação esquemática das fases da DA.....	34
<b>Figura 9.</b> Reatores: a) forma cilíndrico e b) forma oval .....	40
<b>Figura 10.</b> Gasómetro .....	53
<b>Figura 11.</b> Tocha.....	53
<b>Figura 12.</b> Esquema de tratamento da ETA de Santa Águeda .....	58
<b>Figura 13.</b> ETAR de Castelo Branco – vista aérea.....	59
<b>Figura 14.</b> Esquema de tratamento da ETAR de Castelo Branco .....	60
<b>Figura 15.</b> Tratamento Preliminar ETAR de Castelo Branco: a) gradagem mecânica, b) gradagem manual, c) tamisação, d) contentor de gradados e tamisados, e) classificador de areias e f) contentor de areias .....	61
<b>Figura 16.</b> Tratamento Secundário ETAR de Castelo Branco: a) vala de oxidação - vista lateral, b) vala de oxidação - vista frontal, c) decantadores e d) ponte raspadora.....	62
<b>Figura 17.</b> Digestores anaeróbios e gasómetro da ETAR de Castelo Branco .....	62
<b>Figura 18.</b> ETAR de Beirolas – vista aérea .....	63
<b>Figura 19.</b> Esquema de tratamento da ETAR de Beirolas.....	64
<b>Figura 20.</b> Amostras de lamas de inóculos e substratos dos ensaios de PMB .....	65
<b>Figura 21.</b> Reatores anaeróbios para ensaios de PMB .....	67
<b>Figura 22.</b> Reatores anaeróbios de 500 mL .....	68

<b>Figura 23.</b> Banho termostaticado com os reatores DA.....	70
<b>Figura 24.</b> Medição volumétrica do biogás com seringa de vidro .....	70
<b>Figura 25.</b> Seringa com válvula <i>on-off</i> .....	71
<b>Figura 26.</b> Cromatógrafo Gasoso, Shimadzu GC modelo GC-14B .....	71
<b>Figura 27.</b> Cromatograma do biogás .....	71
<b>Figura 28.</b> Volume acumulado de biogás: a) Ensaio PMB 1 e b) Ensaio PMB 2.....	77
<b>Figura 29.</b> Volume acumulado de biogás (sem inóculo): a) Ensaio PMB 1 e b) Ensaio PMB 2.....	78
<b>Figura 30.</b> Conteúdo em metano no biogás: a) Ensaio PMB 1 e b) Ensaio PMB 2.....	79
<b>Figura 31.</b> Produção acumulada de metano: a) Ensaio PMB 1 e b) Ensaio PMB 2.....	80
<b>Figura 32.</b> Produção específica de metano ( $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 30^{\circ}\text{C}$ ): a) Ensaio PMB 1 e b) Ensaio PMB 2.....	80
<b>Figura 33.</b> Produção específica de metano ( $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 0^{\circ}\text{C}$ ): a) Ensaio PMB 1 e b) Ensaio PMB 2.....	81

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Enquadramento

O crescente aumento populacional e desenvolvimento industrial cada vez mais notório, tem como consequência o consumo excessivo dos recursos do nosso planeta, demonstrando uma preocupação a nível global e incentivo para a aplicação de tecnologias que contribuem para o desenvolvimento sustentável.

A implementação de estratégias que promovem o desenvolvimento sustentável são um desafio, nomeadamente na gestão de resíduos e na redução do consumo de matérias-primas, tendo como objetivo a sua reutilização, promovendo a economia circular, que contribui para a diminuição de extração de recursos naturais e minimiza a geração de resíduos e uso de energia.

O tratamento eficiente dos recursos hídricos assegura a gestão sustentável da água, através de infraestruturas adequadas, designadas de estações de tratamento de água (ETA), que englobam mecanismos físicos e químicos para a produção de água destinada ao consumo humano.

Com a utilização da água de consumo humano são produzidas águas residuais domésticas e/ou industriais que devem ser encaminhadas para infraestruturas, designadas de estações de tratamento de águas residuais (ETAR), para redução da carga poluente das águas residuais (AR), através de um conjunto de operações e processos unitários de tratamento, permitindo descargas seguras no meio recetor ou a sua reutilização.

No tratamento de água e de AR são gerados resíduos ao longo das operações e processos unitários, nomeadamente gradados, areias e lamas. As lamas produzidas no tratamento de água possuem características diferentes quando comparadas com lamas de AR (Marguti, Filho & Piveli, 2018), devido ao esquema de tratamento implementado com as seguintes operações: coagulação-floculação, decantação e filtração, bem como das origens e da qualidade da água (Krishna, Aryal & Jansen, 2016). As lamas produzidas nas ETA possuem componentes químicos como, sílica, alumínio, óxido de ferro e outros metais, enquanto que as lamas de ETAR possuem elevado teor de matéria orgânica (Nair & Ahammed, 2015; Ippolito, Barbarick & Elliott, 2011), variando consoante as operações e processos de cada infraestrutura de tratamento.

Em Portugal são produzidas grandes quantidades de lamas, tendo como destino o tratamento biológico (digestão anaeróbia e/ou compostagem), valorização agrícola, ou o encaminhamento para aterro sanitário. Em 2013 foram depositadas cerca de 44 063 toneladas de lamas de depuração em aterros (APA, 2013).

Atualmente, a necessidade de reciclagem deste resíduo é cada vez mais relevante, a deposição em aterro sanitário não é uma opção sustentável, sendo fundamental reduzir as quantidades de lamas encaminhadas para este destino final (Ahmad, Ahmad & Alam, 2016). Existe algumas formas de reciclar este resíduo, utilizando as lamas de ETA como: matéria-prima na produção de tijolos (Marguti, Filho & Piveli, 2018), na produção de cimento, substituindo a argila e o calcário (Rodríguez *et al.*, 2011), na melhoria da produção de biogás por digestão anaeróbia com efluente de matadouro (inóculo) e na extração de nanopartículas de ferro (Yazdani, Ebrahimi-Nik, Heidari & Abbaspour-Fard, 2019), entre outras possibilidades de valorização.

Contudo, as lamas de ETA são difíceis de tratar por processos biológicos, logo são encaminhadas para aterro sanitário grandes quantidades. Sendo um desafio para as entidades gestoras a aplicação de outras formas de reciclagem das lamas, reduzindo os custos associados que atualmente se praticam no seu encaminhamento e deposição.

Assim torna-se pertinente otimizar a codigestão anaeróbia de lamas de ETA e ETAR para a produção de biogás, com cerca de 40 a 70 % de metano para que seja possível a produção de energia elétrica e/ou calor (Vasco-Correa, Khanal, Manandhar & Shah, 2018), contribuindo para a economia circular sustentável.

## **1.2. Objetivos**

Com a realização do presente Trabalho Final de Mestrado (TFM), pretende-se caracterizar as lamas de ETA e ETAR, com o objetivo de avaliar a possibilidade de valorização energética, através da produção de biogás por codigestão anaeróbia.

Para cumprimento dos objetivos procedeu-se à caracterização física e química das lamas e realizou-se posteriormente testes de potencial metanogénico bioquímico (PMB), para avaliar a correlação e estimar as proporções ótimas entre lamas de ETA e de ETAR na produção de metano e consequente valorização energética.

### **1.3. Estrutura do TFM**

O presente trabalho encontra-se dividido em oito capítulos.

O primeiro capítulo é de cariz introdutório e descreve o enquadramento geral do tema desenvolvido no TFM e os objetivos a alcançar.

No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão teórica, onde se descrevem os conceitos de ETA e ETAR e as diferentes operações e processos unitários de ambas as infraestruturas.

No capítulo 3 é abordada a produção e composição das lamas produzidas nas ETA e ETAR, bem como respetiva gestão das mesmas.

O capítulo 4 descreve o processo de digestão anaeróbia, os principais parâmetros e fatores que o podem influenciar. Define a codigestão anaeróbia, o potencial metanogénico bioquímico (PMB) e quais os itens a considerar para a realização do ensaio PMB, fatores a ter em conta e levantamento de dados de estudos já realizados.

O capítulo 5 descreve as infraestruturas em estudo, onde foram recolhidas as respetivas amostras de lamas para caracterização.

No capítulo 6 são abordados os materiais e métodos utilizados na caracterização das amostras, as metodologias e procedimentos utilizados durante a realização dos ensaios.

No capítulo 7 são apresentados os resultados obtidos e respetiva discussão dos mesmos.

Por último, no capítulo 8 são apresentadas as conclusões do trabalho e as perspetivas futuras.

No âmbito do presente trabalho foram efetuadas duas comunicações em painel, no Fórum de Engenharia Química e Biológica 2019, realizado no ISEL entre 07 e 09 de maio e na 7ª International Conference on Sustainable Solid Waste Management, realizada em Heraklion, Grécia entre 26 e 29 de junho. Os documentos das referidas comunicações (resumos e posters) são apresentados no Anexo II.



## 2. TRATAMENTO DE ÁGUA

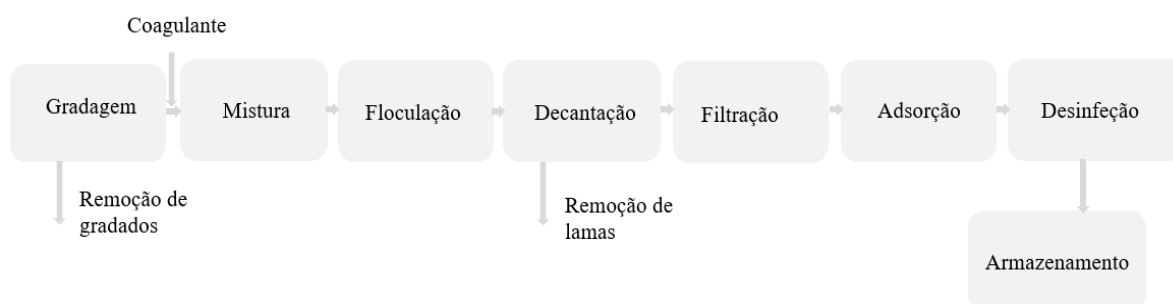
### 2.1. Estações de Tratamento de Água

#### 2.1.1. Descrição de ETA

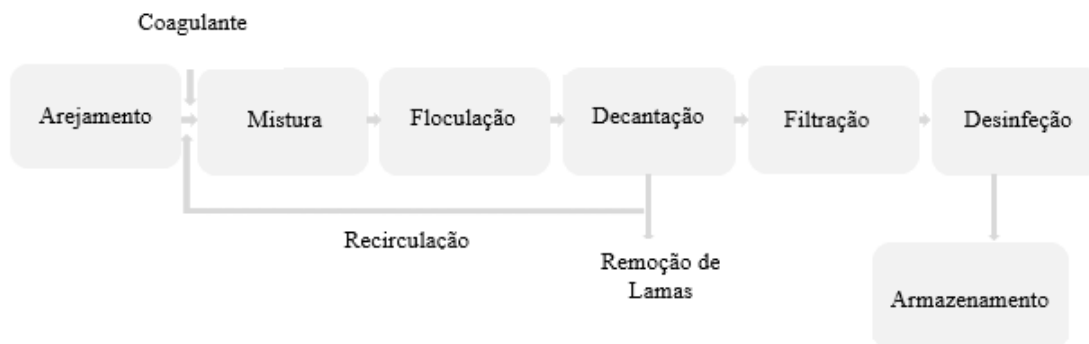
As ETA são infraestruturas destinadas ao tratamento de água, permitindo uma boa qualidade para consumo humano. As águas que chegam às ETA são captadas em rios, albufeiras (águas superficiais) ou no subsolo (águas subterrâneas), podendo apresentar contaminantes biológicos, como protozoários, bactérias e vírus, contaminantes orgânicos como matéria orgânica natural, ou contaminantes inorgânicos, como metais (alumínio e ferro) (Marecos do Monte, Santos, Barreiros & Albuquerque, 2016).

Geralmente uma ETA é composta por uma fileira de tratamento, dividida em fase líquida e fase sólida. A fase líquida é constituída por um conjunto de operações e processos, como gradagem, coagulação-floculação, decantação, filtração e desinfecção. Na fase líquida são produzidos resíduos como gradados e lamas que requerem tratamento e destino final adequado, estes resíduos são tratados na fase sólida da ETA e podem ser valorizados.

Existem múltiplos esquemas de tratamento, que variam consoante os objetivos de qualidade definidos e das características da água bruta. Os esquemas de tratamento convencional de água nas ETA que processam água de origem superficial e de origem subterrânea são apresentados nas Figuras 1 e 2, respetivamente.



**Figura 1.** Esquema de tratamento convencional de ETA com origem superficial  
(adaptada de Alves, 2010)



**Figura 2.** Esquema de tratamento convencional de ETA com origem subterrânea  
(adaptada de Alves, 2010)

A qualidade das águas doces superficiais e subterrâneas é definida de acordo com o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto. No capítulo II do Anexo II, define diferentes classes de acordo com a qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano. A classe A1 para águas que apresentam maior qualidade, A2 para intermédias e A3 de menos qualidade. As águas subterrâneas são consideradas aptas à produção de água para consumo apresentando uma qualidade superior ou igual à da classe A1 das águas doces superficiais.

De acordo com a classe são definidos os tratamentos a aplicar em função da categoria:

- A1- tratamento físico e desinfecção;
- A2 - tratamento físico e químico e desinfecção;
- A3- tratamento físico, químico de afinação e desinfecção.

A qualidade da água destinada ao consumo humano deve cumprir os valores dos parâmetros referidos na parte I, II e II do anexo I do Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de agosto, com alterações introduzidas pelo Decreto-Lei nº 92/2010 de 26 de julho e pelo Decreto-Lei nº 152/2017 de 7 de dezembro.

### 2.1.2. Tratamento de Água

Atualmente, as ETA são constituídas pelos tratamentos aplicados às fases líquida (água) e sólida (gradados, lamas).

A fase líquida da fileira de tratamento de uma água bruta constitui um conjunto de operações e processos unitários, tais como: coagulação/floculação, decantação, filtração, adsorção e desinfecção.

### **Coagulação-Floculação**

A coagulação-floculação tem como objetivo separar os sólidos em suspensão quando estes não possuem uma velocidade de sedimentação suficiente para precipitar em tempo útil num decantador ou para serem capturados por filtração e posteriormente removidos (Brito, Oliveira & Peixoto, 2014). Este processo permite ainda a remoção da turvação orgânica ou inorgânica, eliminação de bactérias, vírus e organismos patogénicos suscetíveis de serem separados por coagulação, destruição de algas e eliminação de substâncias produtoras de odores e sabor (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

A coagulação destabiliza as partículas em suspensão facilitando a sua aglomeração, formando partículas maiores que por sua vez apresentam maior velocidade de sedimentação. Este processo inicia-se na câmara de mistura com a adição de coagulantes, onde são criadas condições em que o coagulante seja uniformemente distribuído. Os coagulantes utilizados podem ser inorgânicos, como os sais de alumínio e ferro, ou orgânicos, como os polielectrólitos (Alves, 2010).

A eficiência da coagulação depende da mistura uniforme do coagulante com a água, pelo que é vantajoso que a mistura seja eficiente e rápida. A mistura rápida consiste na dispersão repentina e uniforme do coagulante na água, com o intuito de destabilizar as partículas em suspensão. O grau de mistura é avaliado pelo gradiente  $G$  e existem dois tipos de misturas rápidas que promovem a dispersão uniforme do coagulante, a mistura hidráulica ou estática e mistura mecânica ou rápida (Alves, 2010).

A mistura hidráulica ou estática é conseguida permitindo que a água siga um trajeto, colocando dispositivos no interior da tubagem para criar turbulência permitindo que o coagulante se disperse. A mistura mecânica ou rápida é conseguida através de equipamentos em hélice ou pás, que são colocados na câmara de mistura (Alves, 2010).

A floculação promove a colisão das partículas desestabilizadas e favorece a sua agregação em flocos através de uma mistura lenta. A mistura deve ser intensa para permitir o contacto entre as partículas e impedir a sedimentação dos flocos.

Os flocculantes utilizados podem ser classificados de acordo com a sua natureza (minerais ou orgânicos), origem (sintéticos ou naturais) ou cargas elétricas (aniônicos, catiônicos ou não iônicos).

Para otimização do processo de coagulação/floculação é necessário controlar um conjunto de variáveis, como o pH, sais dissolvidos, temperatura, tipo e dose de coagulante, mistura, turvação e cor da água (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

### Decantação

A sedimentação consiste na deposição por ação da gravidade das partículas sólidas em suspensão num efluente, e a decantação é uma operação destinada à separação das partículas sólidas sedimentadas (lamas) do líquido, de modo a obter um efluente clarificado, com baixa concentração de sólidos suspensos totais. No entanto, estes termos são por vezes utilizados indistintamente.

A decantação é realizada em tanques designados por decantadores. Os decantadores podem ser classificados em função: da geometria - em retangulares (Figura 3) ou circulares (Figura 4); e do escoamento - em horizontal ou vertical, entre outros. Os decantadores são constituídos por quatro zonas: entrada, sedimentação, acumulação de lamas e saída (Alves, 2010).

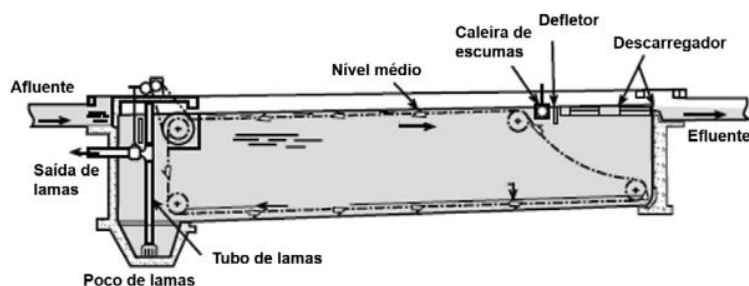


Figura 3. Decantador retangular

(adaptada de Marecos do Monte, Santos, Barreiros & Albuquerque (2016))

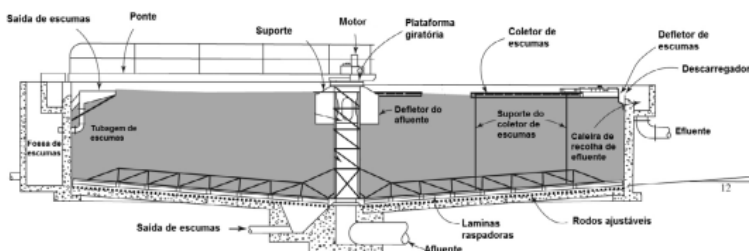


Figura 4. Decantador circular

(adaptada de Marecos do Monte Santos, Barreiros & Albuquerque (2016))

A zona de entrada é constituída por uma conduta de água afluyente e por um anteparo perfurado com uma distância aproximadamente de 1 metro da entrada e se estende até à profundidade do tanque. O escoamento é uniformemente distribuído para a zona de sedimentação, na parte central do tanque onde não ocorre agitação. As partículas descem lentamente, sendo a eficiência de remoção dependente da conceção das estruturas de entrada e de saída. Na zona de lamas são acumuladas e arrastadas para um poço onde são removidas, bombeadas para os espessadores. Na zona de saída, os flocos que não são depositados na zona de lamas seguem o movimento da água (Alves, 2010; Brito, Oliveira & Peixoto, 2014).

Em função da natureza e concentração das partículas em suspensão, existem quatro tipos de sedimentação: sedimentação de partículas discretas (tipo I), sedimentação de partículas floculantes (tipo II), sedimentação em manto (tipo III) e sedimentação em compressão (tipo IV).

A sedimentação tipo I refere-se à sedimentação das partículas que conservam as suas propriedades físicas iniciais, forma, dimensão, densidades. No tipo II as partículas aglomeram-se durante o processo de sedimentação e são alteradas as propriedades físicas. No tipo III, as partículas aglomeram-se e formam massas com dimensões consideráveis que sedimentam como um todo (um manto), resultando de uma separação nítida entre a água e lama. No tipo IV ocorre consolidação muito lenta das partículas no fundo dos decantadores (Alves, 2010).

### **Filtração**

A filtração é uma operação que tem como objetivo a remoção de partículas em suspensão através da passagem da água por um meio poroso. Normalmente é utilizada para garantir uma correta qualidade da água, eliminando matéria suspensa que não tenha sido removida nas fases de coagulação, floculação e sedimentação. Pode ainda ser utilizada como operação de remoção primária da turvação, redução do número de microrganismos, remoção de cheiro, sabor e cor (Alves, 2010).

Os filtros utilizados são classificados em função de vários aspetos, como regime de operação (contínuo, semi-contínuo e descontínuo), fluxo de água (ascendente e descendente), meio filtrante (monocamada, dupla camada ou multicamada), taxa de filtração (lentos e rápidos) e carga sobre o meio filtrante (gravíticos e em pressão).

O meio filtrante apresenta características físicas importantes, como a granulometria, porosidade, densidade, dureza, coeficiente de uniformidade, diâmetro efetivo e a altura das várias camadas do meio granular. Os materiais filtrantes utilizados como meio de enchimento são areia, antracite, carvão ativado (CA) e plásticos diversos (Alves, 2010).

A filtração pode ser classificada por gravidade (lenta ou rápida) e sob pressão. Na filtração por gravidade os materiais de enchimento são grãos finos de modo a garantir uma velocidade de escoamento lenta, na filtração sob pressão os materiais de enchimento situam-se no interior dos cilindros metálicos fechados, sendo a água injetada sob pressão (Alves, 2010).

### **Adsorção**

A adsorção tem como objetivo a remoção de substâncias orgânicas através da passagem por um adsorvente sólido, para remoção de cor, odor, sabor, contaminantes orgânicos persistentes e toxinas.

A adsorção pode ser classificada como química ou física. A física constituiu o princípio da maioria dos tratamentos de purificação e separação, é um fenómeno reversível onde se verifica normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente e a química efetua troca de eletrões entre o sólido e a molécula adsorvida (Alves, 2010).

Os adsorventes mais utilizados são, o CA, sílica gel e os peneiros moleculares. As suas propriedades adsortivas dependem do tamanho dos poros, da sua distribuição por tamanhos e da natureza da superfície sólida. O CA é o adsorvente mais utilizado, as suas características dependem da matéria prima empregue e da forma de ativação. É comercializado na forma de granulado ou em pó.

### **Desinfecção**

A desinfecção de uma água tem como objetivo reduzir o risco para a saúde pública eliminando os microrganismos patogénicos. No processo nem todos os agentes patogénicos são destruídos, o que diferencia este processo da esterilização.

Todas as águas de abastecimento devem ser sujeitas à desinfecção, mesmo quando existe uma boa qualidade microbiológica. Pode ser realizada por recurso de agentes físicos como calor, luz solar, radiação ultravioleta, radiação ionizante e ultrassons; por agentes químicos, como oxidantes (cloro, bromo, iodo, ozono), iões metálicos (prata), ácidos e bases e detergentes ou por agentes biológicos como filtração nas camadas arenosas do solo (Alves, 2010).

A influência do tempo de contacto, a concentração do desinfetante e a temperatura da água, são aspetos a ter em conta no tratamento.

O método mais comum de desinfecção usa o cloro, pode ser utilizado na forma gasosa, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e cloraminas. As vantagens e desvantagens da utilização do cloro como desinfetante são apresentadas na Tabela 1 (Alves, 2010).

**Tabela 1.** Vantagens e desvantagens da desinfecção com cloro

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Inativa com efetividade um largo espectro de organismos patogénicos presentes na água;</li><li>▪ Permite a manutenção de uma concentração residual na água facilmente mensurável e controlável;</li><li>▪ É economicamente acessível;</li><li>▪ É utilizado com sucesso há longa data em diversos países e apesar do perigo associado ao seu manuseamento e aplicação, o registo de acidentes é negligenciável.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Reage com muitas substâncias orgânicas e inorgânicas presentes na água, originando produtos indesejáveis;</li><li>▪ Elevadas doses podem provocar problemas associados ao sabor e odor;</li><li>▪ A prevenção dos perigos relacionados com a utilização do cloro, principalmente na forma gasosa, requer um controlo especial de tratamento.</li></ul>

## **2.2. Estações de Tratamento de Águas Residuais**

### **2.2.1. Descrição de ETAR**

As ETAR são infraestruturas destinadas à redução da carga poluente das AR, de modo a que a descarga do efluente tratado não cause danos nos ecossistemas envolventes. A composição das AR dependem da sua origem, podendo ser águas residuais domésticas, industriais e urbanas. O Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de junho, classifica as AR como:

“a) «Águas residuais domésticas»: as águas residuais de serviços e de instalações residenciais, essencialmente provenientes do metabolismo humano e de actividades domésticas;

b) «Águas residuais industriais»: as águas residuais provenientes de qualquer tipo de actividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas nem sejam águas pluviais;

c) «Águas residuais urbanas»: as águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais e ou com águas pluviais;”

As ETAR são constituídas por uma sequência de operações e processos unitários de tratamento para atingir os resultados desejados, removendo as substâncias poluentes e em determinados casos microrganismos patogénicos presentes nas AR.

O tratamento das AR pode ser composto por três fases, fase líquida, sólida e gasosa, que diferem consoante o tipo de AR. O tipo de tratamento a aplicar é levado em conta pelo Decreto-Lei nº 152/97, de 19 de junho, e de acordo com a composição das AR. Pode passar pelas seguintes etapas de tratamento (Figura 5): preliminar, primário, secundário, terciário. Em casos especiais pode existir o tratamento avançado.

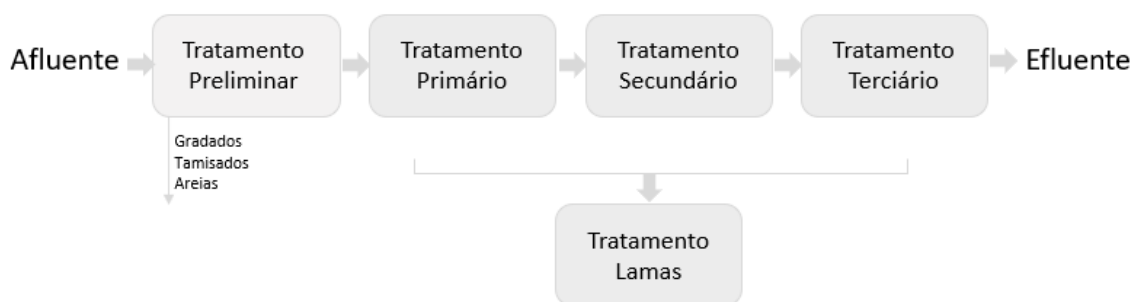


Figura 5. Esquema de ETAR

As águas residuais tratadas têm requisitos de descarga, como valores de concentração dos parâmetros, carência bioquímica de oxigénio (CBO<sub>5</sub>), carência química de oxigénio (CQO) e sólidos suspensos totais (SST) ou percentagem de remoção. Para descargas em zonas sensíveis sujeitas a eutrofização devem ainda ser cumpridos os parâmetros fósforo total e azoto total (Tabela 2).

Assim as águas residuais tratadas têm de cumprir a qualidade exigida na licença de descarga da ETAR, tendo por base a legislação relativa à descarga no meio recetor (Decreto-Lei nº 152/97) ou a reutilização (Decreto-Lei nº 119/2019).

O tratamento difere de acordo com a classificação das zonas de descarga, podendo estas ser zonas sensíveis ou menos sensíveis, identificadas no Decreto-Lei nº 152/97, Anexo II de acordo com a última alteração transposta pelo Decreto-Lei nº 133/2015, de 13 de julho. As zonas sensíveis correspondem a lagoas naturais de água doce ou extensões de água doce e águas doces superficiais destinadas à captação de água potável. As zonas menos sensíveis são zonas de água marinha.

Genericamente, todos os aglomerados com mais de 2 000 e.p. devem ter ETAR com tratamento secundário, exceto nos casos em que a água residual tratada é descarregada no meio recetor sensível, em que o tratamento deverá de ser terciário (Marecos do Monte, Santos, Barreiros & Albuquerque, 2016).

**Tabela 2.** Requisitos para as descargas das estações de tratamento de águas residuais urbanas e em zonas sensíveis sujeitas a eutrofização  
(adaptada do Decreto-Lei nº 152/97)

Parâmetros	Concentração	Eficiência mínima de redução (%)
<b>CBO<sub>5</sub></b>	25 mg/L O <sub>2</sub>	70-90
<b>CQO</b>	75 mg/L O <sub>2</sub>	75
<b>SST *</b>	35 mg/L 35 (e. p. superior a 10 000). 60 (e. p. de 2000 a 10 000).	90 90 (e. p. superior a 10 000). 70 (e. p. de 2000 a 10 000).
<b>Fósforo total</b>	2 mg/L P (10 000 – 100 000 e. p.) 1 mg/L P (mais de 100 000 e. p.)	80
<b>Azoto total</b>	15 mg/L N (10 000 – 100 000 e. p.) 10 mg/L N (mais de 100 000 e. p.)	70-80

\*Parâmetro facultativo

### 2.2.2. Tratamento Preliminar

O tratamento preliminar é constituído por um conjunto de operações, como gradagem, tamisação, desarenação, desengorduramento e equalização, tendo como principal

objetivo a remoção de sólidos grosseiros, areias e gorduras. As operações são realizadas por equipamentos mecânicos ou por ação gravítica, podendo ser grades, tamisador, desarenador e desengordurador. Estas operações protegem os processos das etapas seguintes, garantindo o correto funcionamento, evitando obstruções nos circuitos hidráulicos e equipamentos mecânicos.

A gradagem é uma operação destinada á remoção de sólidos de maiores dimensões, designados de gradados. A tamisação é uma operação semelhante à gradagem, com o mesmo objetivo e funcionamento, no entanto apresenta características diferentes capaz de reter partículas sólidas de dimensões reduzidas. Geralmente é aplicada após a gradagem, no entanto dependendo da ETAR, pode estar presente nos tratamentos seguintes. Na gradagem são utilizadas grades formadas por barra verticais ou inclinadas, igualmente espaçadas, normalmente entre 6 e 75 mm. O sistema de limpeza das grades pode ser manual ou mecânico (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

A desarenação tem como objetivo a remoção de materiais inorgânicos que não foram retidos na gradagem e tamisação, como as areias. Esta operação ocorre num tanque designado de desarenador, podendo ser classificado em três principais tipos, desarenador gravítico de escoamento horizontal, permitindo a deposição das areias no fundo do tanque, arejado com auxílio de injetores de ar ou tipo vortex (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

O desengorduramento destina-se à remoção de óleos e gorduras presentes no efluente. A presença destes compostos no efluente pode afetar os processos de tratamento físicos e/ou biológicos. A remoção dá-se por flotação, formando uma camada à superfície do efluente designado de escumas. Para este efeito é injetado ar no fundo do tanque, permitindo que os flocos se arrastem para a superfície. Normalmente, ocorre num órgão designado de desengordurador ou na zona final do desarenador (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014; Marecos do Monte, Santos, Barreiros & Albuquerque, 2016).

A equalização regula os caudais e amortiza as flutuações de carga poluente, ao mesmo tempo atenua eventuais flutuações de temperatura do efluente, otimizando a eficiência das operações e processos subsequentes. Esta operação ocorre em tanques de equalização, capazes de reter os caudais existentes.

### **2.2.3. Tratamento Primário**

O tratamento primário tem como objetivo clarificar o afluente e remover os sólidos em suspensão e matéria orgânica suspensa, assegurando uma redução mínima de 20% da CBO<sub>5</sub> e de 50% dos SST presentes nas AR (Decreto-Lei nº 152/97). Os processos e operações utilizados nesta fase são coagulação/floculação, decantação e flotação, depende igualmente dos processos de tratamento a montante e jusante da respetiva ETAR, assim como as características do efluente.

A coagulação tem como objetivo a destabilização das partículas coloidais em suspensão no efluente. Ocorre numa câmara de mistura rápida e é promovido pela adição de coagulantes (químicos), como sais de alumínio e de ferro, cal hidratada ou polielectrólitos catiónicos. A floculação promove a agregação em flocos dos microcoágulos formados na coagulação. Neste processo são originadas lamas químicas (Marecos do Monte, Santos, Barreiros & Albuquerque, 2016).

A decantação tem como objetivo a separação das partículas em suspensão, através da sedimentação por ação da gravidade. Resultam lamas primárias, compostas por quantidades consideráveis de matéria orgânica, são formadas por sólidos inorgânicos e orgânicos que não ficaram retidos do tratamento preliminar, geralmente estas lamas são escuras com elevada viscosidade, apresentando um odor intenso. Este tipo de lamas é mais facilmente desidratado devido à sua composição, produzindo lamas com menor teor de humidade (Davis, 2010; Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

### **2.2.4. Tratamento Secundário**

O tratamento secundário é geralmente assegurado por processos biológicos, consiste na remoção de matéria orgânica através de processos aeróbios e anaeróbios. Nesta fase o efluente produzido já deve cumprir os requisitos de qualidade (Tabela 2), pelo facto de nesta etapa remover a maior parte da matéria orgânica e sólidos suspensos.

Podem existir diversos processos de tratamento, por via aeróbia, ou seja, a degradação da matéria orgânica dá-se na presença de oxigénio, podendo ser realizada em sistemas de

biomassa suspensa, como lamas ativadas, ou biomassa fixa, como leitos percoladores ou discos biológicos (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

As lamas ativadas têm como objetivo a oxidação bioquímica da matéria orgânica dissolvida em suspensão coloidal através de microrganismos. O efluente proveniente do tratamento primário passa num tanque de arejamento que posteriormente ocorre separação sólido-líquido num decantador secundário. Uma parte das lamas produzidas são recirculadas de modo a garantir as condições microbianas, a outra fração designada de excesso de lamas é extraída e enviada para a fileira de tratamento de lamas. O processo de lamas ativadas realiza-se num sistema constituído por quatro componentes, reator biológico (tanque de arejamento), sistema de arejamento, sistema de recirculação de lamas e decantador secundário que assegura a separação da biomassa da água (Davis, 2010; Marecos do Monte, Santos, Barreiros & Albuquerque, 2016).

Os leitos percoladores são reatores circulares ou retangulares onde é introduzido a biomassa fixa. Estes reatores contêm meio de enchimento estático (pedra ou plástico) que permite adesão da biomassa (biofilme) a qual promove a decomposição da matéria orgânica. Pode ser necessária a recirculação do efluente de modo a melhorar o processo.

Os discos biológicos consistem num reator de discos totalmente ou parcialmente submersos, que suportam a biomassa, girando em torno do eixo horizontal, alternando o contacto da biomassa com o ar e efluente, com o objetivo da oxidação bioquímica aeróbia da matéria orgânica. As lamas produzidas dependem do biofilme formado nos discos e do seu desprendimento.

Os reatores podem ser classificados quanto ao modo de operação podendo ser descontínuo (*bacth*), contínuos ou semi-contínuos (Marecos do Monte, Santos, Barreiros & Albuquerque, 2016).

### **2.2.5. Tratamento Terciário**

O tratamento terciário é um complemento das etapas anteriores e nem sempre é aplicado, depende das características da AR a tratar, das exigências do meio recetor e dos usos previstos. Esta fase tem como principais objetivos a remoção de nutrientes (azoto e

fósforo), sólidos em suspensão e de alguns poluentes que passaram nos tratamentos anteriores (Davis, 2010).

Algumas das operações e processos aplicados nesta fase são, filtração, desinfecção por radiação ultravioleta (UV) ou adição de cloro ou ozono, entre outros, depende da qualidade da água tratada.

A filtração é uma operação unitária que tem como principal objetivo a remoção de sólidos em suspensão que não tenham sido eliminados nas etapas anteriores. Nesta fase normalmente é utilizada para preparar a AR para tratamentos subsequentes como a desinfecção ou como operação de afinação e remoção de outros poluentes específicos (Davis, 2010).

A desinfecção é um tratamento que tem como objetivo a redução da quantidade de microrganismos patogénicos presentes nas AR, pela ação de agentes físicos como radiação ultravioleta (UV) ou agentes químicos, como a adição de cloro ou ozono, e ainda pode ser através de métodos biológicos, como lagoas de maturação ou infiltração no solo (Marecos do Monte, Santos, Barreiros & Albuquerque, 2016; Davis, 2010).

Este tratamento pode ainda ser completado com tratamento avançado, caso o efluente tenha como destino a reutilização, dependendo da qualidade requerida no posterior uso da água, sendo a remoção de microrganismos patogénicas sempre necessária (Marecos do Monte, Santos, Barreiros & Albuquerque, 2016).

Nas várias etapas de tratamento as AR contém gases dissolvidos que podem provocar impactes ambientais, pelos odores desagradáveis, por serem corrosivos e representarem risco significativo para a saúde pública. Os gases podem ser mais intensos em determinadas fases, onde ocorre maior libertação. Em muitas ETAR procede-se ao tratamento destes gases através da desodorização.

Em algumas ETAR pode ainda ocorrer o tratamento do biogás para remoção do vapor de água e do H<sub>2</sub>S, proveniente do tratamento anaeróbio das lamas, por forma a permitir a valorização como combustível do metano, na produção de energia elétrica e/ou térmica. Quando existe excesso de metano deve ser queimado antes da emissão para a atmosfera (Marecos do Monte, Santos, Barreiros & Albuquerque, 2016).



### 3. LAMAS

#### 3.1. Produção de Lamas

No tratamento de água e AR são produzidas grandes quantidades de lamas nomeadamente na decantação. As quantidades de lamas produzidas dependem da quantidade de água produzida e/ou tratada (Kyncl, 2008), sendo consideradas como resíduo cuja designação/classificação de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (LER) publicada pela Decisão 2014/955/UE da Comissão, de 18 de dezembro e do Regulamento n.º 1357/2014, são atribuídos os códigos apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Códigos LER das lamas e carvão ativado de ETA e ETAR  
(adaptada da Decisão 2014/955/EU - LER)

<b>Código LER</b>	<b>Designação</b>	<b>Categoria</b>
<b>19 08 05</b>	Lamas do tratamento de águas residuais urbanas	ETAR
<b>19 09 02</b>	Lamas de clarificação da água	ETA
<b>19 09 03</b>	Lamas de descarbonatação	ETA
<b>19 09 04</b>	Carvão ativado usado	ETA

De acordo com ERSAR (2019), em Portugal existiam em 2018 cerca de 1050 ETAR correspondendo a cerca de 407 000 ton de lamas desidratadas.

A produção de lamas nas ETA e ETAR apresentada na Tabela 4, refere-se ao grupo Águas de Portugal (AdP), constituído por nove entidades gestoras (EG) de abastecimento de água e saneamento: EPAL, Águas de Lisboa e Vale do Tejo, Águas de Centro e Litoral, Águas do Norte, Águas do Algarve, Águas da Região de Aveiro, Águas Públicas do Alentejo, Águas de Santo André e SimDouro. Esta produção de lamas corresponde a cerca de 580 ETA e 992 ETAR (AdP, 2017). No tratamento de água para abastecimento o volume de lamas produzidas tem vindo a decrescer, enquanto que no tratamento de águas residuais, em 2018, houve um aumento significativo na produção de lamas em comparação com os anos anteriores (Tabela 4).

**Tabela 4.** Lamas produzidas em ETA e ETAR do grupo AdP de 2015 a 2018  
(adaptada de AdP, 2018)

<b>Lamas</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>	<b>2018</b>
<b>ETA (ton)</b>	16 851	15 555	14 726	14 433
<b>ETAR (ton)</b>	352 185	331 459	320 777	345 805

As lamas podem ser armazenadas na unidade de produção, ou são encaminhadas para valorização ou eliminação. Determinadas infraestruturas consistem de tecnologias avançadas com elevada fiabilidade e otimização para o tratamento de lamas. Atualmente grande parte das lamas de ETA são encaminhadas para valorização em cimenteiras (AdP, 2018).

### **3.2. Tratamento de Lamas**

As lamas são dos principais resíduos produzidos durante o tratamento de águas na fase líquida e são sujeitas a tratamento na fase sólida. Os tratamentos geralmente aplicados são: operações preliminares, espessamento, desidratação, estabilização, condicionamento e secagem (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

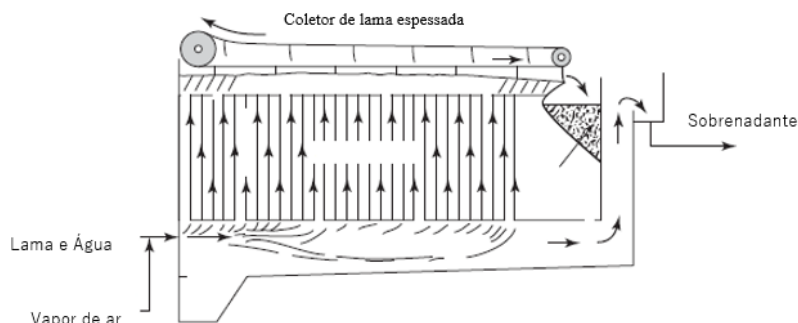
As operações preliminares podem englobar a gradagem, tamisação, moagem, mistura e armazenamento com objetivo de proteger os equipamentos a jusante e fornecer uma alimentação homogénea nos processos subsequentes.

#### **Espessamento**

O espessamento de lamas tem como objetivo reduzir o teor de água presente nas lamas, diminuindo o volume e facilitando os tratamentos a jusante. As operações mais comuns são (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014):

- Espessamento gravítico: normalmente é realizado em tanques circulares semelhante a um decantador convencional. As lamas primárias são introduzidas num poço de alimentação central, posteriormente são sedimentadas e compactadas, sendo removidas do fundo do tanque as lamas espessadas e o sobrenadante removido superficialmente por um descarregador periférico para uma caleira;

- Espessamento por flotação por ar dissolvido (Figura 6): o ar é pressurizado por uma válvula redutora de pressão, no tanque de flotação, onde o ar se liberta da solução sob a forma de microbolhas. As lamas são arrastadas pelas bolhas de ar e formam um manto de lamas à superfície do flotador, sendo posteriormente removidas;
- Espessamento por tambor rotativo: consiste num conjunto de telas rotativas com forma cilíndrica, posicionadas horizontalmente e um sistema de condicionamento, com alimentação de um polímero que é misturado com as lamas no tambor de mistura.

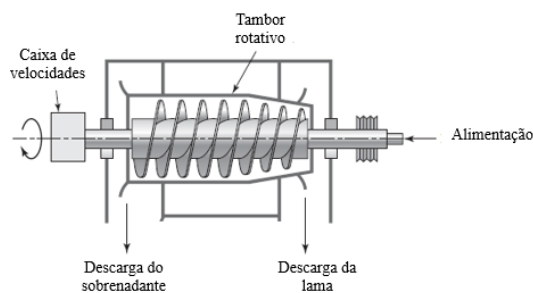


**Figura 6.** Espessamento por flotação com ar dissolvido  
(adaptada de Davis, 2010)

## Desidratação

A desidratação pode ocorrer por processos mecânicos ou não mecânicos, tendo como objetivo reduzir o teor de humidade das lamas, reduzindo o volume e custos referentes ao transporte e deposição em destino final. Existem vários sistemas de desidratação, os mais utilizados são os dispositivos mecânicos (centrifugação) e não mecânicos (leitões de secagem) (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

- Centrifugação (Figura 7): acelera a separação de partículas, as lamas são bombeadas para um cilindro, podendo ser injetados polímeros diretamente na centrifuga. O seu princípio de funcionamento consiste em criar forças centrífugas entre o fluido e as partículas, promovendo a sua separação.



**Figura 7.** Centrífuga  
(adaptada de Davis, 2010)

- **Leitos de Secagem:** as lamas são desidratadas em leito de secagem através de três mecanismos, drenagem, decantação e evaporação. Em primeiro, a água é drenada através da areia, de seguida a decantação ocorre quando é formada uma camada de sobrenadante e a evaporação sucede quando a água não é drenada nem decantada. Normalmente são utilizados quando existe área disponível e o volume de lamas produzidas é reduzido.

## **Estabilização**

As lamas são estabilizadas com o objetivo de reduzir os microrganismos patogênicos e controlar as limitações da decomposição da matéria orgânica através da degradação da matéria volátil ou do bloqueio das reações biológicas, eliminando os odores. Os processos de estabilização podem ser biológicos (digestão anaeróbia ou aeróbia) ou químicos (oxidação química).

A estabilização biológica ocorre em digestores anaeróbios ou aeróbios, normalmente o processo mais utilizado é a digestão anaeróbia (DA), sendo um processo bioquímico complexo, onde coexistem várias bactérias facultativas e anaeróbias em simultâneo. As lamas são tratadas na ausência de oxigénio a determinada temperatura. Este processo é um método comum em ETAR que usam sistemas de lamas ativadas. Neste processo é produzido metano usado como fonte de energia para operar as ETAR (Davis, 2010).

Na estabilização química é adicionada cal viva, promovendo o aumento do pH das lamas. A cal viva destrói ou inibe a biomassa responsável pela degradação dos compostos orgânicos inativando as bactérias e microrganismos presentes nas lamas. O pH elevado

das lamas permite que estas não contenham odores desagradáveis e não apresentem perigo para a saúde pública (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

### **Condicionamento**

O condicionamento das lamas pode ser classificado como químico ou térmico, sendo utilizado se for necessário melhorar a desidratação ou espessamento das lamas, pois facilita a separação da fração sólida-líquida.

O condicionamento químico tem como principal objetivo reduzir a humidade com a adição de componentes químicos como cal, alumínio, cloreto férrico ou polímeros orgânicos que promovem o aumento da quantidade de sólidos secos.

O condicionamento térmico consiste na aplicação em simultâneo de calor e pressão, alterando as características de desidratação das lamas, permitindo a estabilização das lamas. As lamas são aquecidas a temperaturas de 175 a 204°C sob pressão durante um curto período, resultando em lamas desidratadas e sem microrganismos (Davis, 2010).

Os processos mais utilizados nas ETA é o espessamento com auxílio da adição de polielectrólito com o objetivo de aumentar a concentração de sólidos, seguindo-se a desidratação através da centrifugação das lamas espessadas de modo a reduzir o teor de humidade, sendo posteriormente armazenadas em silos para recolha. A desidratação por prensagem das lamas espessadas também é comum no tratamento das lamas de ETA (Gonçalves, 2017).

Nas ETAR os tratamentos mais comuns podem ser: espessamento, estabilização, condicionamento e desidratação. O espessamento gravítico normalmente é utilizado para lamas primárias e secundárias em simultâneo, em instalações de grande porte e o espessamento por flotação é mais utilizado para o espessamento de lamas secundárias. O condicionamento químico e a desidratação por centrífugas são geralmente aplicadas nas lamas digeridas (Gonçalves, 2017).

### 3.3. Características das Lamas de ETA

As quantidades e características das lamas variam em função das quantidades e das características físico-químicas da água bruta e dos tratamentos aos quais é submetida, nomeadamente os produtos químicos utilizados e respetivas dosagens. As lamas podem variar consideravelmente, devido à alteração da dosagem dos produtos químicos ou as águas brutas podem sofrer contaminações originadas por argilas, partículas e detritos orgânicos de plantas e animais, implicando uma mudança quantitativa e qualitativa da composição das lamas.

As lamas de ETA possuem características físico-químicas, como hidróxidos metálicos precipitados, argilas, silte, matéria orgânica dissolvida ou coloidal e microrganismos (Yazdani, Ebrahimi-Nik, Heidari & Abbaspour-Fard, 2019).

Os coagulantes utilizados no processo de tratamento, são hidrolisados na água de modo a formar precipitados de hidróxido que juntamente com impurezas coloidais e suspensas (areia, sílica, argila, partículas) formam os sólidos suspensos presentes nas lamas, que por sua vez possuem efeitos diferentes na sua composição (Adekunle, Badejo, Olusola & Adeyemo, 2017).

Uma ETA com uma capacidade para tratar cerca de 3 000 m<sup>3</sup>/h de água pode produzir cerca de 790 toneladas de lamas num ano, compostas por dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e outros óxidos em pequenas quantidades (EPAL, 2019). O tipo de coagulante utilizado durante o processo de tratamento da água possui efeitos consideráveis na quantidade e composição das lamas (Ooi *et al.*, 2018).

A composição de diversas lamas de ETA é apresentada na Tabela 5, nomeadamente em termos de pH, sólidos totais (ST), carência química de oxigénio (CQO), alumínio (Al), ferro (Fe) e zinco (Zn).

**Tabela 5.** Composição das lamas de ETA

Lamas	pH	ST	CQO	Al	Fe	Zn	Referência
Lama A <sup>1</sup>	9,2	-	-	**7	2,68	0,35	(Adekunle, Badejo, Olusola & Adeyemo, 2017)
Lama B <sup>1</sup>	8,9	-	-	**6,5	2,75	0,38	
Lama C <sup>1</sup>	9,7	-	-	**7	2,62	0,32	
Lama D <sup>1</sup>	7,3	-	-	*253	*32 000	-	
Lama E <sup>1</sup>	6,9	-	-	*144 000	*26 000	-	(Krishna, Aryal & Jansen, 2016)
Lama F <sup>1</sup>	6,8	-	-	*112 000	*90 000	-	
Lama G <sup>1</sup>	7,4	-	-	*105 000	*69 000	.	
Lama J <sup>2</sup>	7,2	58 630	4800	111 000	50 000	42 500	Sales <i>et al.</i> , 2010
Lama K <sup>3</sup>	8,3	**14,4	-	80,3 (0,15%)	-	*0,701	(Silva, 2017)
Lama L <sup>1</sup>	6,7	-	-	-	-	*28,9	(Alvarenga, Ferreira, Mourinha, Palma & Varennes, 2018)

Unidades: mg/l, \*mg/ kg, \*\*%

<sup>1</sup>Lamas desidratadas por espessamento gravítico e secas em leito de secagem.

<sup>2</sup>Lamas do decantador parado para limpeza.

<sup>3</sup>Lamas EPAL - ETA Santa Águeda

Num estudo feito por (Adekunle, Badejo, Olusola & Adeyemo, 2017), foram analisadas lamas desidratadas de três ETA, que contêm principalmente ferro (Fe), pode ser devido à utilização de coagulante de sais de ferro.

No estudo de Krishna, Aryal & Jansen (2016) foram analisadas lamas desidratadas em leito de secagem provenientes de quatro ETA diferentes. Os principais componentes presentes nas lamas foram o alumínio (Al) e o Fe.

Na pesquisa de Sales *et al.*, 2010, as lamas analisadas foram retiradas do decantador de uma ETA durante a operação de limpeza. Foi utilizado como coagulante o sulfato de alumínio, destacando-se igualmente as concentrações de Al, Fe e Zn presente nas lamas.

Referente às lamas da ETA de Santa Águeda (EPAL), em comparação com as outras lamas, apresenta um pH alcalino, deve-se ao facto de ser introduzido cal no tratamento da fase sólida (Silva, 2017).

(Alvarenga, Ferreira, Mourinha, Palma & Varennes, 2018) analisou lamas espessadas provenientes de uma ETA com captação de água superficial, tendo sido utilizado como coagulante o sulfato de alumínio.

Destaca-se a presença de Al, Fe e Zn nas lamas, derivado dos coagulantes utilizados. No Decreto-Lei nº276/2009, de 21 de junho que estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, o Zn é um dos parâmetros com valor limite de concentração a cumprir de 2 500 mg/kg.

### 3.4. Características das Lamas de ETAR

As características das lamas de ETAR variam em função da composição das AR de que resultam e das tecnologias aplicadas ao longo das operações e processos unitários de tratamento.

As lamas de ETAR agregam na sua composição substâncias orgânicas, minerais de natureza diversa e microrganismos. Os principais constituintes variam de acordo com a infraestrutura, as lamas podem apresentar azoto total, azoto orgânico, azoto amoniacal, fósforo total, alcalinidade e ácidos orgânicos (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

Na Tabela 6 é apresentada a composição, em termos de ST, Sólidos Voláteis (SV), azoto amoniacal, pH, alcalinidade e CQO, de lamas de ETAR primárias, secundárias e terciárias, utilizadas como substrato em ensaios de PMB.

**Tabela 6.** Composição das lamas de ETAR

<b>Parâmetros</b>	<b>Lamas Primárias</b>	<b>Lamas Secundárias</b>	<b>Lamas Terciárias</b>
<b>ST (mg/L)</b>	26 300	19 050	97 900
<b>SV (mg/L)</b>	20 000	13 990	37 200
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/L)</b>	80	198	21,0
<b>pH</b>	5,00	6,98	6,50
<b>Alcalinidade (mg/L CaCO<sub>3</sub>)</b>	2 900	-	-
<b>CQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	42 800	20 593	48 000
<b>Referência</b>	(Elbeshbishy, Nakhla & Hafez, 2012)	(Abelleira-Pereira <i>et al.</i> , 2015)	(Yang <i>et al.</i> , 2017)

Alguns dos constituintes presentes nas lamas de ETAR estão resumidos na Tabela 7. Verifica-se que as lamas de ETAR apresentam elevado teor de sólidos voláteis, indicam a quantidade de matéria orgânica presente nas lamas e a baixa percentagem de matéria seca indica o alto teor de água ainda presente. No caso de as lamas serem provenientes do tratamento de águas industriais podem existir metais pesados com elevadas concentrações.

**Tabela 7.** Composição das lamas primárias e secundárias de ETAR  
(adaptada Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014)

Parâmetros	Lamas primárias não tratadas		Lamas primárias digeridas		Lamas ativadas
	Gama	Média	Gama	Média	Gama
<b>ST (%)</b>	2-8	6	2-5	4	0,8-1,2
<b>SV (% de ST)</b>	60-80	65	30-60	40	59-88
<b>Matéria Seca (%)</b>	1-6	3	0,4-1,2	0,8	-
<b>Azoto (N, % de ST)</b>	1,5-4	2,5	1,6-3,0	3,0	2,4-5,0
<b>pH</b>	5,0-8,0	6,0	6,5-7,5	7,0	6,5-8,0
<b>Alcalinidade (mg/L de CaCO<sub>3</sub>)</b>	500-1 500	600	2 500-3 500	3 000	580-1 100

As lamas de ETAR são constituídas por materiais orgânicos e inorgânicos, sob a forma de carbono, nutrientes (azoto, fósforo, potássio e cálcio, magnésio e enxofre em quantidades reduzias), poluentes e microrganismos, como substâncias tóxicas, bactérias e vírus.

A presença de matéria orgânica sob a forma de carbono e nutrientes, azoto (N) e fósforo (P), são elementos presentes e fundamentais na composição das lamas. As lamas contêm cerca de 50% da matéria seca, geralmente composta por hidratos de carbono, proteínas e lípidos. Valores elevados de matéria orgânica > 50% são típicos em lamas não tratadas, ou seja, não estabilizadas, sendo inadequadas para valorização agrícola, podendo ainda conter microrganismos patogénicos e odores desagradáveis (González *et al.*, 2017).

O azoto, fósforo e potássio (K) são os principais nutrientes em maiores quantidades presentes nas lamas, as concentrações alteram com o tipo de tratamento. Elevados valores de N podem estar relacionados com a ausência da estabilização das lamas, indicando que o N está sob a forma inorgânica, designado de amónia (NH<sub>3</sub>) e nitrato (NO<sub>3</sub>). Elevada concentração de K pode indicar a falta de desidratação mecânica.

Quanto à presença de metais pesados nas lamas, geralmente os mais comuns são Zn, níquel (Ni), crómio (Cr) e chumbo (Pb), provenientes de lamas de ETAR industriais e de ETAR domésticas com entrada de efluentes industriais na linha de tratamento, que devem ser especialmente analisados devido à sua perigosidade (González *et al.*, 2017).

As lamas podem conter concentrações de microrganismos patogénicos, como bactérias, protozoários, fungos e vírus que aumentam quando as lamas sofrem tratamento biológico. A remoção dos microrganismos pode ser difícil devido à sua capacidade de sobrevivência em diversas condições (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

### **3.5. Gestão das Lamas em Portugal**

A gestão das lamas é considerada o processo mais complexo e dispendioso no tratamento de água e AR. De modo a facilitar a sua gestão é fundamental conhecer a sua composição. No entanto em Portugal apesar da produção significativa de lamas de ETA e ETAR e com a falta de legislação ou ausência dela, leva grande parte das lamas serem diretamente depositadas em aterros sanitários. No entanto com a crescente preocupação da promoção de uma economia circular, as entidades gestoras pretendem converter 85% das lamas produzidas em subprodutos, sendo este resíduo incorporado como matéria-prima.

Dados do relatório de sustentabilidade de 2017 (AdP, 2017), já apresentaram valores de melhoria do encaminhamento das lamas, cerca de 75% das lamas produzidas em ETA foram valorizadas predominantemente em indústrias cimenteira e cerâmica, e 99% das lamas produzidas em ETAR foram valorizadas na agricultura.

A gestão das lamas consiste em várias etapas, como o armazenamento, transporte e destino final.

#### **Armazenamento**

O armazenamento das lamas garante a homogeneização do caudal de tratamento quer em quantidades quer em características das lamas, pode ocorrer ao nível das operações de espessamento, estabilização e secagem. Pode ocorrer a geração de odores desagradáveis (Sousa, 2005).

O armazenamento é realizado em estruturas próprias, designados de tanques de armazenamento, podem ser integrados em outras operações como o condicionamento e estabilização, ou podem apenas encontrar-se no final do processo de tratamento (Sousa, 2005). Os tanques de armazenamento apresentam exigências específicas de planeamento e dimensionamento.

### **Transporte**

O transporte das lamas é uma operação obrigatória no processo da gestão de lamas, seja dentro das infraestruturas ou fora delas. No entanto carece de custos elevados, de acordo com as características e quantidade de lama produzida, da distância a percorrer e meios de transporte a utilizar.

Os meios mais utilizados para o transporte das lamas são: bombagem, camião e comboio, podendo estes serem auxiliados em percursos curtos, por transporte manual, tapetes rolantes ou parafusos (Gonçalves, 2017).

O transporte por bombagem é adequado para lamas com concentrações até 6% de matéria sólida, no entanto este meio requer custos elevados de instalações, manutenção de equipamentos e consumos de energia. Normalmente este meio de transporte é mais utilizado em percursos curtos dentro da própria infraestrutura.

O transporte por camião é o mais adequado, possibilita o transporte de lamas com pequenas e grandes concentrações de teor de sólidos, apresenta uma maior flexibilidade quando comparável com os outros tipos de transporte.

O transporte por comboio é pouco utilizado, apresenta menores custos e possibilita o transporte de elevadas quantidades sem qualquer restrição na concentração do teor de sólidos, no entanto requer linhas férreas apropriadas e fixas para o transporte deste resíduo.

### **Destino Final**

O conhecimento da composição das lamas é fundamental para determinar as soluções de tratamento e/ou destino final adequado. As opções comuns para deposição final são a incineração ou deposição em aterro sanitário.

A incineração, reduz o volume do resíduo e destrói as substâncias perigosas e organismos patogênicos, transformando as lamas em cinzas e escórias, opera a temperaturas superiores a 800°C. No entanto, apesar de ser aplicado em lamas contaminadas, não é o método mais adequado, é dispendioso, leva à perda de matéria orgânica e nutrientes e torna-se um risco para a saúde pública devido à libertação de gases que contêm dioxinas e furanos (Sousa, 2005).

As cinzas resultantes da incineração apesar do seu reduzido volume, podem conter concentrações consideráveis de metais pesados. Parte integrante das cinzas são inseridas em produtos como materiais de construção, cimento e cerâmica, o restante normalmente é depositado em aterro sanitário.

Na valorização agrícola é aplicado o Decreto-Lei nº 276/2009, de 2 de outubro, para lamas produzidas em ETAR (domésticas, urbanas, atividades agropecuárias, fossas sépticas ou outras composições similares), tendo como destino a valorização agrícola.

As lamas produzidas são inorgânicas, podendo apresentar características físicas e químicas semelhantes às do solo, no entanto variam consoante o tratamento. Possuem ainda determinados compostos, como fósforo, potássio e azoto, que são essenciais no crescimento das plantas, no entanto a sua aplicação deve ser avaliada, o local de deposição e qual o princípio que se baseia (Uwimana, Nhapi, Wali, Hoko & Kashaigili, 2010).

A valorização agrícola tem vários fatores condicionantes, como a estabilidade da lama, custo associado, local de implantação, clima e utilidade do solo, mas mesmo assim é considerada a opção mais viável. Em Portugal esta aplicação está sujeita a um Plano de Gestão de Lamas (PGL), aprovado pela Direção Regional de Agricultura e Pescas (DRAP), com parecer favorável emitido pelas Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR) e Administração da Região Hidrográfica (ARH) territorialmente competentes. Esta atividade só pode ser exercida por produtores ou operadores de lamas que dispõem de um técnico responsável acreditado, e que sejam titulares do alvará para armazenamento e/ou tratamento de lamas (APA, 2019).

A aplicação das lamas de ETAR no solo para uso agrícola exige o controlo de determinados parâmetros como compostos orgânicos, teor de metais pesados e microrganismos patogênicos de acordo com os requisitos legais. Deve ser ainda

considerado a concentração de metais pesados nos solos recetores das lamas e a quantidade que pode ser introduzida anualmente. A realização das análises às lamas e solo devem ser efetuadas por laboratórios acreditados (APA, 2019).

No anexo I do Decreto-Lei nº 276/2009 de 12 de outubro descreve os valores limite de concentrações de metais pesados, compostos orgânicos e microrganismos nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola (Tabela 8).

**Tabela 8.** Valores limite de metais pesados, compostos orgânicos e microrganismos nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola

(adaptada do Anexo I do Decreto-Lei nº276/2009 de 12 de outubro)

Grupo de parâmetros	Parâmetro	Valores Limite (mg/kg de matéria seca)
<b>Metais Pesados</b>	Cádmio	20
	Cobre	1 000
	Níquel	300
	Chumbo	750
	Zinco	2 500
	Mercúrio	16
	Crómio	1 000
<b>Compostos Orgânicos</b>	LAS	5 000
	NPE	450
	PAH	6
	PCB	0,8
	PCDD	100
	PCDF	199
<b>Microrganismos</b>	Escherichia coli	< 1 000 células/g de matéria fresca
	Salmonella spp	Ausente em 50 g de material original

**LAS** (alquilo benzenossulfonatos lineares); **NPE** (nonilfenóis e nonilfenóis etoxilados); **PAH** (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos); **PCB** (compostos bifenilos policlorados); **PCDD** (policlorodibenzodioxinas); **PCDF** (Policlorodibenzofuranos).

As lamas são consideradas um potencial fertilizante como corretivo de solos, melhorando as suas propriedades físicas e químicas, completa o solo com nutrientes, melhora a capacidade de retenção da água e a porosidade. No entanto existe riscos com a sua utilização, como a presença de metais pesados e microrganismos que podem provocar o desequilíbrio do ecossistema (Uwimana, Nhapi, Wali, Hoko & Kashaigili, 2010).

Um estudo de Alvarenga, Ferreira, Mourinha, Palma & Varennes, 2018 indica que a aplicação de lamas de ETA juntamente com cal, corrige a acidez do solo e diminui a extração de metais pesados, nomeadamente zinco, permitindo o crescimento das plantas. No entanto a aplicação da lama por si só pode não ser suficiente para desenvolver azoto e fósforo no solo para níveis ótimos de modo a aumentar a atividade microbiana. Por vezes a utilização da lama como fertilizante pode ser insuficiente, exigindo a adição de nutrientes, principalmente de fósforo.

O aterro sanitário é uma unidade física utilizada para deposição de resíduos na superfície terrestre. A deposição em aterro sanitário é considerada apenas em último caso, sendo a última opção. É executada apenas se não for possível qualquer valorização, e quando existe excesso de metais pesados ou outras substâncias tóxicas.

As lamas devem ser estabilizadas antes de serem depositadas em aterro, de modo a evitar riscos de contaminação das águas subterrâneas e produção de odores desagradáveis, exigindo ainda uma correta monitorização do processo.

## 4. DIGESTÃO ANAERÓBIA

### 4.1. Descrição do Processo

A digestão anaeróbia (DA) é um processo biológico que ocorre naturalmente na ausência de oxigênio. Consiste na conversão da matéria orgânica numa mistura gasosa, composta por metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e outros componentes gasosos em quantidades reduzidas, designado por biogás (Mes, Stams, Reith & Zeeman, 2003).

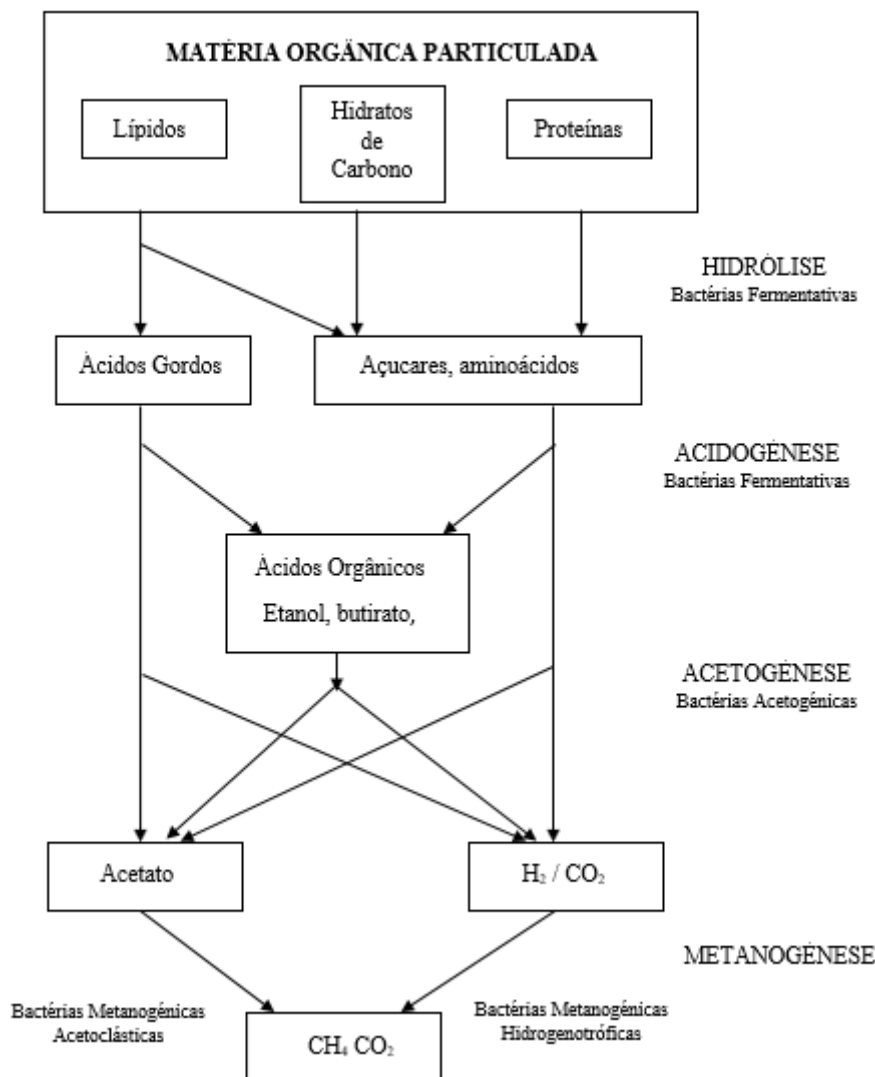
Atualmente, este processo é aplicado para o tratamento de vários tipos de resíduos orgânicos, como resíduos alimentares, resíduos urbanos, águas residuais e lamas provenientes de ETAR, permitindo a valorização energética. Este processo permite obter um resíduo final estabilizado no que diz respeito ao teor em matéria orgânica e com um volume final consideravelmente menor, uma vez que a fração de sólidos voláteis é convertida em biogás (Pham, Kaushik, Parshetti, Mahmood & Balasubramanian, 2015; Zhang, Su, Baeyens & Tan, 2014).

A DA apresenta vantagens e desvantagens quando comparada com processos aeróbios, conforme apresentado na Tabela 9 (Khalid, Arshad, Anjum & Dawson, 2011).

**Tabela 9.** Vantagens e desvantagens da DA

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gás produzido é uma fonte de energia utilizável;</li> <li>• Redução na massa total de lamas através da conversão da matéria orgânica, principalmente em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>;</li> <li>• Normalmente os sólidos digeridos não tem odores desagradáveis;</li> <li>• A lama digerida contém nutrientes, contribui para a fertilidade dos solos quando aplicada;</li> <li>• Alta taxa de destruição de agentes patogénicos, essencialmente na digestão termófila;</li> <li>• Baixos consumos energéticos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Custos de instalação elevados. Necessários grandes tanques com sistemas de alimentação, aquecimento e mistura de lamas;</li> <li>• Elevados tempos de retenção hidráulica, faz com que o processo seja lento;</li> <li>• Processo suscetível a perturbações devido aos microrganismos envolvidos serem sensíveis a pequenas alterações das condições ambientais;</li> <li>• O digerido pode precisar de tratamento adicional para aplicar como fertilizante.</li> </ul>

O processo de DA resulta da ação de diferentes microrganismos, que são capazes de converter matéria orgânica, em quatro etapas metabólicas: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese (Figura 8).



**Figura 8.** Representação esquemática das fases da DA  
(adaptada de Zhang *et al.*, 2014 e Davis, 2010)

O primeiro passo da DA é denominado por hidrólise, onde os compostos orgânicos complexos (lípidos, hidratos de carbono e proteínas) são hidrolisados por ação de enzimas de bactérias facultativas e anaeróbias, formando moléculas mais pequenas, originando compostos mais simples (aminoácidos, monossacarídeos, ácidos gordos). O tempo de decomposição varia entre moléculas, a hidrólise dos hidratos de carbono ocorre em poucas horas, e de proteínas e lípidios em alguns dias (Zhang, Su, Baeyens & Tan, 2014).

No passo seguinte, denominado por acidogénese, também conhecido por fermentação ácida, as bactérias acidogénicas degradam os compostos orgânicos produzidos na hidrólise. A degradação desses compostos resulta na produção de dióxido de carbono, hidrogénio e ácidos orgânicos voláteis (AOV). As bactérias podem ser anaeróbias

obrigatórias ou facultativas que metabolizam o material orgânico por via oxidativa (Monnet, 2003).

Na acetogênese, as bactérias acetogênicas convertem os ácidos orgânicos formados na etapa anterior em ácido acético, hidrogénio e dióxido de carbono. Nesta etapa ocorre a conversão dos produtos gerados na acidogênese em compostos que formam os substratos para a produção de metano (Deublein & Steinhauser, 2008).

No último passo da DA, a metanogênese, ocorre a transformação do ácido acético, hidrogénio e dióxido de carbono em metano, esta atividade é realizada pelas bactérias metanogênicas. A conversão destes compostos é realizada por grupos diferentes de metanogênicas, as acetoclásticas e hidrogenotróficas. Esta fase depende do funcionamento das anteriores, de forma a garantir o fornecimento dos substratos aquedados para o processo (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

As bactérias acetoclásticas são responsáveis pela conversão da molécula de acetato em metano e dióxido de carbono e as hidrogenotróficas utilizam o hidrogénio (H<sub>2</sub>) como dador de eletrões e o CO<sub>2</sub> como aceitador de eletrões também para produzir metano (Zhang, Su, Baeyens & Tan, 2014). A Tabela 10 apresenta as reações da degradação metanogénica com as respetivas energias (Deublein & Steinhauser, 2008; Monnet, 2003).

**Tabela 10.** Reações degradação metanogénica  
(adaptada de Deublein & Steinhauser, 2008)

<b>Tipo de Substrato</b>	<b>Reação química</b>	<b><math>\Delta G_r'</math> (kJ/mol)</b>	<b>Espécies metanogénicas</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135,4	Todas as espécies
	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-131,0	
	$4HCOO^- + H_2O + H^+ \rightarrow CH_4 + 3HCO_3^-$	-130,4	Muitas espécies
<b>Acetato</b>	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-30,9	Algumas espécies
<b>Metilo</b>	$4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + HCO_3^- + H^+ + H_2O$	-314,3	Uma espécie
<b>Metilo</b>	$CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-113,0	-
<b>Etanol</b>	$2CH_3CH_2OH + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2CH_3COOH$	-116,3	-

## 4.2. Parâmetros do Processo

O processo de digestão anaeróbia é sensível a alterações por vezes difíceis de controlar afetando a sua estabilidade. Os principais parâmetros são: temperatura, AOV, azoto amoniacal, pH, alcalinidade, nutrientes, tempo de retenção hidráulico e tempo de retenção de sólidos (Davis, 2010).

- Temperatura

A temperatura é um dos fatores que maior influência tem no processo de DA, podendo ter efeitos significativos na comunidade bacteriana, velocidade de crescimento e produção de biogás.

Uma pequena variação da temperatura pode reduzir significativamente a produção de biogás. Este facto deve-se à maior solubilidade do CO<sub>2</sub> e do H<sub>2</sub> a temperaturas baixas, servindo de substrato para a produção de metano através das bactérias metanogénicas hidrogenotróficas. Outra razão que explica o aumento da percentagem do metano em relação ao CO<sub>2</sub> é a produção de acetato por bactérias acetogénicas, a partir de CO<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub> presentes na fase líquida, esse acetato produzido acaba por dar origem a mais metano (Khalid, Arshad, Anjum & Dawson, 2011).

Podem ser consideradas três gamas de funcionamento do processo de estabilização anaeróbia: psicrófila (entre 15 e 25°C), gama mesófila (entre 25 e 40°C) e gama termófila (entre 45 e 60°C), a gama de temperatura a aplicar depende da composição do substrato e do tipo de digestor, sendo de referir que as duas últimas gamas são as mais aplicadas à escala industrial (Santos, 2010).

As principais diferenças nas gamas de temperatura referem-se ao rendimento na produção de biogás e com o tempo de digestão do substrato (Williams, 2006). Em condições termófilas existe uma maior produção de biogás, mas pode ter como desvantagem um aumento de AOV que tornam o processo mais suscetível a inibidores (Nguyen, 2014).

Geralmente, a digestão anaeróbia é realizada com temperaturas mesófilas, esta preferência refere-se à estabilidade do processo de digestão no reator e requer menores custos (Monnet, 2003).

- Ácidos Orgânicos Voláteis

Os AOV são os principais produtos intermediários produzidos durante a DA, que incluem o ácido acético, propiónico, butírico e valérico, relacionados com o desequilíbrio do processo. Normalmente os AOV produzidos podem ser convertidos em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, no entanto, se possuírem elevada carga orgânica resultam na diminuição do pH e em falha no processo da DA, ocorrendo um desequilíbrio dos microrganismos nas várias fases (Zhang, Su, Baeyens & Tan, 2014).

Entre os AOV, o acético e o propiónico desempenham um papel fundamental na produção de biogás e as suas concentrações podem ser utilizadas como indicador de desempenho do processo. De modo a evitar falhas, é importante o controlo dos AOV, especialmente do ácido butírico que estabiliza todo o sistema (Nguyen, 2014; Zhang, Su, Baeyens & Tan, 2014).

- Azoto Amoniacal

A concentração amoniacal existe na DA sob duas formas, iónica (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e livre (NH<sub>3</sub>), sendo que a sua presença é altamente influenciada pelo pH do meio. São responsáveis pela inibição da DA e resultam da degradação biológica da fração do substrato que possui azoto na sua constituição.

O azoto amoniacal é um nutriente fundamental para os microrganismos anaeróbios, por exemplo uma concentração de amónia de aproximadamente 200 mg/L beneficia a digestão anaeróbia, mas a partir de determinada concentração inibe a etapa da metanogénese (Liu & Sung, 2002). Geralmente, nos meios anaeróbios existe um equilíbrio entre o ião amónio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), a amónia (NH<sub>3</sub>(aq)) livre em solução, o amoníaco (NH<sub>3</sub>(g)), o ião hidrogénio (H<sup>+</sup>) e o ião hidroxilo (OH<sup>-</sup>) (Santos, 2010), verificando-se que a relação entre a concentração do ião amónio e a amónia depende do pH (Liu & Sung, 2002). Assim o limiar de inibição depende essencialmente do pH, da solubilidade e da temperatura.

- pH e Alcalinidade

O pH é um parâmetro importante, deve ser controlado, uma vez que tem efeitos na atividade enzimática dos diversos grupos de microrganismos. As bactérias metanogénicas

só têm atividade significativa quando o pH próximo do neutro (6,3 a 7,8), sendo que a produção de uma grande quantidade de AOV na acidogénese pode provocar uma descida do pH, que pode levar à destruição da população metanogénica se o valor baixar dos 6,3.

O valor do pH é influenciado pela concentração de CO<sub>2</sub>, de AOV e azoto amoniacal, podendo o mesmo, influenciar o desenvolvimento das populações microbianas, afetar a dissociação de compostos importantes para o processo de estabilização anaeróbia, como ácidos voláteis e sulfureto de hidrogénio (H<sub>2</sub>S). O pH deve ser ajustado de acordo com as bactérias envolvidas, na fase metanogénese é neutro, mas na fase de hidrólise e acidogénese tem valores entre 5,5 e 6,3 (Nguyen, 2014).

A diminuição do pH reflete a acumulação de AOV nos digestores, promovendo a instabilidade do processo, inibindo a atividade metanogénica. No entanto, a alcalinidade, que confere a capacidade de resistência a variações no pH permite a neutralização destes ácidos e mantém o pH do processo constante, contribuindo para a sua estabilidade (Deublein & Steinhäuser, 2008).

Por exemplo, Keucken, Habagil, Batstone, Jeppsson & Arnell, 2018, refere valores de alcalinidade entre 2 990 e 3 420 mg CaCO<sub>3</sub>/L em reatores anaeróbios contínuos e Raposo *et al.*, (2011) menciona que substratos adequados para DA devem ter valores de 2 500 a 5 000 mg CaCO<sub>3</sub>/L. Raposo *et al.*, (2008) menciona o decréscimo da alcalinidade durante ensaios de PMB, devido a remoção da capacidade tampão do sistema como consequência da produção de AOV, até valor de 109 mg CaCO<sub>3</sub>/L.

- Nutrientes

O desequilíbrio de nutrientes é um fator de limitação na DA, a adequada presença de nutrientes no digestor é extremamente importante para o desenvolvimento e atividade das populações microbianas e metabolismo do processo. Os nutrientes necessários em maior quantidade para o processo de degradação anaeróbia são o carbono, o azoto e o enxofre, contribuindo para uma produção ótima de biogás, sendo necessário manter a disponibilidade dos substratos sempre a níveis ideais.

Substratos com baixa razão C/N levam a um aumento da produção de azoto amoniacal que também reduz a atividade dos microrganismos, nomeadamente dos metanogénicos provocando inibição da produção de metano. Com elevada razão C/N (baixa concentração

de N), ocorre uma diminuição do rendimento metabólico no processo (Deublein & Steinhauser, 2008).

O melhoramento desta razão consiste na codigestão dos substratos, ou seja pela digestão de uma mistura de substratos com razão C/N contrárias (uma baixo e uma alta), como por exemplo a mistura de resíduos urbanos com águas residuais (Khalid, Arshad, Anjum & Dawson, 2011).

▪ Tempo de Retenção Hidráulico e Tempo de Retenção de Sólidos

No processo de DA deve-se ter em conta o tempo de retenção hidráulico (TRH) e tempo de retenção de sólidos (TRS). O TRH é o tempo médio que as lamas permanecem dentro do digestor e o TRS é o tempo médio que a biomassa (sólidos) constituintes das lamas se mantêm dentro do digestor (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

O TRH pode ser determinado através do volume do reator pelo caudal afluente ao mesmo, como apresenta a Expressão 1 (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

$$t_{RH} = \frac{V}{Q} \quad (1)$$

Onde:

$t_{RH}$ : Tempo de retenção hidráulico (d);

V: Volume do reator ( $m^3$ );

Q: Caudal afluente ( $m^3/d$ ).

O TRS pode ser determinado através da biomassa dentro do digestor pela quantidade removida diariamente, segundo a Expressão 2 (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

$$t_{RS} = \frac{X \times V}{Q_E \times X_E} \quad (2)$$

Onde:

$t_{RS}$ : Tempo de retenção de sólidos (d);

X: Concentração da biomassa dentro do reator ( $g\ SV/ m^3$ );

V: Volume do reator ( $m^3$ );

$Q_E$ : Caudal de lamas digeridas ( $m^3/d$ );

$X_E$ : Concentração de biomassa no efluente ( $g\ SV/ m^3$ ).

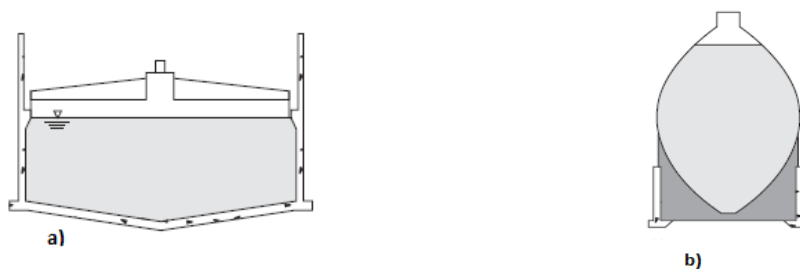
As etapas subsequentes no processo da DA podem estar diretamente relacionadas com o valor de TRS, sendo diretamente proporcional à extensão das reações que ocorrem durante o mesmo. Pode variar com outros parâmetros de processo, como a temperatura e composição dos substratos. O TRS em digestores mesófilos varia entre 15 e 30 dias e para digestores termófilos entre 12 e 14 dias. O TRS e TRH são os mesmos para um digestor anaeróbio de mistura completa, uma vez que não existe retenção de biomassa (Monnet, 2003; Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

### 4.3. Classificação Digestores Anaeróbios

Os digestores anaeróbios podem ser classificados principalmente consoante a forma do tanque, teor de sólidos, número de estágios e tipo de alimentação.

- Tanque

O reator anaeróbio pode ter a forma cilíndrica de fundo inclinado (Figura 9 a) ou forma oval (Figura 9 b). As principais diferenças de ambas as formas são apresentadas na Tabela 11. Os reatores cilíndricos possuem diâmetros entre 6 e 40 m, a sua profundidade pode ir até aos 14 m e o nível do líquido deve ser superior a 7,5 m nas paredes laterais, devido à agitação (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).



**Figura 9.** Reatores: a) forma cilíndrica e b) forma oval

(adaptada de Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014)

**Tabela 11.** Comparação de reatores anaeróbios na forma cilíndrica e forma oval  
(adaptada de Davis, 2010)

Cilíndrico	Oval
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Grande volume de armazenamento de gás;</li> <li>▪ Baixa eficiência de mistura;</li> <li>▪ Construção convencional;</li> <li>▪ Menor custo unitário.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Pouco volume de armazenamento e gás;</li> <li>▪ Alta eficiência de mistura;</li> <li>▪ Maior custo unitário.</li> </ul>

- Teor de sólidos

Quanto ao teor de sólidos no conteúdo dos digestores podem ser divididos em três grupos, digestão por via húmida, seca e semi-seca. Quanto à digestão húmida realiza-se com substratos com uma concentração máxima de 16% ST, a digestão seca varia entre 20% < ST < 40 % e a semi-seca 16 < ST < 22 % (Vögeli, Lohri, Gallardo, Diener & Zurbrugg, 2014; Gunaseelan, 1997).

A digestão seca é considerada a mais vantajosa, uma vez que requer digestores com menor volume, menores custos de energia caso o aquecimento se demostre necessário e o produto final pode ser mais facilmente empregue como fertilizante, comparativamente ao obtido pela digestão húmida (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014).

- Número de estágios e Alimentação

Os digestores podem ser classificados quanto ao número de estágios, podendo ter um estágio, dois estágios ou múltiplos estágios, quanto á alimentação pode ser contínua e descontínua.

O número de estágios corresponde ao número de reatores utilizados. Referente à alimentação contínua opera em regime estacionário, ou seja, o caudal de entrada e saída devem ser iguais, de modo a manter o volume de lamas constante nos digestores. Em alimentação descontínua, a alimentação e remoção da suspensão ocorre em determinados intervalos de tempo.

O processo de DA pode ainda ser considerada de alta carga e sistema de dois estágios. A alta carga consiste em um estágio, ocorre num único digestor. Estes digestores são

aquecidos por permutadores externos e contém sistema de mistura auxiliar e alimentação uniforme. Estes elementos criam um ambiente uniforme, podendo o volume do reator ser reduzido e a estabilidade e eficiência do processo melhorada. No entanto em alta carga pode ainda ser com sedimentação, recirculação da biomassa e de duas fases (Appels, Baeyens, Degrève & Dewil, 2008).

O sistema de dois estágios consiste num digestor de alta carga acoplado a um segundo digestor, chamada de digestor secundário utilizado para armazenar os sólidos digeridos e decantar o sobrenadante, não é aquecido e não tem mistura (Appels, Baeyens, Degrève & Dewil, 2008).

#### **4.4. Codigestão Anaeróbia**

A codigestão anaeróbia é um método de tratamento que utiliza dois ou mais substratos, que são misturados e digeridos anaerobiamente. Tem como objetivo manter os valores nutricionais necessários para o desenvolvimento microbiano e o correto funcionamento do processo digestivo, melhorando os rendimentos dos digestores anaeróbios.

A codigestão anaeróbia apresenta vários benefícios, como: diluição dos compostos tóxicos, aumenta a carga de materiais orgânicos biodegradáveis, melhora os níveis de nutrientes, efeitos sinérgicos dos microrganismos, maiores rendimentos de metano, aumenta a taxa de digestão e diluição de compostos inibitórios (ex: AOV) (Khalid, Arshad, Anjum & Dawson, 2011; Mata-Alvarez, Macé & Llabrés, 2000).

Com o objetivo de melhorar a qualidade e quantidade de biogás devem ser consideradas várias abordagens possíveis. Existem diversos estudos da sua aplicabilidade com lamas de ETAR e com variados compostos orgânicos, como resíduos domésticos, herbáceas, glicerol, entre outros.

A qualidade e composição do biogás depende da origem e composição do substrato, como hidratos de carbono, proteínas e lípidos, de acordo com as características das lamas. Os lípidos são considerados um substrato muito promissor quanto à produção de metano (1014 mL CH<sub>4</sub> / g SV), mas requerem mais tempo para a biodegradação completa. Enquanto que as proteínas e hidratos de carbono mostram uma taxa de conversão mais

rápida, mas níveis mais baixos de metano (496 mL CH<sub>4</sub> / g SV e 415 mL CH<sub>4</sub> / g SV) (Nguyen, 2014).

#### 4.5. Ensaios de Potencial Metanogénico Bioquímico

O ensaio de Potencial Metanogénico Bioquímico (PMB) é uma metodologia utilizada para determinar a produção máxima de metano de um determinado substrato orgânico, durante a decomposição anaeróbia. Esta metodologia pode ser utilizada como indicador relevante de previsão da biodegradabilidade de substratos, registando o metano produzido quando um determinado substrato é misturado com um inóculo anaeróbio (Raposo *et al.*, 2011).

A produção de metano formado a partir de cada componente orgânica, no conjunto de sólidos voláteis (SV) varia consideravelmente, podendo os ensaios PMB determinar os tipos de substratos com maior potencial para implementar na DA (Rodrigues, Rodrigues, Klepacz-Smolka, Martins & Quina, 2019).

Existe diversos estudos sobre este assunto, onde utilizam uma grande variedade de substratos, sendo considerado um ensaio útil de baixo custo. No entanto, apesar da sua utilidade, não existe um protocolo padrão a seguir, o que leva ao uso de protocolos de ensaio bastantes diferentes.

O arranque do ensaio é uma das etapas mais importantes no processo da DA, de modo a que seja eficiente é necessário um equilíbrio dos diversos microrganismos intervenientes. O equilíbrio do processo pode ser controlado pela mistura do substrato e inóculo de acordo com as suas características.

Os ensaios PMB podem ser influenciados por vários fatores a ter em conta (Raposo *et al.*, 2011; Holliger *et al.*, 2016):

- **Inóculo**

O inóculo deve ser “fresco” retirado de um digestor anaeróbio ativo que esteja a digerir matéria orgânica complexa em estado estacionário no momento da amostragem. O que

proporciona uma comunidade microbiana altamente diversificada (Angelidaki *et al.*, 2009).

A fonte de inóculo e a sua adaptação aos substratos é um fator importante para avaliar a produção de metano. Algumas das fontes de inóculos mais utilizadas em ensaios PMB, são lamas digeridas de ETAR, resíduos alimentares e/ou fração orgânica de resíduos urbanos (Ohemeng-Ntiamoah & Datta, 2019).

Alguns parâmetros operacionais são considerados como indicativos de avaliação para um inóculo de boa qualidade, (Holliger *et al.*, 2016; Filer, Ding & Chang, 2019):

- ✓ Origem: Digestor ativo para tratamento de lamas de ETAR
- ✓ pH: >6,8 e <8,5
- ✓ AOV: <1,0 g CH<sub>3</sub>COOH /L
- ✓ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: <2,5 g/L
- ✓ Alcalinidade: >1,5 g CaCO<sub>3</sub> /L
- ✓ Concentração: 15 a 20 g SV /L
- ✓ Armazenamento: 1 a 5 dias

▪ **Substrato**

Devido à utilização de uma diversidade de substratos aceitáveis e as suas origens, existem poucos requisitos quando às suas propriedades químicas e físicas. Os substratos a serem testados devem ser tão representativos quanto possível do substrato a ser digerido à escala real (Filer, Ding & Chang, 2019).

Recomenda-se que os substratos tenham as seguintes condições para ensaios PMB (Wang *et al.*, 2015; Holliger *et al.*, 2016):

- ✓ Tamanho partículas: < 10 mm
- ✓ Concentração: 10 g SV/L
- ✓ Parâmetros de caracterização: ST, SV, CQO, AOV e pH

▪ **Análise do Inóculo e Substrato**

Para a correta caracterização dos inóculos e substratos é fundamental a determinação de ST, SV, SF, CQO, pH, alcalinidade e AOV, pois podem ser usados para estimar possíveis inibições dos ensaios (Wang *et al.*, 2015).

Recomenda-se que as concentrações de substratos sejam de 10 g SV/ L e o inóculo entre 1,5 e 2% de SV de modo a atingir a porção substrato/inóculo de 2 (Filer, Ding & Chang, 2019).

- **Reatores**

Os reatores a serem utilizados devem ter um volume que seja adaptado à homogeneidade do substrato e ao volume esperado da produção de biogás. O volume dos reatores pode variar entre 100 e 2 000 mL, no entanto é recomendado um volume de trabalho de 400 a 500 mL, o que significa que os reatores devem ter um volume total de 500 e 1 000 mL para a medição volumétrica e manométrica (Holliger *et al.*, 2016).

Geralmente, os ensaios PMB são realizados em triplicado e com reatores de capacidade variável, nomeadamente 100 mL (Prabhu & Mutnuri, 2016), 125 mL (Anuar, Man, Idrus & Daud, 2018), 160 e 240 mL (Silva, Astals, Peces, Campos & Guerrero, 2018), 350 mL (Ebrahimi-Nik, Heidari, Azghandi, Mohammadi & Younesi, 2018), 500 mL (Wang, Qin, Cao, Han & Ren, 2017), 540 mL (Sun *et al.*, 2019), 1 000 mL (Triolo, Pedersen, Qu & Sommer, 2012).

Reatores com volumes menores (125-500 mL) normalmente são usados para substratos homogêneos, enquanto que volumes (500 a 2 000 mL) são mais apropriados para substratos heterogêneos. Reatores com volumes menores podem não corresponder aos resultados reais, devido ao consorcio microbiano menor e redução dos AOV, em comparação com reatores à escala real (Filer, Ding & Chang, 2019).

- **Razão Inóculo e Substrato**

A concentração inicial de substrato pode afetar a produção e composição do biogás, uma alta concentração pode impedir a mistura adequada e intervir em diversos fatores como a diminuição do pH que resulta na redução da produção de biogás.

Recomenda-se uma concentração total de SV de 20 a 60 g SV /L, esta quantidade deve ser igual para todos os reatores. A porção do inóculo deve ser maior que a do substrato para minimizar problemas de acidificação ou inibição, a razão I/S baseada em SV deve estar entre dois e quatro (Holliger *et al.*, 2016).

Vários estudos efetuaram ensaios PMB com uma razão inóculo/substrato de 2:1 com base nos SV, como (Ebrahimi-Nik, Heidari, Azghandi, Mohammadi & Younesi, 2018; Keucken, Habagil, Batstone, Jeppsson & Arnell, 2018; Rodrigues, Rodrigues, Klepacz-Smolka, Martins & Quina, 2019).

#### ▪ **Condições de Incubação**

Os ensaios podem ser realizados sob condições mesófilas ou termófilas (entre 37° C e 55° C), sendo preferível a temperatura do digestor onde o inóculo foi retirado. Os reatores devem ser incubados num ambiente com temperatura controlada, com variações máximas de  $\pm 2^\circ$  C, em incubadora ou banho termostaticado. É importante evitar o arrefecimento durante a medição de gás. Quanto ao tempo de incubação, pode variar de 30 a mais de 100 dias, depende da produção diária de metano (Holliger *et al.*, 2016).

A agitação dos reatores influencia a distribuição dos microrganismos, nutrientes, substrato, liberta as bolhas de gás presentes no conteúdo dos reatores e previne a sedimentação. Pode ser efetuada em banho termostaticado, agitação manual uma vez por dia ou automática através de agitadores unidirecionais ou bidirecionais (Filer, Ding & Chang, 2019).

#### • **Medição do Biogás**

A produção de biogás pode ser caracterizada através de métodos volumétricos, manométricos ou por cromatografia gasosa.

O método volumétrico consiste na medição de biogás com uma seringa de vidro inserida diretamente no septo e com sobrepessão no interior do reator empurra o pistão até que haja um equilíbrio, este volume é lido na seringa, sendo posteriormente desperdiçado este gás. O método manométrico baseia-se na medição da pressão exercida sobre um sensor acoplado ao reator. Por cromatografia gasosa é utilizada uma seringa com válvula *on-off* inserida diretamente no septo, retirando uma pequena quantidade de gás para injeção no

cromatografo gasoso para posterior análise (Filer, Ding & Chang, 2019; Holliger *et al.*, 2016).

Em estudos laboratoriais, com a participação de 19 laboratórios, o método volumétrico foi o mais utilizado (63%), seguido do método manométrico (26,3%) e por cromatografia gasosa (10,5%) (Raposo *et al.*, 2011).

A cromatografia gasosa é utilizada pela sua alta resolução e sensibilidade nos resultados, traduzindo o teor de metano e dióxido de carbono presente numa amostra de biogás (Filer, Ding & Chang, 2019).

Independentemente da técnica usada é necessário corrigir os valores medidos para condições padrão de pressão e temperatura (PTN) ( $P = 1 \text{ atm}$  e  $T = 0^\circ\text{C}$ ) para auxiliar na comparação dos resultados do PMB.

Na validação dos resultados do ensaio PMB devem ser tidos em conta os seguintes elementos:

- Os ensaios devem ser realizados em triplicado;
- Realizar ensaios em branco (inóculo) e de controlo com glucose (substrato);
- O ensaio só deve ser terminado quando a produção diária de metano durante três dias consecutivos for  $< 1\%$  do volume acumulado de metano;
- A produção específica de metano é expressa como volume de metano seco sob condições padrão, por massa de SV ( $\text{N mL CH}_4 / \text{g SV}$ ).

Os ensaios PMB são implementados em diferentes estudos para avaliar a produção de metano e biodegradabilidade dos substratos geralmente digeridos em inóculos provenientes de águas residuais, agroindústrias, resíduos alimentares, lamas de ETAR, estrume, entre outros. Existe uma vasta gama de resultados para lamas de ETAR, com fatores experimentais idênticos, mas os diferentes processos de tratamento nas infraestruturas originam lamas com características distintas, o que pode apresentar resultados diferentes (Ohemeng-Ntiamoah & Datta, 2019).

Testar a atividade dos inóculos é essencial de modo a avaliar o consorcio microbiano e para isso são utilizados outros substratos como a glucose ou acetato, por forma estimar a

produção máxima de biogás. A glucose normalmente é utilizada como substrato padrão, pela sua composição, propriedades e acessibilidade.

A Tabela 12 reúne alguns fatores de ensaios de PMB efetuados, como o tipo de substrato utilizado e a origem do inóculo, o volume do reator e a temperatura de incubação. O inóculo mais utilizado são lamas de ETAR. O volume do reator varia, de acordo com o volume de trabalho e volume efetivo. A temperatura de incubação geralmente é mesófila.

**Tabela 12.** Condições operacionais de ensaios PMB

<b>Substratos</b>	<b>Inóculo</b>	<b>Água Destilada</b>	<b>Volume do Reator (mL)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Referência</b>
<b>Digestor Anaeróbio</b>	Lamas Industrial	Sim	-	35	(Raposo <i>et al.</i> , 2008)
<b>Lamas de ETAR</b>	Lamas de ETAR	Sim	500	35	(Wang, Qin, Cao, Han & Ren, 2017)
<b>Resíduos alimentares</b>	Lamas de ETA	Sim	350	-	(Ebrahimi-Nik, Heidari, Azghandi, Mohammadi & Younesi, 2018)
<b>Lamas Ativada+ Resíduos</b>	Lamas de ETAR	-	500	-	(Amha, Sinha, Lagman, Gregori & Smith, 2017)
<b>Gelatina, feijão, amido</b>	Lamas de ETAR	-	100 - 500	35	(Rodríguez <i>et al.</i> , 2011)
<b>Resíduos Alimentares+ Lama de ETAR</b>	Lamas de ETAR	-	200	37	(Elbeshbishy, Nakhla & Hafez, 2012)
<b>Algas</b>	Esterco de Bovino + Resíduos	Sim	547	54	(Sun <i>et al.</i> , 2019)

Produções específicas máxima de metano obtidas em ensaios de PMB com lamas, em condições mesófilas, são apresentadas na Tabela 13.

**Tabela 13.** Produção específica de metano em ensaios de PMB

<b>Substratos</b>	<b>CA (g)</b>	<b>Volume reator (mL)</b>	<b>Tempo de Incubação (d)</b>	<b>Produção espec. máxima (N mL CH<sub>4</sub> / g SV)</b>	<b>Referência</b>
<b>Lamas ETAR</b>	1	500	28	96	Wang <i>et al.</i> , 2017
<b>Lamas ETAR</b>	-	250	16-46	121–138	Liao <i>et al.</i> , 2014
<b>Lamas Espessadas ETAR</b>	-	400	22	76	Lim & Fox, 2013
<b>Lamas ETA calcinadas + Resíduos Alimentares</b>	-	350	30	450-555	Ebrahimi-Nik <i>et al.</i> , 2018

Como se pode observar na Tabela 13 a produção específica de metano varia significativamente (76 a 555 N mL CH<sub>4</sub> / g SV) consoante os substratos utilizados e as condições de digestão anaeróbia, nomeadamente volume de reator e adição de CA.

#### **4.6. Produção de Biogás**

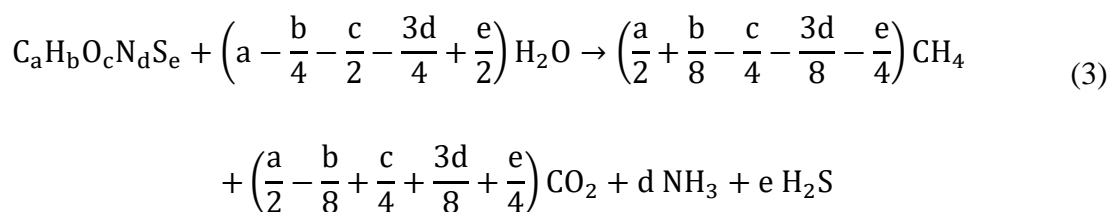
O biogás é uma mistura gasosa, produzida através do processo de digestão anaeróbia, com determinadas características podendo ser utilizado como combustível para produção de energia e/ou calor. A composição do biogás depende da fonte de produção, do substrato utilizado (Tabela 14) e carga de matéria orgânica (Biogas renewable energy, 2009).

**Tabela 14.** Composição do biogás em função do substrato  
(adaptada de Biogas Renewable Energy, 2009)

Componentes	Substratos		
	Resíduos Urbanos	Lamas de ETAR	Resíduos Agrícolas
CH <sub>4</sub> (% vol)	50-60	60-75	60-75
CO <sub>2</sub> (% vol)	34-38	19-33	19-33
N <sub>2</sub> (% vol)	0-5	0-1	0-1
O <sub>2</sub> (% vol)	1-0	< 0,5	< 0,5
H <sub>2</sub> O (% vol)	6 (a 40 ° C)	6 (a 40 ° C)	6 (a 40 ° C)
Total (% vol)	100	100	100
H <sub>2</sub> S (mg/m <sup>3</sup> )	100 - 900	1000 - 4000	3000 – 10 000

A energia produzida a partir do biogás depende do teor de metano e das suas propriedades e composição variam consoante o tipo de substrato utilizado, sistema de digestão, tempo de retenção e dos vários parâmetros operacionais da DA (Weiland, 2009).

A produção de biogás pode ser estimada por várias metodologias, nomeadamente através da composição elementar dos substratos (C, H, O, N e S) através da Expressão 3 ou com base na quantidade de SV dos substratos, por exemplo 0,75 a 1,2 m<sup>3</sup> de biogás / kg SV (Tabela 15) (Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014; Pires, 2015; Rodrigues, Rodrigues, Klepacz-Smolka, Martins & Quina, 2019).



**Tabela 15.** Produção de biogás de acordo com o substrato  
(adaptada de Weiland, 2009)

Substrato	Produção de biogás (m <sup>3</sup> /kg ST)	Tempo de retenção (d)
Lamas de depuração (domésticas)	0,20 – 0,75	17
Lamas de esgoto (industriais)	0,30	20
Lamas de flotação	0,7 – 1,2	12

A aplicabilidade do biogás é determinada pelo seu poder calorífico que corresponde à energia libertada sob a forma de calor, permitindo determinar a medida exata do conteúdo de energia útil do combustível. A Tabela 16 apresenta o poder calorífico inferior (PCI) do metano e como componente combustível predominante, determina o teor de energia do biogás.

Para teores de 55-65% de metano estima-se cerca de 5,5 kWh/m<sup>3</sup> biogás e massa volúmica de 1,2 kg/m<sup>3</sup> (Deublein & Steinhauser, 2008) e com cerca de 70% de metano pode originar uma produção energética de 6,5 kWh/m<sup>3</sup> (Monte, 2010).

**Tabela 16.** Poder calorífico inferior do biogás

Conteúdo de CH <sub>4</sub> (%)	Poder calorífico (kJ / m <sup>3</sup> )	Referências
40 - 80	13 720 – 27 440	(Hosseini & Wahid, 2013)
65	22 400	(Tchobanoglous, Burton & Stensel, 2014)
-	39 800	(Bioenergia 2004 citado por Pereira, 2013)
-	35 880	(Lastella, <i>et al.</i> , 2002)

Geralmente, o biogás contém vapor de água sendo necessário a sua remoção para que seja possível cumprir as exigências mínimas dos equipamentos de valorização do biogás. Outro dos componentes que deve ser removido é o sulfureto de hidrogénio (H<sub>2</sub>S). Também é possível a remoção do dióxido de carbono para aumentar o conteúdo em metano (Deublein & Steinhauser, 2008).

Geralmente, o biogás produzido é armazenado em gasómetros, esféricos de dupla membrana (Figura 10), que impedem o contacto do biogás com outros gases exteriores, radiações UV e oscilações na temperatura e pressão. Estes equipamentos permitem estabilizar a pressão do biogás (cerca de 20 mbar). O biogás armazenado pode seguir para unidades de cogeração ou caldeiras. Sempre que existir excesso de biogás ou o mesmo não tiver composição adequada é eliminado por queima através de tocha (Figura 11), sem valorização energética.



**Figura 10.** Gasómetro



**Figura 11.** Tocha

Das diversas aplicações do biogás, destacam-se a energia térmica, energia elétrica e combustível para veículos. A energia obtida através do biogás pode cobrir até 75% ou superior do custo operacional total da ETAR (Raheem *et al.*, 2018).

#### **4.7. Digestão Anaeróbia com Aplicação de Material Condutor de Carbono – Carvão Ativado**

Os materiais condutores de carbono, como o CA, podem ser adicionados para melhorar o processo de DA. O CA é um material de carbono, com elevado grau de porosidade e propriedades adsorptivas, utilizado como aditivo, possui várias vantagens, incluindo o baixo custo, fácil acessibilidade e controlo.

Alguns estudos realizados com a adição de carvão ativado em pó (CAP) ou carvão ativado granulado (CAG) no processo da DA, resultou de um aumento na produção de biogás, uma digestão rápida, tempos de retenção curtos e maior estabilidade no processo (Spencer, Shuckrow, Ferguson, 1976).

Vários fatores são considerados e analisados para melhor perceber as implicações da utilização do CA no processo de DA. Foi demonstrado que o CA é aceitador de eletrões e controla o pH durante o processo de DA, podendo promover uma transferência direta

de elétrons entre várias espécies de bactérias, resultando do crescimento de microrganismos melhorando a atividade biológica das lamas (Zhang, Zhang, Loh, Dai & Tong, 2017).

Existem três mecanismos de transferência direta de elétrons entre espécies (Direct Interspecies Electron Transport - DIET), por via de nanofios condutores, proteínas ou materiais condutores, ambos influenciam na produção de metano. Os materiais condutores estimulam a DIET para a produção de metano, no entanto um estudo efetuado por (Park, 2018), concluiu que a transferência de elétrons não se deu pelos mecanismos, mas sim pela presença de CA, demonstrando que a DIET com a adição de CA é mais eficaz na produção de metano.

Segundo Zhang *et al.*, (2017) a adição de CA diminuiu a biodiversidade no reator e são geradas outras espécies bacterianas específicas. Algumas das espécies dominantes foram *Leptolinea*, *Methanosaeta* e *Lactobacillus*. O CA é considerado o principal fator ambiental que influencia a comunidade microbiana, como as bactérias sintróficas (também conhecidas por produtoras obrigatórias de hidrogénio) e bactérias metanogénicas que participam na transferência direta de elétrons entre espécies para reduzir o CO<sub>2</sub> e produzir CH<sub>4</sub>, no entanto as bactérias precisam de um período de cultivo sendo recomendado manter o CA no digestor (Xu, Han, Zhang, He & Liu, 2018).

De acordo com Zhang *et al.*, (2018) que compilou realizações recentes no aumento da produção de metano no processo da DA, com materiais à base de carbono, como o CA, verificou-se que existe um aumento na produção específica de metano e a transferência de elétrons foi mais eficaz com a presença de CA (Tabela 17).

No entanto, estes ensaios dependem igualmente do tipo de inóculo e substrato. Os substratos utilizados, ácidos gordos (acetato) e álcoois (etanol) estimulam também a DIET, enquanto que substratos de lamas de ETAR são necessárias condições operacionais otimizadas. O tipo de substrato afeta a DIET causando interferências na produção de metano (Park, 2018).

**Tabela 17.** Ensaios de PMB com carvão ativado

(adaptada de Zhang *et al.*, 2018)

<b>Inóculo</b>	<b>CA (g/L)</b>	<b>Substrato</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Duração (d)</b>	<b>Taxa de produção de CH<sub>4</sub> (%)</b>
Lamas anaeróbias	1,0	Acetato	35	20	78 <sup>a</sup> 80 <sup>b</sup>
Lamas ativadas	20	Etanol	35	12	12,8 <sup>a</sup> 13,7 <sup>b</sup>
Lamas anaeróbias	40	Águas Residuais	37	4	59,0 <sup>b</sup>
Lamas anaeróbias	27	Lamas ETAR	37	24	13,1 <sup>a</sup>
Lamas anaeróbias	5	Lamas ETAR	37	20	17,4 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> produção de metano

<sup>b</sup> taxa de produção de metano



## **5. CASO DE ESTUDO**

### **5.1. Nota Introdutória**

Para realização dos ensaios de PMB do presente trabalho foram utilizadas lamas espessadas provenientes da ETA de Santa Águeda, lamas mistas espessadas da ETAR de Castelo Branco e lamas digeridas por via anaeróbia das ETAR de Castelo Branco e de Beirolas.

### **5.2. Estação de Tratamento de Água de Santa Águeda**

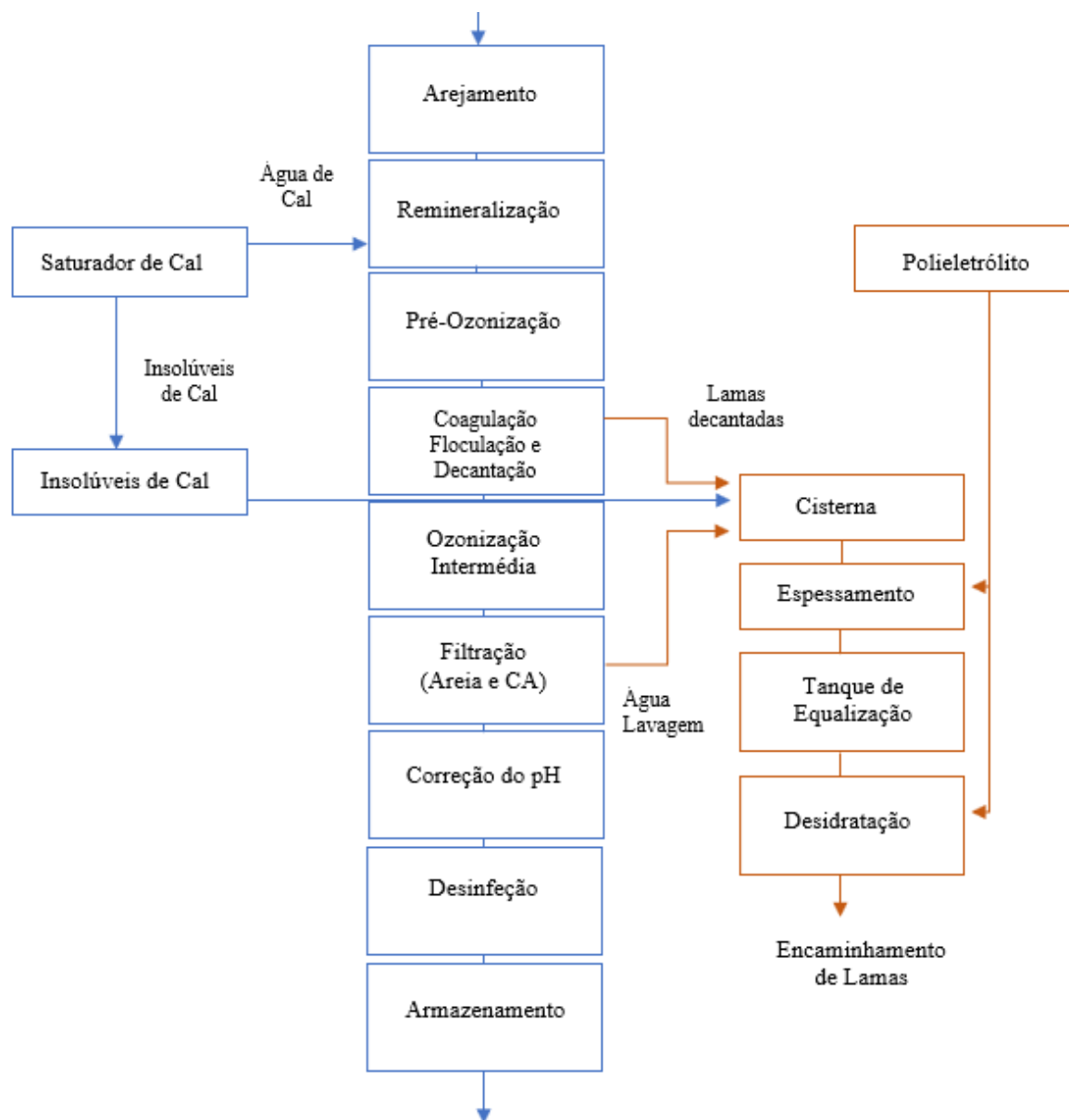
A ETA de Santa Águeda capta água da albufeira de Santa Águeda, localizada no rio Ocreza, um afluente do rio Tejo, foi construída em 1989 para abastecimento público de água do município de Castelo Branco. Esta ETA foi dimensionada para tratar um caudal de 800 m<sup>3</sup>/h, no entanto sofreu alterações de melhoramento de modo a fazer face ao crescimento da população. Atualmente trata um caudal de 3 000 m<sup>3</sup>/h de água, com a seguinte fileira de tratamento (Figura 12) (Degremont, s.d.):

#### Linha Líquida

- Arejamento (sistema de oxidação do ferro e manganês);
- Remineralização com CO<sub>2</sub> e cal;
- Pré-ozonização;
- Coagulação e floculação;
- Decantação;
- Ozonização intermédia;
- Filtração (filtros de areia e carvão ativado);
- Correção do pH;
- Desinfecção com cloro.

#### Linha Sólida

- Armazenamento da água de lavagem dos filtros e purga dos decantadores;
- Espessamento gravítico lamelar;
- Tanque de equalização de lamas;
- Desidratação com centrífugas.



**Figura 12.** Esquema de tratamento da ETA de Santa Águeda (adaptada Silva, 2017)

### 5.3. Estação de Tratamento de Água Residual de Castelo Branco

A ETAR de Castelo Branco (Figura 13) entrou em operação em 2013 capaz de servir uma população de 95 565 habitantes equivalentes e um caudal médio diário de 21 082 m<sup>3</sup>/d. O efluente tratado é reutilizado como água de serviço na própria ETAR e descarregado no Ribeiro da Torre (Afaplan, 2019).



**Figura 13.** ETAR de Castelo Branco – vista aérea  
(Afaplan, 2019)

A fileira de tratamento da ETAR de Castelo Branco é constituída por:

#### Linha Líquida

- Gradagem e Tamisação;
- Desarenação;
- Desengorduramento;
- Decantação primária;
- Valas de oxidação;
- Decantação secundária;
- Microfiltração;
- Desinfeção UV.

#### Linha Sólida

- Espessamento de lamas primárias (com injeção de polímero líquido);
- Espessamento de lamas secundárias;
- Digestão anaeróbia;
- Desidratação.

#### Linha Gasosa

- Desodorização para tratamento de odores;
- Grupo de cogeração para produção de energia a partir do biogás;

- Caldeira para aquecimento das lamas para DA;
- Permutadores de calor para aquecimento das lamas;
- Tocha para a queima/combustão do biogás.

De acordo com a informação obtida pela AdVT (2019) foi elaborado um esquema da fileira de tratamento da ETAR (Figura 14).

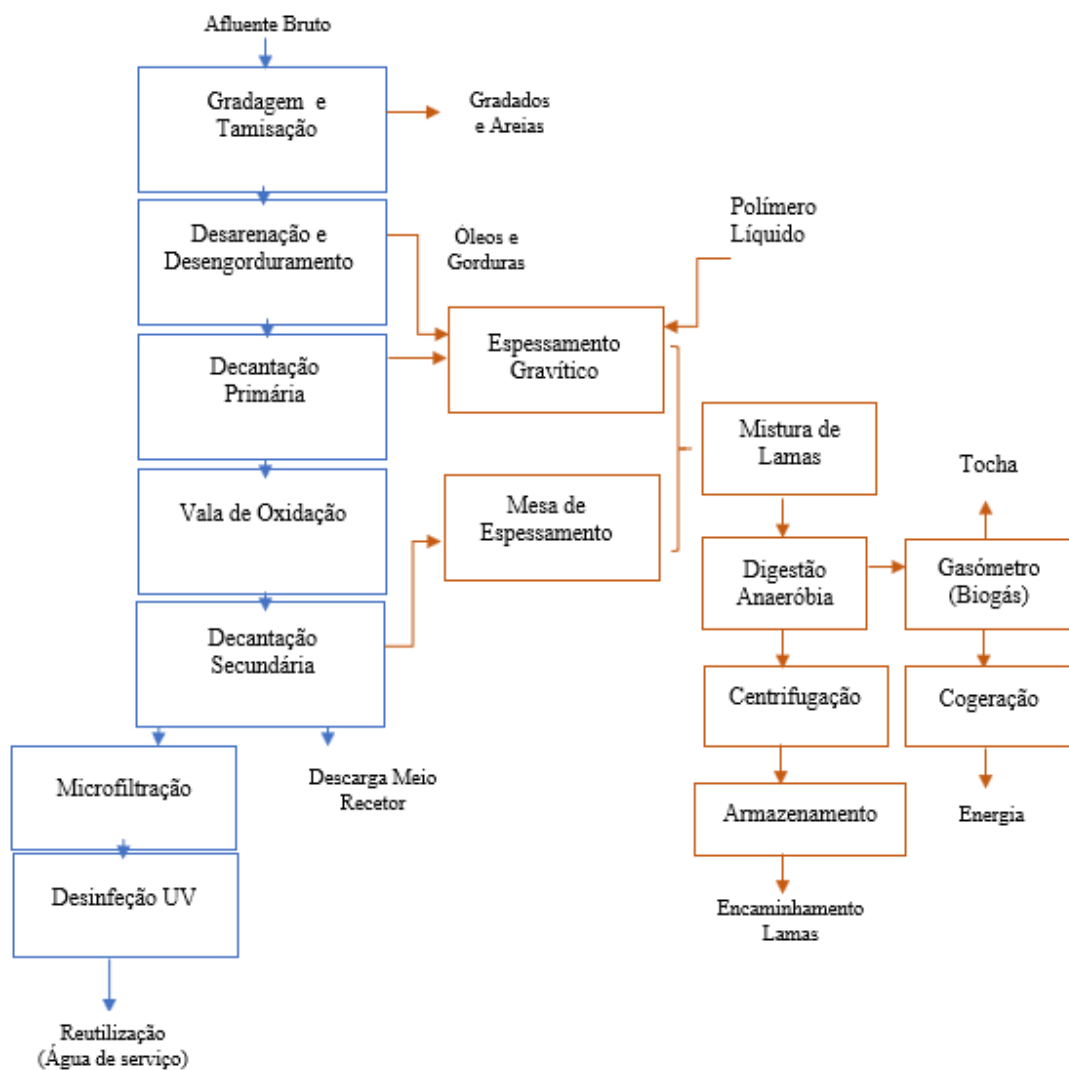


Figura 14. Esquema de tratamento da ETAR de Castelo Branco

A Figura 15 representa o tratamento preliminar constituído por gradagem, tamisação e desarenação. A gradagem mecânica e/ou manual inclui um conjunto de grades com aberturas de 6 mm e a tamisação com aberturas de 4 mm.



a)



b)



c)



d)



e)



f)

**Figura 15.** Tratamento Preliminar ETAR de Castelo Branco: a) gradagem mecânica, b) gradagem manual, c) tamisação, d) contentor de gradados e tamisados, e) classificador de areias e f) contentor de areias

O tratamento primário é realizado por dois decantadores equipados com ponte raspadora, com raspadores de fundo e superfície. O tratamento secundário é realizado em duas valas de oxidação e dois decantadores circulares (Figura 16). As lamas provenientes da decantação primária e secundária são espessadas em linhas separadas, e posteriormente armazenadas num tanque de lamas mistas, sendo encaminhadas para o digestor anaeróbio.



**Figura 16.** Tratamento Secundário ETAR de Castelo Branco: a) vala de oxidação - vista lateral, b) vala de oxidação - vista frontal, c) decantadores e d) ponte raspadora



**Figura 17.** Digestores anaeróbios e gasómetro da ETAR de Castelo Branco

A ETAR de Castelo Branco possui dois digestores anaeróbios (Figura 17) com um volume unitário de 1 200 m<sup>3</sup>, que funcionam em condições mesófilas (35°C) com alimentação contínua e tempos de retenção entre 18 e 21 d.

O biogás produzido durante o processo da DA é armazenado num gasómetro esférico de dupla membrana (Figura 17), com um volume de 780 m<sup>3</sup>. Atualmente, o biogás produzido na ETAR tem 65-66% de metano. O metano permite assegurar as necessidades térmicas do processo de DA e produz energia elétrica ou térmica através do processo de cogeração, representado atualmente superior a 30-55% do consumo energético total da ETAR.

As lamas digeridas provenientes dos dois digestores anaeróbios seguem para a desidratação e posteriormente são armazenadas num silo até à recolha em camião para o encaminhamento para compostagem conjuntamente com resíduos urbanos, numa entidade gestora de resíduos. A recolhas das lamas varia entre 2-4 vezes por semana, normalmente são produzidas cerca de 2 000 ton/ano, tendo como destino final a operação de valorização R3 definida como “Reciclagem/recuperação de substâncias orgânicas não utilizadas como solventes (incluindo digestão anaeróbia e ou compostagem e outros processos de transformação biológica)”, de acordo com Decreto-Lei nº73/2011 de 17 de junho, Anexo II.

#### 5.4. Estação de Tratamento de Água Residual de Beirolas

A ETAR de Beirolas (Figura 18) localizada no município de Lisboa serve uma população de 213 510 habitantes equivalentes, concebida para receber um caudal 54 500 m<sup>3</sup>/d, servindo o Município de Lisboa e Loures (AdTA, 2019).



**Figura 18.** ETAR de Beirolas – vista aérea

(adaptada de AdTA, 2019)

A fileira de tratamento é constituída por: gradagem, tamisação, desarenação, decantação primária, equalização, processo biológico (lamas ativadas), decantação secundária, filtração com areia e desinfecção por radiação UV. Esta ETAR encontra-se atualmente em remodelação para cobertura do tratamento primário e secundário e ampliação dos processos de tratamento (Fonte, 2017).

As lamas provenientes da decantação secundária são recirculadas para o reator biológico e o excesso é enviado para espessamento por flotação. Após o espessamento, as lamas são encaminhadas para digestores anaeróbios para produção de biogás. A Figura 19 apresenta o esquema da fileira de tratamento da ETAR da Beírolas (Fonte, 2017).

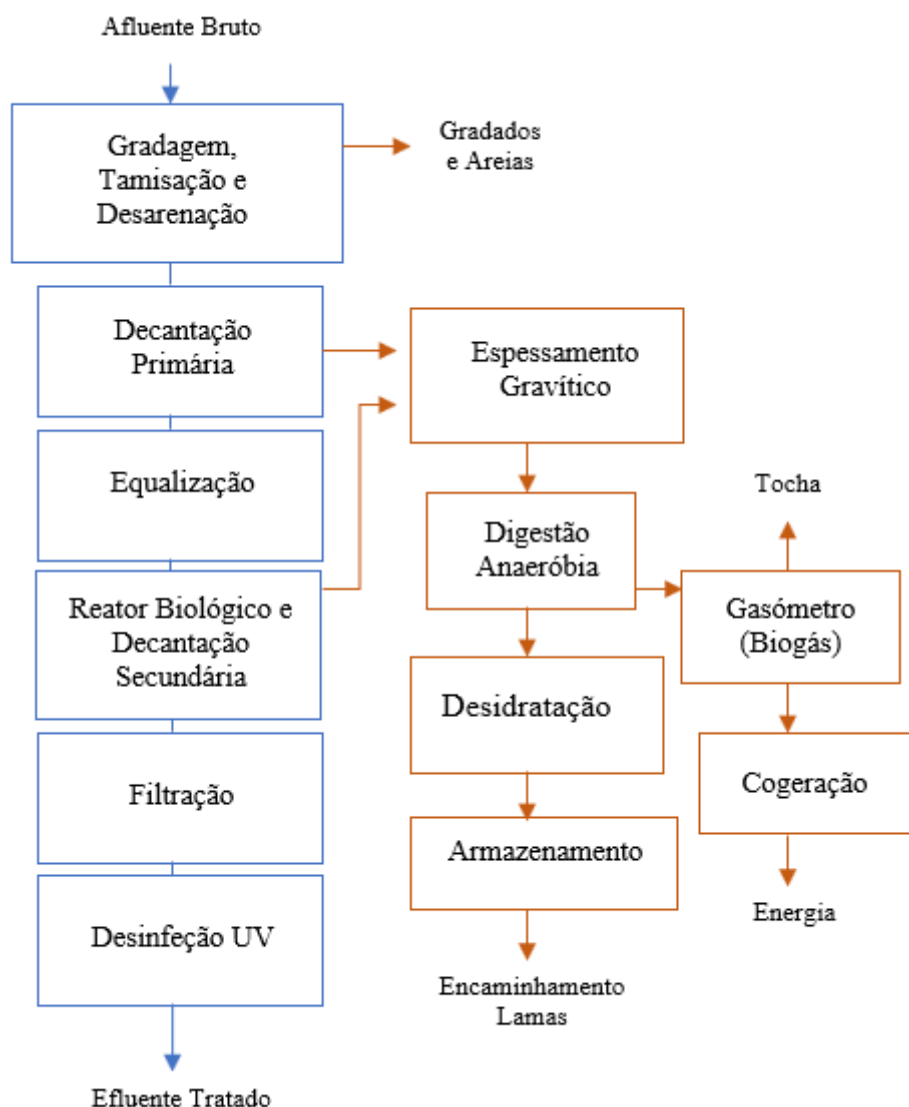


Figura 19. Esquema de tratamento da ETAR de Beírolas

(adaptada de Fonte, 2017)

## 6. MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1. Nota Introdutória

O trabalho experimental decorreu no laboratório de Ambiente da ADEQ e no Centro de Estudos de Engenharia Química do ISEL. As amostras foram gentilmente cedidas pelas entidades gestoras das infraestruturas de tratamento de águas e águas residuais, Águas de Vale do Tejo e Águas do Tejo Atlântico.

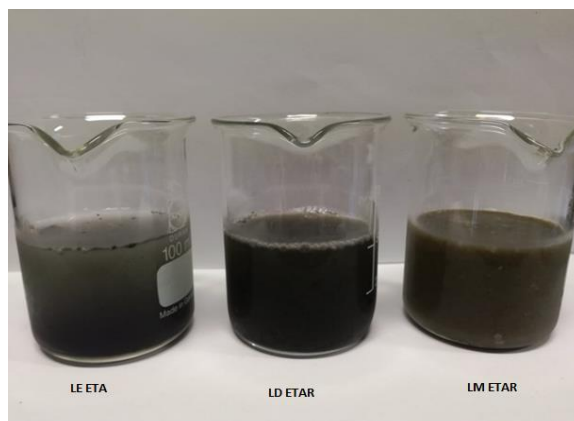
### 6.2. Materiais

#### 6.2.1. Inóculos e Substratos

Os inóculos foram obtidos a partir de digestores anaeróbios mesófilos de lamas mistas espessadas, ou seja, lamas digeridas (LD) de ETAR urbanas, localizadas em Castelo Branco (ETAR de Castelo Branco) e Lisboa (ETAR de Beirolas).

Os substratos utilizados foram lamas mistas (LM) espessadas da ETAR de Castelo Branco e lamas espessadas (LE) da ETA de Santa Águeda.

Amostras de lamas dos inóculos e dos substratos são apresentadas na Figura 20.



**Figura 20.** Amostras de lamas de inóculos e substratos dos ensaios de PMB

Os inóculos e substratos foram armazenados a 4° C até à sua utilização e caracterizados através de vários parâmetros: pH, ST, SF, SV, CQO e alcalinidade, de acordo com os métodos descritos no Anexo I.

Por forma a preparar as misturas para as diversas séries de reatores foi necessário caracterizar os inóculos e os substratos, cujas principais características são apresentadas nas Tabelas 18 e 19.

**Tabela 18.** Características dos inóculos utilizados nos ensaios de PMB 1 e 2

Parâmetros	Inóculos	
	LD-ETAR CB	LD-ETAR B
pH	7,8	6,6
ST (mg/g)	23,4	19,1
SV (mg/g)	16,2	14,5
SF (mg/g)	7,2	4,6
CQO (mg/g)	28,2	19,0

**Tabela 19.** Características dos substratos utilizados nos ensaios de PMB 1 e 2

Parâmetros	Substratos	
	LM-ETAR CB	LE-ETA SA
pH	5,6	7,2
ST (mg/g)	31,4	30,2
SV (mg/g)	24,6	19,0
SF (mg/g)	6,8	11,2
CQO (mg/g)	44,2	10,8

O inóculo é um dos fatores importante nos ensaios de PMB que não pode ser padronizado dada a diversidade microbiana. Os valores de pH dos inóculos (Tabela 18) encontram-se na gama neutra, conforme indicado por Raposo *et al.*, (2011), o inóculo a utilizar deve apresentar valores de pH de 6,8 a 8,2. Também os substratos apresentam valores de pH perto do neutro, exceto nas LM-ETAR CB, o que pode ser justificado devido à composição das lamas primárias. No entanto, este valor pode auxiliar na fase de hidrólise e acidogénese (Pires, 2015).

Os teores de sólidos presente nas lamas variam consoante os tratamentos da fase sólida. Os inóculos, apresentam valores de ST de 19,1 e 23,4 mg/g (1,9 e 2,3 %). Ambos os substratos apresentam valores de ST equivalentes (Tabela 19), cerca de 31,0 mg/g, o que pode ser justificado por que as lamas de ETAR são lamas primárias e secundárias já espessadas e as lamas de ETA também são espessadas.

Os SV são considerados como indicador da matéria orgânica presente nas lamas. Os inóculos apresentam valores de 15,0 e 16,2 mg/g e os substratos de 19,0 e 25,0 mg/g.

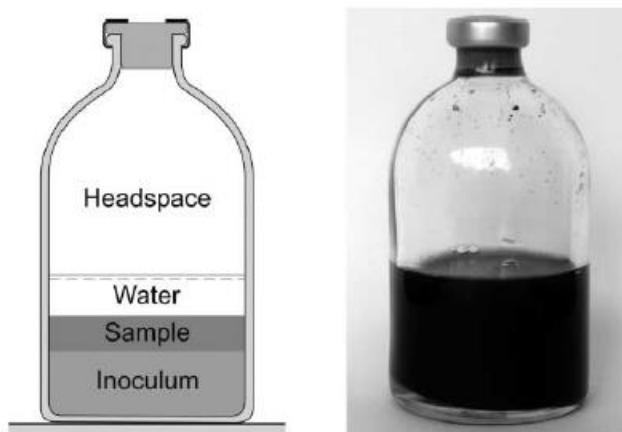
Valores mais elevados de SV geralmente referem-se como um bom indicador do conteúdo orgânico, de microrganismos ativos presentes nos substratos (Rodrigues, Rodrigues, Klepacz-Smolka, Martins & Quina, 2019).

A razão de SV/ST dos inóculos estão entre 69 e 75% e dos substratos, 61 e 78%, estando conforme o indicado por Raposo *et al.*, (2011), em que a razão de SV/ST varia entre 42 e 86%.

A CQO dos inóculos varia entre 19,0 e 28,2 mg/g e dos substratos 10,8 e 44,2 mg/g, pelo que o substrato, lamas ETAR, tem maior conteúdo em matéria orgânica.

### 6.2.2. Ensaio de Potencial Metanogénico Bioquímico

Os ensaios PMB foram realizados com base na metodologia descrita por Holliger *et al.*, (2016) e Angelidaki *et al.*, (2009). Essa metodologia baseia-se essencialmente na incubação a determinada temperatura de uma quantidade de substrato e inóculo em reatores anaeróbios (Figura 21). Durante o período de incubação são efetuadas medições do volume do biogás produzido e respetiva composição em termos de metano.



**Figura 21.** Reatores anaeróbios para ensaios de PMB

(Angelidaki *et al.*, 2009)

Na realização dos ensaios de PMB do presente estudo foram utilizados reatores *batch* de vidro de 500 mL com um volume de trabalho de 200 mL, fechados com rolha de borracha butírica perfurada e tubo de vidro com septo (Figura 22).



**Figura 22.** Reatores anaeróbios de 500 mL

Para a realização dos ensaios de PMB foram efetuadas diversas misturas de substratos e inóculo. Todas as misturas utilizadas foram efetuadas de modo a cumprir a razão inóculo/substrato (I/S) de 2 g SV, de acordo com a Expressão 4.

A razão selecionada foi baseada em vários estudos que efetuaram ensaios PMB utilizando como inóculo lamas de ETAR, com uma razão I/S de 2:1, como Ebrahimi-Nik, Heidari, Azghandi, Mohammadi & Younesi, 2018; Keucken, Habagil, Batstone, Jeppsson & Arnell, 2018; Rodrigues, Rodrigues, Klepacz-Smolka, Martins & Quina, 2019. Foram realizados dois ensaios, em ambos foi adicionada água destilada para diluição dos inóculos e substratos, perfazendo o volume de trabalho.

$$I/S = \frac{SV_{\text{inóculo}} \text{ (mg/g)} \times M_{\text{inóculo}} \text{ (g)}}{\sum (SV_{\text{substrato}} \text{ (mg/g)} \times M_{\text{substrato}} \text{ (g)})} \quad (4)$$

Onde:

$SV_{\text{inóculo}}$ : Sólidos voláteis do inóculo (mg/g);

$M_{\text{inóculo}}$ : Massa do inóculo adicionada no reator (g);

$SV_{\text{substrato}}$ : Sólidos voláteis do substrato (mg/g);

$M_{\text{substrato}}$ : Massa do substrato adicionada no reator (g).

No ensaio 1 foram utilizados o inóculo LD-ETAR CB e os substratos de LM ETAR CB e LE ETA SA, de acordo com as misturas apresentadas na Tabela 20, designados como reatores: A, B, C e D. Os reatores I contêm apenas inóculo (brancos) e os reatores F foi colocada a glucose como substrato (controlos). Por forma a analisar o conteúdo dos reatores ao longo do período de incubação foram montados vários reatores de cada mistura, num total de 44 reatores. Os reatores F apresentaram resultados discrepantes,

tendo produções inferiores aos das misturas de cosubstratos pelo que se optou por não apresentar esses resultados, tal facto deve possivelmente à quantidade inadequada de glucose utilizada.

**Tabela 20.** Composição dos reatores anaeróbios do ensaio de PMB 1

Componentes	Reatores				
	A	B	C	D	I
<b>Substrato - LM ETAR CB (g)</b>	5,6	-	4,5	3,4	-
<b>Substrato - LE ETA SA (g)</b>	-	6,9	1,4	2,7	-
<b>Inóculo - LD ETAR CB (g)</b>	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
<b>Água destilada (g)</b>	177,4	176,1	177,1	176,9	183,0

Após a conclusão do ensaio de PMB 1 e face aos resultados obtidos, foi realizado o ensaio 2, tendo por base a mistura que obteve maior produção de metano. Como inóculo foram utilizadas LD ETAR B, pois não foi possível obter em tempo útil inóculo da mesma ETAR do ensaio 1. No ensaio de PMB 2 optou-se ainda por realizar misturas de substratos com adição de carvão ativado em pó (Panreac) e granulado (3 a 6 mm), de modo a verificar a influência do mesmo na produção de metano.

O ensaio 2 foi realizado com base no inóculo LD-ETAR B, composto por 35 reatores de 4 séries designados com as letras G, H, J e I'. Os reatores são compostos com diferentes misturas, conforme apresentadas na Tabela 21.

**Tabela 21.** Composição dos reatores anaeróbios do ensaio de PMB 2

Componentes	Reatores			
	G	H	J	I'
<b>Substrato - LM ETAR CB (g)</b>	4,3	4,3	4,3	-
<b>Substrato - LE ETA SA (g)</b>	1,3	1,3	1,3	-
<b>Inóculo - LD ETAR B (g)</b>	19,0	19,0	19,0	19,0
<b>CA gr (g)</b>	-	0,20	-	-
<b>CA pó (g)</b>	-	-	0,20	-
<b>Água destilada (g)</b>	175,3	175,3	175,3	181,0

As misturas apresentadas nas Tabelas 20 e 21 foram colocadas nos reatores e procedeu-se ao varrimento com azoto (N<sub>2</sub>) do conteúdo dos reatores de modo a assegurar condições

anaeróbias. Após o varrimento os reatores foram imediatamente fechados com rolha apropriada de borracha butírica e colocados no banho termostaticado (Figura 23).

Os dois ensaios de PMB foram conduzidos em condições mesófilas (30°C) durante 21 d no ensaio 1 e 32 d no ensaio 2. A temperatura dos ensaios difere com a temperatura de funcionamento do digestor onde o inóculo foi retirado, no entanto de modo a reduzir custos durante o procedimento laboratorial optou-se por realizar a 30°C em vez de 35°C.

Os reatores foram agitados manualmente antes de cada amostragem de biogás, de modo a homogeneizar o seu conteúdo. Diariamente foi efetuada a medição volumétrica do biogás com seringas volumétricas de vidro (25 e 50 mL) (Figura 24).



**Figura 23.** Banho termostaticado com os reatores DA



**Figura 24.** Medição volumétrica do biogás com seringa de vidro

A caracterização qualitativa do biogás foi realizada através da recolha do biogás com seringa de cromatografia com válvula *on-off* (Figura 25) inserida no septo de borracha dos reatores. Após a remoção da amostra de biogás procedeu-se à análise da respetiva composição por cromatografia gasosa.

Na análise cromatográfica, utilizou-se um cromatógrafo gasoso (CG), modelo GC-14B, marca Shimadzu (Figura 26) equipado com detetor de condutividade térmica (TCD), coluna Porapak Q de 2 m de comprimento e diâmetro de 0,32 mm, ligado ao PC com o software de GCsolution Analysis version 2.21.00 da Shimadzu. As temperaturas da coluna, do detetor e do injetor foram 30, 90 e 60°C, respetivamente. O gás de arraste utilizado foi o hélio, com um caudal de 45 mL/min. O volume de amostra injetado foi de 0,2 mL.



Figura 25. Seringa com válvula on-off



Figura 26. Cromatógrafo Gasoso, Shimadzu GC modelo GC-14B

Antes da determinação da composição do biogás, procedeu-se à calibração do CG, com duas misturas de biogás com diferentes percentagens de metano, sendo que o biogás foi caracterizado em termos das percentagens de N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (Figura 27).

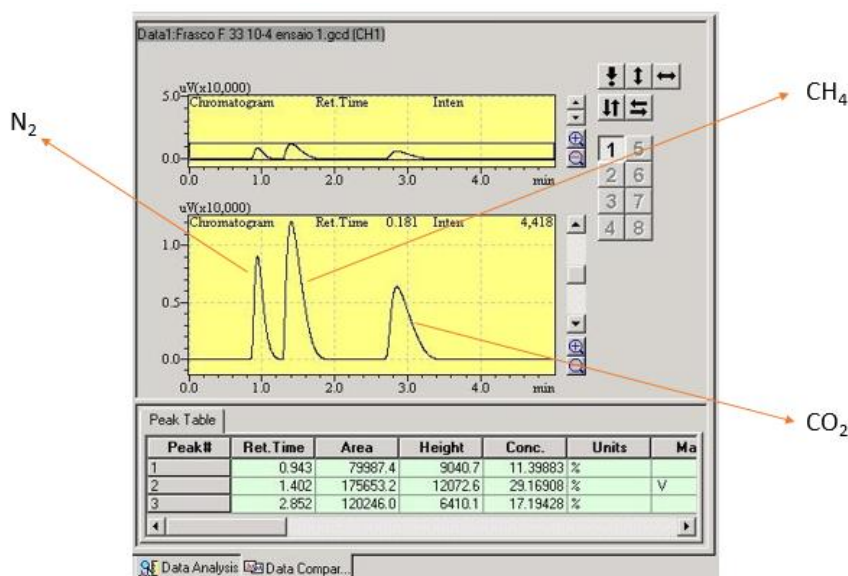


Figura 27. Cromatograma do biogás

Após a caracterização qualitativa foi efetuada a avaliação da estabilização do processo com a abertura de reatores para determinação de pH, ST, SF, SV, alcalinidade e CQO conforme descrito no Anexo I.

Todos os procedimentos analíticos foram realizados de acordo com o método padrão do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2017).

### 6.3. Métodos de Cálculos

Nos ensaios de PMB foi analisado o conteúdo dos reatores ao longo do período de incubação para permitir determinar as concentrações iniciais e finais de diversos parâmetros, nomeadamente pH, ST, SF, SV, CQO, sendo possível determinar as eficiências de remoção Expressão 5.

$$E_f = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

$E_f$ : Eficiência de remoção (%);

$C_i$ : Concentração inicial (mg/g);

$C_f$ : Concentração final (mg/g).

Nos ensaios de PMB, com as medições diárias do volume de biogás em cada serie de reatores, foi calculada a média diária e desvio padrão pelas Expressões 6 e 7. Face à discrepância de alguns valores do volume de biogás foi necessário rejeitar valores para cada série de reatores.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (6)$$

Onde:

$\bar{x}$ : Média;

$n$ : Número de observações;

$\sum_{i=1}^n x_i$ : Somatório dos valores observados.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (7)$$

Onde:

$S$ : Desvio padrão;

$n$ : Número de observações;

$\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$ : Média das diferenças quadráticas de  $n$  valores em relação à média.

De seguida foi calculado o volume acumulado de biogás (mL) pelo somatório da média diária de cada dia. Ao volume acumulado de biogás para cada série de reatores foi subtraído o volume acumulado de biogás obtido nos reatores só com inóculo (brancos).

O conteúdo de metano do biogás, expresso em percentagem, foi obtido pelos cromatogramas com identificação e quantificação de N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (Figura 27), procedeu-se ao cálculo da média do metano presente no biogás de cada série de reatores.

Como por exemplo, no ensaio de PMB 1, no primeiro dia de incubação analisou-se o biogás dos 9 reatores A (ETAR) em duplicado, com esses dados calculou-se a média do conteúdo de metano (%).

O volume diário de metano (mL) foi calculado pela Expressão 8.

$$V_{CH_4} = \frac{V_{Biogás} \text{ (mL)} \times CH_4(\%)}{100} \quad (8)$$

Onde:

$V_{CH_4}$ : Volume acumulado de CH<sub>4</sub> (mL);

$V_{Biogás}$ : Volume acumulado de biogás (mL);

CH<sub>4</sub>: Conteúdo de metano no biogás (%).

A massa de SV dos substratos por reator foi calculada pela Expressão 9.

$$Massa_{SV} \text{ (g SV)} = \frac{m_{substrato} \text{ (g)} \times SV_{substrato} \text{ (mg/g)}}{1000} \quad (9)$$

Onde:

$Massa_{SV}$ : Massa SV dos substratos (g SV);

$m_{substrato}$ : Massa do substrato colocada no reator (g);

$SV_{substrato}$ : Teor de SV do substrato (mg/g).

A produção específica de metano (Expressão 10), representa o volume de metano produzido pela massa de SV dos substratos na alimentação dos reatores nas condições de realização dos ensaios (P = 1 atm e T = 30°C), sendo expressa em mL CH<sub>4</sub> / g SV. Os valores da produção específica de metano de cada série de reatores foram convertidos para as condições PTN (P = 1 atm e T = 0°C).

$$PEM \text{ (mL CH}_4 \text{ / g SV)} = \frac{V_{\text{acum CH}_4}}{m_{\text{SV}}} \quad (10)$$

Onde:

PEM: Produção específica de metano (mL CH<sub>4</sub> / g SV);

V<sub>acum CH<sub>4</sub></sub>: Volume acumulado de CH<sub>4</sub> (mL);

m<sub>SV</sub>: Massa de SV dos substratos (g SV).

Para comparação dos resultados de PEM foi calculada a PEM teórica (Expressão 11), com base na CQO dos substratos (Raposo *et al.*, 2011), assumindo que para oxidar 1 mol de CH<sub>4</sub> a CO<sub>2</sub>, são necessárias 2 mol de O<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub> + 2O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O). Assim, a degradação de 1 g de CQO corresponde a 350 mL de metano para condições PTN (P = 1 atm e T = 0°C) (Rodrigues, Rodrigues, Klepacz-Smolka, Martins & Quina, 2019; Raposo *et al.*, 2011).

$$PEM_{\text{teórica}} \text{ (mL CH}_4 \text{ / g SV)} = \left( \frac{m_{\text{adicionada}} \times \text{CQO}}{m_{\text{adicionada}} \times \text{SV}} \right) \times 350 \quad (11)$$

Onde:

PEM<sub>teórica</sub>: Produção específica de metano teórica (mL CH<sub>4</sub> / g SV);

CQO: CQO dos substratos (g/g);

SV: SV dos substratos (g/g);

m<sub>adicionada</sub>: Massa de substrato adicionada (g).

A taxa de produção de metano foi calculada pela razão entre o volume de metano e o volume útil do reator (Expressão 12).

$$TPM \text{ (m}^3\text{CH}_4\text{/m}^3\text{reator)} = \frac{V_{\text{CH}_4}}{V_{\text{reator}}} \quad (12)$$

Onde:

TPM: Taxa de produção de metano (m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> / m<sup>3</sup> reator);

V<sub>CH<sub>4</sub></sub>: Volume de CH<sub>4</sub> (m<sup>3</sup>);

V<sub>reator</sub>: Volume útil do reator (m<sup>3</sup>).

A estimativa do conteúdo energético (kWh/ kg SV) foi realizada pela Expressão 13.

$$\text{Conteúdo Energético (kWh / kg SV)} = \frac{\text{PEM}}{1000} \times 6,5 \quad (13)$$

Onde:

PEM: Produção específica de metano (mL CH<sub>4</sub> / g SV);

6,5: Produção energética (kWh/m<sup>3</sup>).

A estimativa do conteúdo energético em kJ/ kg Lamas foi obtida pela Expressão 14.

$$\text{Conteúdo Energético (kJ/ kg lamas)} = \text{PEM}_{\text{lamas adicionadas}} \times 35,88 \quad (14)$$

Onde:

PEM<sub>lamas adicionadas</sub>: Produção específica de metano por massa de lamas (N dm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg lamas);

35,88: Poder calorífico inferior (kJ/dm<sup>3</sup>).



## 7. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 7.1. Ensaios do Potencial Metanogénico Bioquímico

Nos ensaios PMB pretendeu-se avaliar digestão anaeróbia com lamas de ETA e ETAR. Assim, foram preparadas misturas de substratos, de acordo com o referido no ponto 6.2.2. Com os resultados obtidos nestes ensaios foram determinadas e analisadas, a produção de biogás, percentagem de metano no biogás, produção de metano, produção específica de metano e taxa de produção de metano. Os resultados detalhados dos ensaios de PMB são apresentados no Anexo IV (Tabela III.1 a III.2).

Também foram analisados alguns parâmetros do conteúdo dos reatores (pH, ST, SF, SV, CQO e alcalinidade) referentes à composição das misturas, durante o período de incubação e determinadas as respetivas eficiências de remoção.

Os volumes acumulados de biogás em função do tempo de incubação nos diferentes reatores nas condições dos ensaios ( $P = 1 \text{ atm}$  e  $T = 30^\circ\text{C}$ ) são apresentados na Figura 28. Os dados foram obtidos pela caracterização quantitativa (volumetria) e qualitativa (cromatografia gasosa) do biogás.

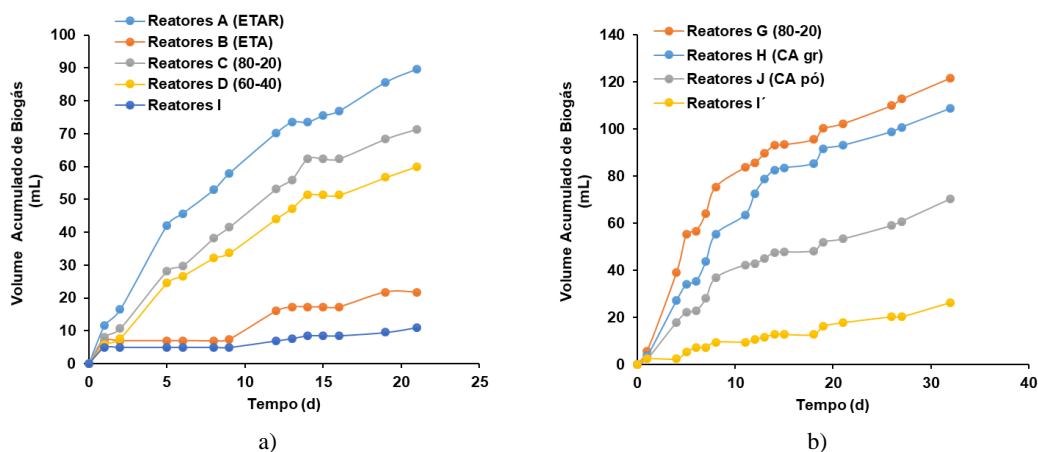


Figura 28. Volume acumulado de biogás: a) Ensaio PMB 1 e b) Ensaio PMB 2

Como se pode observar na Figura 28 todos os reatores apresentavam produção de biogás ao fim de 1 d de incubação, pelo que a fase de latência é extremamente curta ( $< 1\text{d}$ ). Os reatores B e I (Figura 28 a) apresentam volumes acumulados de biogás relativamente baixos,  $22 \pm 0,7$  e  $11 \pm 0,5$  mL de biogás, respetivamente. Tal é explicado pela baixa biodegradabilidade das lamas de ETA (Reatores B) e por os reatores I conterem apenas inóculos. O volume acumulado de biogás foi maior para os reatores A, que contêm apenas

lamas de ETAR. Com a introdução das lamas de ETA como cosubstrato, com as lamas de ETAR, verificou-se um decréscimo na produção de biogás, sendo que com 20% de lamas de ETA obteve-se  $71 \pm 1,4$  mL de biogás e com o dobro de lamas de ETA passou para  $60 \pm 1,2$  mL de biogás.

No ensaio de PMB 2 (Figura 28 b) observaram-se volumes acumulados de biogás superiores aos do ensaio 1, em que foi utilizada a mesma mistura de cosubstratos (80 – 20), ou seja, os reatores G obtiveram uma produção  $122 \pm 1,9$  mL de biogás, correspondendo a um aumento de cerca de 72% relativamente aos reatores C (Figura 28 a).

Com a adição de material condutor de carbono, CAG e CAP observou-se um decréscimo da produção de biogás, sendo que o CAG é o que apresenta menor decréscimo com uma produção de biogás de  $109 \pm 1,9$  mL de biogás.

Os volumes acumulados de biogás dos diversos reatores foram corrigidos subtraindo os valores dos respectivos inóculos (brancos), reatores I e I', conforme apresentado na Figura 29.

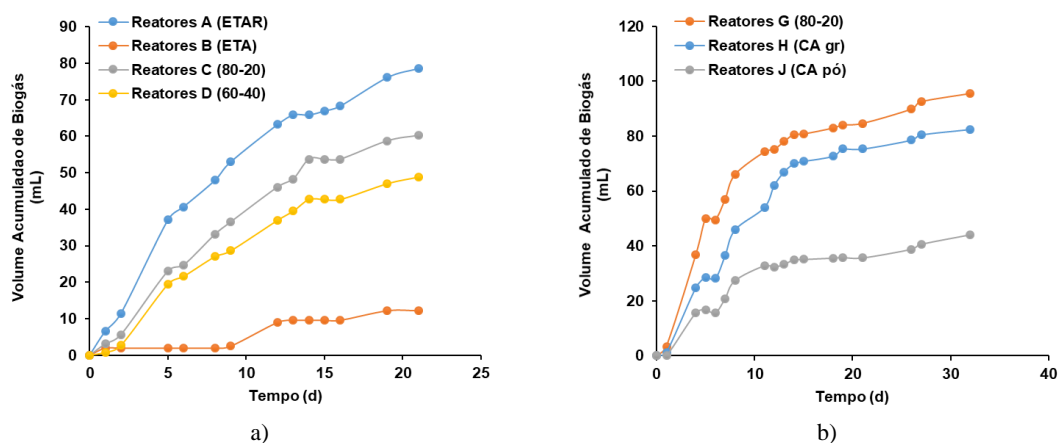
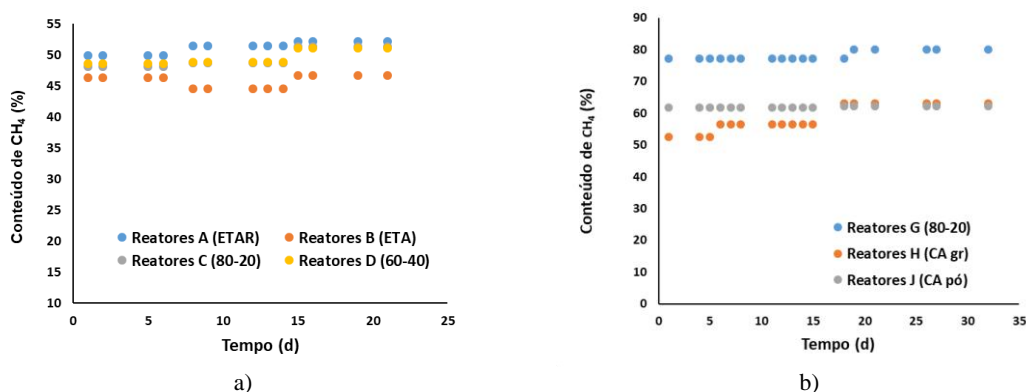


Figura 29. Volume acumulado de biogás (sem inóculo): a) Ensaio PMB 1 e b) Ensaio PMB 2

Como se pode observar na Figura 29 a), no ensaio 1 verificou-se uma maior produção de biogás nos reatores A (ETAR) ( $79 \pm 1,4$  mL). Referente aos reatores (C e D) que continham como cosubstrato LE ETA SA, os reatores C (80-20) apresentam uma maior produção ( $60 \pm 1,4$  mL). No ensaio 2 (Figura 29 b), como já referido foi efetuado com base nos resultados do ensaio 1, dada a maior produção se verificar nos reatores C (80-20), repetiu-se a mistura mas com um inóculo diferente (reatores G), LD ETAR B. É de

destacar o aumento da produção de biogás, sendo que os reatores G (80-20) apresentam uma produção de biogás de  $96 \pm 1,9$  mL, correspondente a um aumento de cerca de 59%.

Por forma a calcular a produção de metano foi determinada a evolução da composição do biogás em termos da percentagem de metano ao longo do tempo de incubação dos reatores (Figura 30).



**Figura 30.** Conteúdo em metano no biogás: a) Ensaio PMB 1 e b) Ensaio PMB 2

Genericamente, a percentagem de metano presente no biogás (Figura 30) mantém-se na mesma ordem de grandeza ao longo do tempo de incubação, exceto para os reatores B, que apresentam um ligeiro decréscimo a meio do ensaio e para os reatores H que varia entre 53 e 63 % de metano. No ensaio 1 (Figura 30 a), os reatores C (80-20) e D (60-40) apresentam percentagens de metano idênticas, com valores entre 48 e 51%. No ensaio 2 (Figura 30 b) os reatores G (80-20) apresentam valores entre 77 e 80 % de metano, sendo significativamente superiores aos do ensaio 1 (entre 48,1 e 51,3%) e também mais elevados que os referidos na Tabela 14 para diferentes substratos (Biogas renewable energy, 2009).

Tal como se observou para o volume acumulado de biogás, o volume acumulado de metano (Figura 31), apresenta uma evolução idêntica ao longo do período de incubação, em que os reatores C (80-20) apresentam maior produção ( $30 \pm 1,4$  mL CH<sub>4</sub>) e no ensaio 2 destacam-se os reatores G (80-20) com  $75 \pm 1,9$  mL CH<sub>4</sub>.

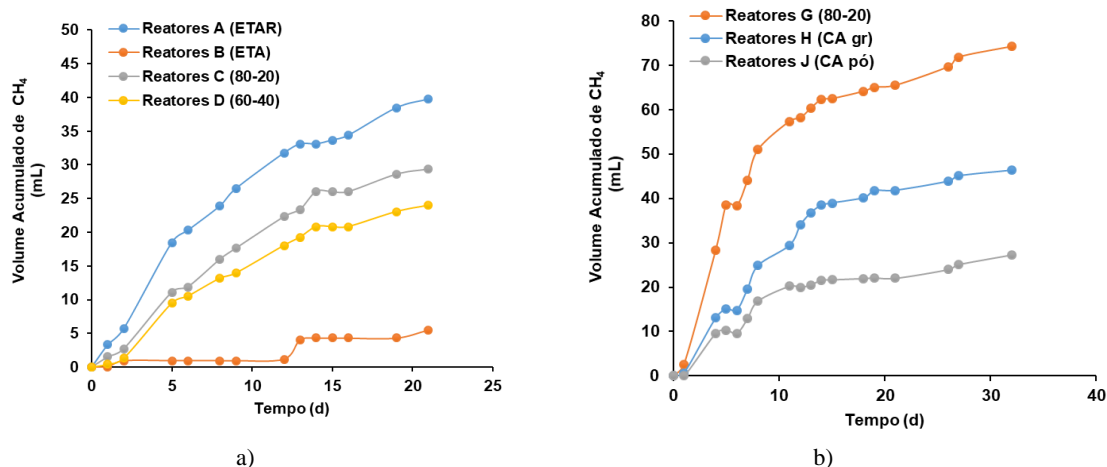


Figura 31. Produção acumulada de metano: a) Ensaio PMB 1 e b) Ensaio PMB 2

Os reatores H (CA gr) e reatores J (CA pó) obtiveram uma produção máxima acumulada de metano entre  $27 \pm 1,7$  e  $46 \pm 1,5$  mL CH<sub>4</sub>. No entanto a adição de carvão ativado tem um efeito negativo na produção de metano, não se tendo observado as vantagens referidas por diversos estudos (Wang, Qin, Cao, Han & Ren, 2017; Xu, Han, Zhang, He & Liu, 2018) nomeadamente a diminuição do tempo de incubação.

Na Figura 32 são apresentadas as produções específicas de metano (mL CH<sub>4</sub> / g SV) para as condições de trabalho (P = 1 atm e T = 30°C) e na Figura 33 são apresentados os valores para condições PTN (P = 1 atm e T = 0°C).

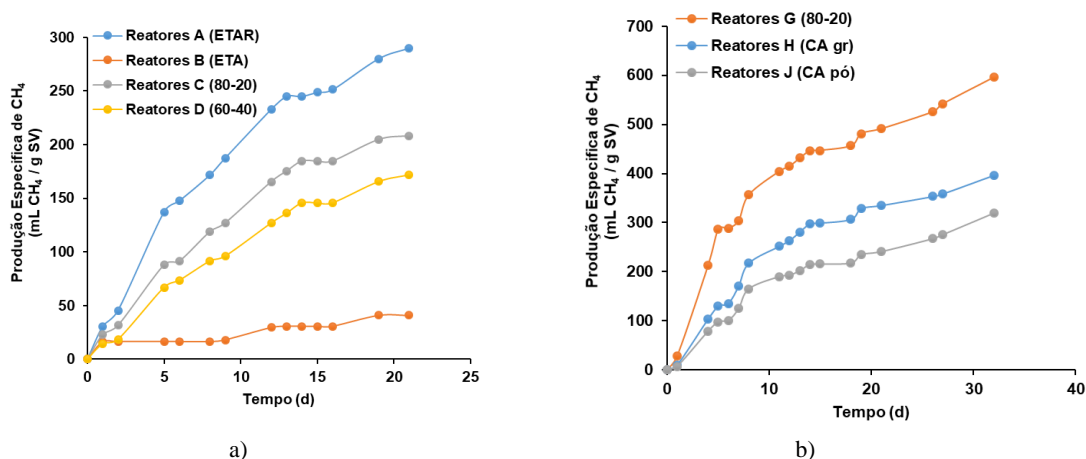
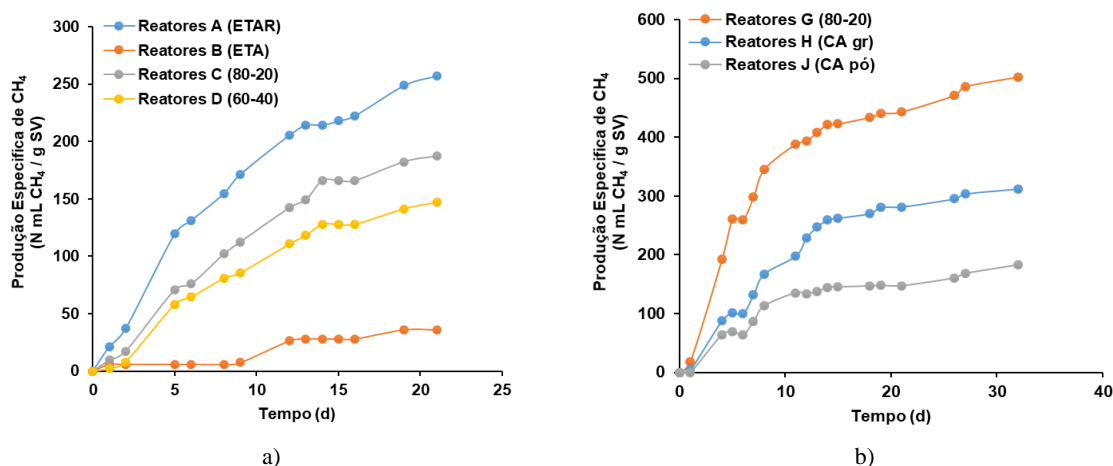


Figura 32. Produção específica de metano (P = 1 atm e T = 30°C): a) Ensaio PMB 1 e b) Ensaio PMB 2



**Figura 33.** Produção específica de metano (P = 1 atm e T = 0°C): a) Ensaio PMB 1 e b) Ensaio PMB 2

Da análise dos resultados obtidos nos ensaios 1 e 2 de PMB das misturas de substratos testadas, verificou-se que os reatores G (80-20) obtiveram valores mais elevadas de produção específica máxima de metano (Figura 38 b),  $502 \pm 1,9$  N mL CH<sub>4</sub> / g SV, em comparação aos reatores C (80-20), destacou-se um aumento de 63%.

Os resultados podem ter sido influenciados pela atividade dos microrganismos nomeadamente das metanogénicas presentes no segundo inóculo, visto que tem proveniências e composições diferentes em relação ao primeiro inóculo. O inóculo pode gerar diferentes biodegradabilidades dos substratos e resultados distintos, devido à adaptação dos substratos e atividades iniciais de microrganismos. A fonte de inóculo e as condições I/S têm um papel significativo nos resultados dos ensaios PMB, podendo levar a interpretações e conclusões diferentes (Elbeshbishy, Nakhla & Hafez, 2012; Filer, Ding & Chang, 2019).

Os reatores C (80-20) e D (60-40) obtiveram uma produção específica máxima de metano de  $187 \pm 1,4$  e  $147 \pm 1,2$  N mL CH<sub>4</sub> / g SV (Figura 33 a), respetivamente. O decréscimo na produção é influenciado pela adição do substrato LE ETA SA, pois verifica-se que com o aumento da porção de LE nos reatores D (60-40) a produção específica de metano diminuiu. Provavelmente devido à maior biodegradabilidade da LM ETAR em comparação com a LE ETA.

Os resultados refletem que a utilização do substrato LE ETA SA isolado face à sua composição não é ideal para DA, pelo que a sua codigestão permite obter maior produção de biogás e consequentemente maior valorização energética.

Em ambos os ensaios de PMB, nenhum reator sofreu inibição visto que o pH está praticamente na gama neutra, como se mostra a Tabela 22.

**Tabela 22.** Valores de pH nas condições iniciais e finais dos ensaios de PMB 1 e 2

<b>Reatores</b>	<b>Inicial</b>	<b>Final</b>
<b>A (ETAR)</b>	7,5	6,9
<b>B (ETA)</b>	7,8	6,9
<b>C (80-20)</b>	7,6	7,0
<b>D (60-40)</b>	7,8	7,1
<b>G (80-20)</b>	6,7	6,8
<b>H (CA Gr)</b>	6,6	6,9
<b>J (CA Pó)</b>	6,8	6,9

O pH nas condições iniciais antes do processo de DA não foi ajustado, apresentando valores entre 6,7 e 7,8. Este parâmetro pode influenciar nas condições operacionais do processo afetando a atividade bacteriana, conseqüentemente afetando a produção de biogás. Normalmente quando o pH é menor que 6,6 o processo de DA diminui a velocidade de digestão causando tempos de retenção menores, sendo apropriado manter o pH entre 6,8-7,4 para a produção de metano (Kougias & Angelidaki, 2018).

Os valores de pH são próximos de 7,0, são compatíveis com o crescimento normal dos microrganismos anaeróbios, significando a estabilidade deste parâmetro durante o processo. Contudo o pH não é um dos parâmetros de controle que avalie a estabilidade do processo, no entanto está relacionado com outros parâmetros (Raposo, Borja, Rincon & Jimenez, 2008).

A determinação da alcalinidade foi efetuada apenas no ensaio de PMB 1 (Tabela 23) e após o período de incubação, tendo a capacidade de neutralizar o aumento dos ácidos formados. Como já referido o pH (Tabela 22) manteve-se na gama neutra, sendo indicador que não ocorreu acumulação de AOV durante o período de incubação. Os reatores A são os que apresentam maior alcalinidade no final do ensaio (603,7 mg CaCO<sub>3</sub>/L) e os reatores D originaram o valor mais baixo (461,6 mg CaCO<sub>3</sub>/L), sendo que ambos são superiores aos mencionados por Raposo *et al.*, (2008) com até valor de 109 mg CaCO<sub>3</sub>/L.

**Tabela 23.** Alcalinidade do ensaio de PMB 1

Reatores	mg CaCO <sub>3</sub> /L
<b>A (ETAR)</b>	603,7
<b>B (ETA)</b>	542,3
<b>C (80-20)</b>	495,8
<b>D (60-40)</b>	461,6

A produção específica de metano para as condições dos ensaios e condições PTN e a taxa de produção máxima de metano são apresentadas na Tabela 24.

**Tabela 24.** Produção específica máxima e taxa máxima de produção de metano dos ensaios de PMB 1 e 2

Reatores	Produção espec. máxima de CH <sub>4</sub> teórico (mL CH <sub>4</sub> / g SV)	Produção espec. máxima de CH <sub>4</sub> (mL CH <sub>4</sub> / g SV)	Produção espec máxima de CH <sub>4</sub> (N mL CH <sub>4</sub> / g SV)	Taxa de produção máxima de metano (m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> / m <sup>3</sup> reator)
<b>A (ETAR)</b>	628,9	290,1 ± 2,4	257,3 ± 1,4	0,20
<b>B (ETA)</b>	198,9	40,9 ± 0,9	36,1 ± 0,7	0,03
<b>C (80-20)</b>	540,8	208,2 ± 2,0	187,3 ± 1,4	0,15
<b>D (60-40)</b>	464,0	171,9 ± 1,9	147,2 ± 1,2	0,12
<b>G (80-20)</b>	547,5	595,9 ± 2,5	502,3 ± 1,9	0,37
<b>H (CA gr)</b>	549,0	396,5 ± 2,1	311,9 ± 1,5	0,23
<b>J (CA pó)</b>	544,1	319,8 ± 1,7	182,6 ± 1,7	0,14

Os resultados obtidos para a produção específica máxima de metano nos ensaios de PMB (36,1 a 502,3 N mL CH<sub>4</sub> / g SV) são concordantes com os apresentados por diversos estudos de PMB (Tabela 13, ponto 4.5) de 76 a 555 N mL CH<sub>4</sub> / g SV, exceto para os reatores B com 36,1 N mL CH<sub>4</sub> / g SV.

A Tabela 25 apresenta as principais características dos reatores nas condições iniciais e finais do ensaio PMB e respectivas eficiências de remoção. Com o intuito de avaliar o processo de degradação anaeróbia dos reatores.

Nas condições iniciais o conteúdo de ST e SV foram ligeiramente maiores nos reatores D (60-40) e J (CA pó). O conteúdo de SV diminui em todos os reatores, sendo representativo da degradação anaeróbia e consequente produção de biogás, com eficiências de remoção nos reatores J (CA pó) de 69 % e nos reatores H (CA Gr) de 38 %, a adição de CA pode ter influência na degradação da lama no processo de DA.

**Tabela 25.** Parâmetros de caracterização dos reatores no início e fim dos ensaios de PMB 1 e 2

	<b>Parâmetros</b>	<b>Inicial</b>	<b>Final</b>	<b>Eficiência de Remoção (%)</b>
<b>A (ETAR)</b>	<b>ST mg/g</b>	2,9	2,8	2
	<b>SV mg/g</b>	2,2	1,8	21
	<b>CQO mg/g</b>	4,3	2,3	48
<b>B (ETA)</b>	<b>CQO mg/g</b>	3,5	2,4	32
<b>C (80-20)</b>	<b>ST mg/g</b>	3,0	3,0	0
	<b>SV mg/g</b>	2,1	2,1	0
	<b>CQO mg/g</b>	3,7	2,4	36
<b>D (60-40)</b>	<b>ST mg/g</b>	3,1	3,1	0
	<b>SV mg/g</b>	2,2	1,9	16
	<b>CQO mg/g</b>	3,1	2,3	27
<b>G (80-20)</b>	<b>ST mg/g</b>	2,4	2,1	16
	<b>SV mg/g</b>	1,5	1,5	0
	<b>CQO mg/g</b>	2,5	2,2	12
<b>H (CA Gr)</b>	<b>ST mg/g</b>	2,9	2,2	25
	<b>SV mg/g</b>	2,0	1,2	38
	<b>CQO mg/g</b>	2,43	2,4	3
<b>J (CA Pó)</b>	<b>ST mg/g</b>	3,1	1,8	40
	<b>SV mg/g</b>	2,3	0,7	69
	<b>CQO mg/g</b>	3,8	3,6	7

A CQO mostra uma tendência de decrescer em todos os reatores. Sendo as maiores eficiências de remoção nos reatores A (ETAR) 48% e C (80-20) 36%. Os reatores A apresentam maior decomposição da matéria orgânica resultando de uma maior produção de metano, no entanto tal não se observa na eficiência de remoção dos SV.

Os sólidos dos reatores B (ETA) não foram apresentados por serem discrepantes, provavelmente ocorreu erros laboratoriais na respectiva determinação, não sendo conclusivos.

## 7.2. Produção Energética

O conteúdo energético pode ser estimado por diversas metodologias, como por exemplo através da energia por m<sup>3</sup> de biogás para determinado conteúdo de metano ou através do poder calorífico inferior do metano.

A partir dos resultados obtidos da produção específica máxima de metano nas condições de realização dos ensaios de PMB (P = 1 atm e T = 30°C) e nas condições PTN (P = 1 atm e T = 0°C), foi determinado o conteúdo energético (Tabela 26) para os vários reatores, tendo por base que o biogás com cerca de 70% de metano pode originar uma produção energética de 6,5 kWh/m<sup>3</sup> (Monte, 2010). A estimativa foi realizada de forma conservativa, pois foi considerado que o volume para o cálculo do conteúdo energético é apenas o do metano e não o do biogás. O conteúdo energético em kWh / kg SV para as condições PTN foi convertido para kWh / ton lamas, com base no teor de ST e SV dos substratos nos reatores, sendo apresentado na última coluna da Tabela 26.

**Tabela 26.** Estimativa do conteúdo energético através da produção de energia do biogás

Reatores	Produção espe. máxima (mL CH <sub>4</sub> / g SV)	Conteúdo energético (T= 30°C) (kWh / kg SV)	Produção espe. máxima (N mL CH <sub>4</sub> / g SV)	Conteúdo energético (PTN) (kWh / kg SV)	Conteúdo energético (PTN) (kWh / ton lamas)
<b>A (ETAR)</b>	290,1 ± 2,4	1,9	257,3± 1,4	1,7	41,1
<b>B (ETA)</b>	40,9 ± 0,9	0,3	36,1± 0,7	0,2	4,1
<b>C (80-20)</b>	208,2 ± 2,0	1,4	187,3 ± 1,4	1,2	158,5
<b>D (60-40)</b>	171,9 ± 1,9	1,1	147,2 ± 1,2	1,0	86,7
<b>G (80-20)</b>	595,9 ± 2,5	3,9	502,3 ± 1,9	3,3	425,0
<b>H (CA gr)</b>	396,5 ± 2,1	2,6	311,9 ± 1,5	2,0	264,0
<b>J (CA pó)</b>	319,8 ± 1,7	2,1	182,6 ± 1,7	1,2	154,5

Outra metodologia para determinar o conteúdo energético é a aplicação do PCI do metano, considerando por exemplo 35,88 kJ/dm<sup>3</sup> (Lastella *et al.*, 2002) e convertido para kWh/ton lamas (Tabela 27).

**Tabela 27.** Estimativa do conteúdo energético através do PCI

Reatores	Produção espec. máxima (N dm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> / kg lamas)	Conteúdo energético (PTN) (kJ <sup>1</sup> / kg lamas)	Conteúdo energético (PTN) (kWh/ton lamas)
<b>A (ETAR)</b>	6,3	226,6	63,0
<b>B (ETA)</b>	0,6	22,5	6,2
<b>C (80-20)</b>	24,4	874,8	243,0
<b>D (60-40)</b>	13,3	478,6	133,0
<b>G (80-20)</b>	65,4	2 346,2	651,7
<b>H (CA gr)</b>	40,6	1 457,1	404,7
<b>J (CA pó)</b>	23,8	852,9	236,9

<sup>1</sup>1 kJ = 0,00027778 kWh.

Relativamente aos diversos reatores o conteúdo energético varia entre 4,1 e 425,0 kWh/ton de acordo com a primeira metodologia de estimativa e entre 6,2 e 651,7 através da segunda metodologia.

Verifica-se que os reatores B (ETA) que contêm apenas lamas de ETA apresentam o valor mais baixo em termos de energia 4,1 kWh/ton (6,2 kWh/ton). A codigestão de lamas de ETA e ETAR (80-20) permite obter 425,0 kWh/ton (651,7 kWh/ton).

A partir da estimativa do conteúdo energético e de acordo com os dados fornecidos pela entidade gestora do tratamento de águas e águas residuais, a produção anual de lamas referente a 2018, na ETAR de Castelo Branco foi cerca de 2 394,6 ton e na ETA de Santa Águeda cerca de 789,3 ton, foi possível estimar a produção de energia anual. Assim para os reatores B (ETA) com um conteúdo energético de 6,2 kWh/ton, as lamas da ETA representam cerca de 4 894 kWh/ano, correspondendo a um retorno económico em energia de 807 €/ano, considerando 0,1649 €/ kWh (Loja da Luz, 2019). Face à produção anual de lamas da ETA de Santa Águeda estima-se um custo de cerca de 31 335 €/ano do encaminhamento para aterro sanitário, sem contabilizar os custos de transporte e com a valorização energética através da DA é possível estimar um retorno de 807 €/ano, o que equivale a uma poupança anual de cerca de 32 142 €.

Na codigestão de lamas de ETA com lamas de ETAR, os reatores G apresentaram a maior produção de metano equivalente a 3,9 kWh / kg SV nas condições de trabalho ( $T = 30^{\circ}\text{C}$ ), 3,3 kWh / kg SV para condições PTN e correspondente a 651,7 kWh/ton lamas. Considerando a produção anual de lamas de ETAR de 2 394,6 ton estima-se um custo de cerca de 47 891,6 €/ano apenas com o encaminhamento para aterro sanitário, com a possível valorização energética estima-se um retorno de 257 453 €/ano, o que equivale a uma poupança anual de cerca de 305 344 €.

## **8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS**

No presente trabalho pretendeu-se avaliar a possibilidade de codigestão anaeróbia de lamas de ETA com lamas de ETAR com valorização energética, de modo a contribuir para a gestão sustentável das lamas, desviando este tipo de resíduos do encaminhamento para aterro sanitário, promovendo a produção de uma energia renovável (biogás) e fomentando a economia circular no setor das águas e águas residuais.

Face aos resultados obtidos nos ensaios de PMB 1 e 2 verificaram-se produções específicas de metano diferentes em função do tipo de substratos e dos inóculos utilizados. Como era expectável, face à composição físico-química dos substratos, a digestão anaeróbia de lamas de ETAR apresentou valores superior (reatores A) 290 mL CH<sub>4</sub> / g SV (257 N mL CH<sub>4</sub> / g SV) relativamente à digestão de lamas de ETA (reatores B) 41 mL CH<sub>4</sub> / g SV (36 N mL CH<sub>4</sub> / g SV). No entanto, a codigestão de ambos os substratos é viável apresentando um ligeiro decréscimo (reatores C), mas no ensaio de PMB 2 a produção específica de metano dos cosubstratos (reatores G – 80 LM ETAR + 20 LE ETA) é significativa com 596 mL CH<sub>4</sub> / g SV (502 N mL CH<sub>4</sub> / g SV).

Para a mistura 80-20 dos cosubstratos, os reatores C tiveram uma produção máxima de 208 mL CH<sub>4</sub> / g SV (187 N mL CH<sub>4</sub> / g SV) e os reatores G de 596 mL CH<sub>4</sub> / g SV (502 N mL CH<sub>4</sub> / g SV), o que se deve à maior atividade do inóculo utilizado nos reatores G, H e J.

No ensaio de PMB 2 também foi estudada a influência da adição de material condutor de carbono, através da aplicação de CA granulado e CA em pó, tendo-se observado que a aplicação de CA teve um efeito negativo na produção específica de metano.

Com os resultados obtidos da produção específica de metano foram estimados os conteúdos energéticos para cada série de reatores. Os reatores B (lamas de ETA) apresentaram menores valores do conteúdo energético, com 0,3 kWh / kg SV para as condições de trabalho (T = 30°C), 0,2 kWh / kg SV para condições PTN e correspondente a 6,2 kWh/ton lamas. O atual destino final (aterro sanitário) das lamas da ETA de Santa Águeda representa cerca de 31 335 €/ano e com a valorização energética através da DA é possível estimar um retorno de 807 €/ano, o que equivale a uma poupança anual de cerca de 32 142 €.

Para a codigestão de lamas de ETA e lamas de ETAR, os reatores G apresentaram a maior produção de metano equivalente a 3,9 kWh / kg SV ( $T = 30^{\circ}\text{C}$ ), 3,3 kWh / kg SV para condições PTN e correspondente a 652 kWh/ton lamas. A produção anual de lamas de ETAR e de ETA, tem um custo estimado de cerca de 47 892 €/ano (aterro sanitário), com a possível valorização energética estima-se um retorno de 257 453 €/ano, o que equivale a uma poupança anual de cerca de 305 344 €.

Como perspectivas de trabalhos futuros sugere-se a realização de ensaios de digestão anaeróbia: com diferentes proporções cosubstratos estudados e a introdução de outros substratos, nomeadamente os óleos e gorduras das ETAR e resíduos urbanos, por forma a otimizar todo o processo e a potenciar a valorização energética, e com a adição de diferentes doses e granulometrias de carvão ativado por forma a avaliar mais detalhadamente a influência deste material condutor de carbono.

Também é importante realizar um estudo económico da implementação da digestão anaeróbia de lamas de ETA e ETAR à escala real, incluindo custos de construção dos reatores e de operação e manutenção.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abelleira-Pereira, J. M., Pérez-Elvira, S. I., Sánchez-Oneto, J., Cruz, R., Portela, J. R. & Nebot, E. (2015). Enhancement of methane production in mesophilic anaerobic digestion of secondary sewage sludge by advanced thermal hydrolysis pretreatment. *Water Research*, 71, 330-340. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.027>
- Adekunle, A., Badejo, A., Olusola, A. & Adeyemo, J. (2017). Characteristics of Sludge from Different Water Plants. *Journal of Experimental Research*, 5(2)
- AdP (2017). *Relatório de Sustentabilidade 2017*. Águas de Portugal, SGPS, S.A.. Acedido de: [https://www.adp.pt/pt/comunicacao/publicacoes/downloads/pub\\_pdf22\\_pt.pdf](https://www.adp.pt/pt/comunicacao/publicacoes/downloads/pub_pdf22_pt.pdf), Obtido em Dezembro de 2019
- AdP (2018). *Relatório de Sustentabilidade 2018*. Águas de Portugal, SGPS, S.A.. Acedido de: [https://www.adp.pt/pt/comunicacao/publicacoes/downloads/pub\\_pdf26\\_pt.pdf](https://www.adp.pt/pt/comunicacao/publicacoes/downloads/pub_pdf26_pt.pdf), Obtido em Dezembro de 2019
- Afaplan (2019). *Afaplan*. Acedido de: <https://afaplan.com/projecto?id=105>, Obtido em Outubro de 2019
- Ahmad, T., Ahmad, K. & Alam, M. (2016). Characterization of water treatment plant's sludge and its safe disposal options. *Procedia Environmental Sciences*, 35, 950-955. doi:<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.088>
- Alvarenga, P., Ferreira, C., Mourinha, C., Palma, P. & Varennes, A. (2018). Chemical and ecotoxicological effects of the use of drinking-water treatment residuals for the remediation of soils degraded by mining activities. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 161, 281-289. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.05.094>
- Alves, C. (2010). *Tratamento de Águas de Abastecimento 3ª Edição*. Publindústria

- Amha, Y., Sinha, P., Lagman, J., Gregori, M. & Smith, A. (2017). Elucidating microbial community adaptation to anaerobic co-digestion of fats, oils, and grease and food waste. *Water Research*, 123, 277-289. doi:10.1016/j.watres.2017.06.065
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., . . . Van Lier, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water science and technology*, 59, 927-934
- Anuar, N., Man, H., Idrus, S. & Daud, N. (2018). Biochemical methane potential (BMP) from anaerobic co-digestion of sewage sludge and decanter cake. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 368, 012027. doi:10.1088/1757-899x/368/1/012027
- APA (2013). *Gestão de Lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas*. Agência Portuguesa do Ambiente. Acedido de: [https://apambiente.pt/\\_zdata/Politicar/Residuos/Lamas.pdf](https://apambiente.pt/_zdata/Politicar/Residuos/Lamas.pdf), Obtido em Dezembro de 2019
- APA (2019). Agência Portuguesa do Ambiente. Acedido de: <https://apambiente.pt/?ref=16&subref=84&sub2ref=972&sub3ref=1264> , Obtido em Dezembro de 2019
- APHA (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation
- Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J. & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 755-781. doi:<https://doi.org/10.1016/j.peccs.2008.06.002>
- Biogas renewable energy* (2009). Acedido de: [http://www.biogas-renewable-energy.info/biogas\\_composition.html](http://www.biogas-renewable-energy.info/biogas_composition.html), Obtido em 23 de Dezembro de 2019
- Brito, A., Oliveira, J. & Peixoto, J. (2014). *Tratamento de Água para Consumo Humano e uso Industrial*. (Publindústria, Ed.)

Davis, M. (2010). *Water and Wastewater Engineering*. McGraw-Hill Education, LLC  
CoreSource

Decisão 2014/955/UE da Comissão, de 18 de Dezembro de 2014

Decreto-Lei nº 73/2011 de 17 de Junho, Ministério do Ambiente, Diário da República  
Série I (2011)

Decreto-Lei nº 92/2010 de 26 de Julho, Ministério da Economia, da Inovação e do  
Desenvolvimento, Diário da República Série I nº143

Decreto-Lei nº 119/2019 de 21 de Agosto, Ministério do Ambiente, Diário da República  
Série I nº 159 (2019)

Decreto-Lei nº 133/2015 de 13 de Julho, Ministério do Ambiente, Diário da República  
Série I (2015)

Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de Junho, Ministério do Ambiente, Diário da República,  
Série I-A nº 139 (1997)

Decreto-Lei nº 152/2017 de 7 de Dezembro, Ministério do Ambiente, Diário da República  
Série I nº235

Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, Ministério do Ambiente, Diário da República Série  
I-A nº 176 (1998)

Decreto-Lei nº 276/2009 de 2 de Outubro, Ministério do Ambiente, Diário da República,  
Série I nº192 (2009)

Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto, Ministério do Ambiente, Diário da República  
Série I n.º 164/2007 (2007)

Degremont. (s.d.). *Estação de Tratamento de Água de Santa Águeda*. Acedido de:  
<http://www.degremont.pt/pt/index.php/disenho-y-construccion/etap-dyc-ref/230-estacao-de-tratamento-de-agua-de-santa-agueda.html>, Obtido em 14 de Outubro de 2019

- Deublein, D. & Steinhauser, A. (2008). *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*. Wiley-VCH
- Ebrahimi-Nik, M., Heidari, A., Azghandi, S., Mohammadi, F. & Younesi, H. (2018). Drinking water treatment sludge as an effective additive for biogas production from food waste kinetic evaluation and biomethane potential test. *Bioresource Technology*, 260, 421-426. doi:10.1016/j.biortech.2018.03.112
- Elbeshbishy, E., Nakhla, G. & Hafez, H. (2012). Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: influence of inoculum pre-incubation and inoculum source. *Bioresource technology*, 110, 18-25
- ERSAR (2019). *Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal*. ERSAR. Acedido de: <http://www.ersar.pt/pt/site-publicacoes/Paginas/edicoes-anuais-do-RASARP.aspx>, Obtido em Dezembro de 2019
- Filer, J., Ding, H. & Chang, S. (2019). Biochemical methane potential (BMP) assay method for anaerobic digestion research. *Water*, 11, 921
- Fonte, B. (2017). *Avaliação de Desempenho de ETAR - Balanços de Massa*. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa do Instituto Politécnico de Lisboa
- Gonçalves, J. C. (2017). *Análise das tecnologias correntes para o tratamento e secagem de lamas de ETAR*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
- González, I., Serrano, A., García-Olmo, J., Gutiérrez, M., Chica, A. & Martín, M. (2017). Assessment of the treatment, production and characteristics of WWTP sludge in Andalusia by multivariate analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 609-620. doi:<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.05.008>
- Gunaseelan, V. N. (1997). Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review. *Biomass and Bioenergy*, 13, 83-114. doi:[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)00020-2)

- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., . . . Wierinck, I. (2016). Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Science and Technology*, *74*, 2515-2522. doi:10.2166/wst.2016.336
- Hosseini, S. & Wahid, M. (2013). Biogas utilization: Experimental investigation on biogas flameless combustion in lab-scale furnace. *Energy Conversion and Management*, *74*, 426-432. doi:https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.06.026
- Ippolito, J. A., Barbarick, K. A. & Elliott, H. A. (2011). Drinking Water Treatment Residuals: A Review of Recent Uses. *Journal of Environment Quality*, *40*, 1. doi:10.2134/jeq2010.0242
- Park, J. H., Kang, H. J., Park, K. H. & Park, H. D. (2018). Direct interspecies electron transfer via conductive materials: A perspective for anaerobic digestion applications. *Bioresource Technology*, *254*, 300-311. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.095
- Keucken, A., Habagil, M., Batstone, D., Jeppsson, U. & Arnell, M. (2018). Anaerobic Co-Digestion of Sludge and Organic Food Waste—Performance, Inhibition, and Impact on the Microbial Community. *Energies*, *11*, 2325. doi:10.3390/en11092325
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M. M. & Dawson, L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, *31*, 1737-1744. doi:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.03.021
- Kougias, P. & Angelidaki, I. (2018). Biogas and its opportunities - A review. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, *12*. doi:10.1007/s11783-018-1037-8
- Krishna, K., Aryal, A. & Jansen, T. (2016). Comparative study of ground water treatment plants sludges to remove phosphorous from wastewater. *Journal of Environmental Management*, *180*, 17-23. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.006
- Kyncl, M. (2008). Opportunities for Water Treatment Sludge Re-use. *GeoScience Engineering*, p. 11-22

- Lastella, G., Testa, C., Cornacchia, G., Notornicola, M., Voltasio, F. & Sharma, V. (2002). Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. *Energy Conversion and Management*, 43, 63-75. doi:[https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00011-5](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00011-5)
- Lim, S. J. & Fox, P. (2013) Biochemical Methane Potential (BMP) Test for Thickened Sludge Using Anaerobic Granular Sludge at Different Inoculum/Substrate Ratios. *Biotechnol. Bioproc. E.* (2013). doi: 10.1007/s12257-012-0465-8
- Liu, T. & Sung, S. (2002). Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methanogens. *Water Science and Technology*, 45, 113-120
- Loja da Luz (2019). Acedido de: <https://lojaluz.com/fornecedores/edp/tarifas>, Obtido em Dezembro de 2019
- Marecos do Monte, H., Santos, M. T., Barreiros, A. M. & Albuquerque, A. (2016). *Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico, Serie Cursos Técnicos da ERSAR CT5*. ERSAR. ISEL. UBI. Acedido de: <http://www.ersar.pt/pt/site-comunicacao/site-noticias/documents/ct5-trataguasresiduais.pdf>, Obtido em Maio de 2019
- Marguti, A., Filho, S. & Piveli, R. (2018). Full-scale effects of addition of sludge from water treatment stations into processes of sewage treatment by conventional activated sludge. *Journal of environmental management*, 215, 283-293. doi:10.1016/j.jenvman.2018.03.072
- Mata-Alvarez, J., Macé, S. & Llabrés, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 74, 3-16. doi:[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00023-7)
- Mes, T., Stams, A., Reith, J. & Zeeman, G. (2003). Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. *Bio-methane & Bio-hydrogen: status and perspectives of biological methane and hydrogen production*, 58-102
- Monnet, F. (2003). *An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes*

- Monte, M. M. (2010). *Contributo para o Estudo da Valorização Energética de Biogás em Estações de Tratamento de Águas Residuais*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre., Universidade Nova de Lisboa
- Nair, A. & Ahammed, M. (2015). The reuse of water treatment sludge as a coagulant for post-treatment of UASB reactor treating urban wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 96, 272-281. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.037>
- Nguyen, T. (2014). *Biomethane Potential Test For Rapid Assessment of Anaerobic Digestion of Sewage Sludge: Co-digestion with glycerol and trace organic removal*. Degree of Master of Philosophy, University of Wollongong
- Ohemeng-Ntiamoah, J. & Datta, T. (2019). Perspectives on variabilities in biomethane potential test parameters and outcomes: A review of studies published between 2007 and 2018. *Science of The Total Environment*, 664, 1052-1062. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.088>
- Ooi, T., Yong, E., Din, M., Rezania, S., Aminudin, E., Chelliapan, S., . . . Park, J. (2018). Optimization of aluminium recovery from water treatment sludge using Response Surface Methodology. *Journal of Environmental Management*, 228, 13-19. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.008>
- Pereira, A. (2013). *Co-digestão anaeróbia de resíduos verdes e lamas de ETAR para produção de biogás*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Lisboa
- Pham, T., Kaushik, R., Parshetti, G., Mahmood, R. & Balasubramanian, R. (2015). Food waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions. *Waste Management*, 38, 399-408. doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.004>
- Pires, M. P. (2015). *Análise da eficiência do processo de digestão anaeróbia de lamas da ETAR municipal do Choupal*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra

- Prabhu, M. & Mutnuri, S. (2016). Anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste. *Waste Management & Research*, 34, 307-315. doi:10.1177/0734242x16628976
- Raheem, A., Sikarwar, V., He, J., Dastyar, W., Dionysiou, D., Wang, W. & Zhao, M. (2018). Opportunities and challenges in sustainable treatment and resource reuse of sewage sludge: A review. *Chemical Engineering Journal*, 337, 616-641. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.149
- Raposo, F., Borja, R., Rincon, B. & Jimenez, A. (2008). Assessment of process control parameters in the biochemical methane potential of sunflower oil cake. *Biomass and Bioenergy*, 32, 1235-1244. doi:10.1016/j.biombioe.2008.02.019
- Raposo, F., Fernández-Cegrí, V., Rubia, M. A., Borja, R., Béline, F., Cavinato, C., . . . Wilde, V. (2011). Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. doi:https://doi.org/10.1002/jctb.2622
- Regulamento (UE) nº 1357/2014 da Comissão, de 18 de dezembro de 2014
- Rodrigues, R., Rodrigues, D., Klepacz-Smolka, A., Martins, R. & Quina, M. (2019). Comparative analysis of methods and models for predicting biochemical methane potential of various organic substrates. *Science of The Total Environment*, 649, 1599-1608. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.270
- Rodríguez, N. H., Martínez-Ramírez, S., Blanco-Varela, M. T., Guillem, M., Puig, J., Larrotcha, E. & Flores, J. (2011). Evaluation of spray-dried sludge from drinking water treatment plants as a prime material for clinker manufacture. *Cement and Concrete Composites*, 33, 267-275. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.10.020
- Sales, A., De Souza, F. R., Dos Santos, W. N., Zimer, A. M. & Almeida, F. D. C. R. (2010). Lightweight composite concrete produced with water treatment sludge and sawdust: Thermal properties and potential application. *Construction and building materials*, 24(12), 2446-2453

- Santos, M. T. (2010). *Contribuição para o Estudo da Digestão Anaeróbia de Resíduos Orgânicos*. Dissertação de Doutaramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
- Silva, C., Astals, S., Peces, M., Campos, J. L. & Guerrero, L. (2018). Biochemical methane potential (BMP) tests: Reducing test time by early parameter estimation. *Waste Management*, 71, 19-24. doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.009>
- Silva, D. (2017). *Valorização de lamas de ETA na operação de decantação assistida em ETAR*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
- Sousa, R. (2005). *Estratégias de Gestão de Lamas das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Extrusão de Lamas para Aplicação na Agricultura*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
- Spencer, R. R., Shuckrow, A. J. & Ferguson, J. F. (1976). The Addition of Powdered Activated Carbon to Anaerobic Digesters: Effects on Methane Production. *For presentation at the National Conference on Environmental Engineering Research*. Seattle, Washington
- Sun, H., Kovalovszki, A., Tsapekos, P., Alvarado-Morales, M., Rudatis, A., Wu, S., . . . Angelidaki, I. (2019). Co-digestion of *Laminaria digitata* with cattle manure: A unimodel simulation study of both batch and continuous experiments. *Bioresource Technology*, 276, 361-368. doi:[10.1016/j.biortech.2018.12.110](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.110)
- Tchobanoglous, G., Burton, F. & Stensel, H. (2014). *Metcalf & Eddy Wastewater Engineering Treatment and Reuse* (4<sup>a</sup> ed.). McGraw Hill
- Triolo, J., Pedersen, L., Qu, H. & Sommer, S. (2012). Biochemical methane potential and anaerobic biodegradability of non-herbaceous and herbaceous phytomass in biogas production. *Bioresource Technology*, 125, 226-232. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.079>

- Uwimana, A., Nhapi, I., Wali, U., Hoko, Z. & Kashaigili, J. (2010). Sludge characterization at Kadahokwa water treatment plant, Rwanda. *Water Science and Technology: Water Supply*, 10, 848-859. doi:DOI: 10.2166/ws.2010.377
- Vasco-Correa, J., Khanal, S., Manandhar, A. & Shah, A. (2018). Anaerobic digestion for bioenergy production: Global status, environmental and techno-economic implications, and government policies. *Bioresource Technology*, 247, 1015-1026. doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.004
- Vögeli, Y., Lohri, C. R., Gallardo, A. B., Diener, S. & Zurbrugg, C. (2014). *Anaerobic digestion of biowaste in developing countries. Practical information and case studies*. Dübendorf, Switzerland: Eawag – Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology
- Wang, B., Strömberg, S., Li, C., Nges, I., Nistor, M., Deng, L. & Liu, J. (2015). Effects of substrate concentration on methane potential and degradation kinetics in batch anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 194, 240-246. doi:10.1016/j.biortech.2015.07.034
- Wang, T., Qin, Y., Cao, Y., Han, B. & Ren, J. (2017). Simultaneous addition of zero-valent iron and activated carbon on enhanced mesophilic anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 22371-22381. doi:https://doi.org/10.1007/s11356-017-9859-7
- Weiland, P. (2009). Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85, 849-860. doi:10.1007/s00253-009-2246-7
- Xu, S., Han, R., Zhang, Y., He, C. & Liu, H. (2018). Differentiated stimulating effects of activated carbon on methanogenic degradation of acetate, propionate and butyrate. *Waste Management*, 76, 394-403. doi:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.037
- Yang, Y., Zhang, Y., Li, Z., Zhao, Z., Quan, X. & Zhao, Z. (2017). Adding granular activated carbon into anaerobic sludge digestion to promote methane production and sludge decomposition. *Journal of Cleaner Production*, 149, 1101-1108

- Yazdani, M., Ebrahimi-Nik, M., Heidari, A. & Abbaspour-Fard, M. (2019). Improvement of biogas production from slaughterhouse wastewater using biosynthesized iron nanoparticles from water treatment sludge. *Renewable Energy*, 135, 496-501. doi:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.019>
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J. & Tan, T. (2014). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 383-392. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.038>
- Zhang, J., Zhang, L., Loh, K.-C., Dai, Y. & Tong, Y. W. (2017). Enhanced anaerobic digestion of food waste by adding activated carbon: Fate of bacterial pathogens and antibiotic resistance genes. *Biochemical Engineering Journal*, 128, 19-25. doi:<https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.09.004>
- Zhang, J., Zhao, W., Zhang, H., Wang, Z., Fan, C., & Zang, L. (2018). Recent achievements in enhancing anaerobic digestion with carbon-based functional materials. *Bioresource technology*, 266, 555-567



## **ANEXOS**

### **Anexo I - Métodos Analíticos**

#### **pH**

##### **Método**

O pH é dado por  $-\log [H^+]$ , variando de 0 a 14. O pH foi determinado através de um medidor de elétrodos específicos, da marca ORION modelo 720 A, com eletrodo combinado de pH e sonda de temperatura. Previamente o medidor foi calibrado com soluções tampão de pH 4, 7 e 10 da HACH.

##### **Material**

- Soluções padrões de pH 4, 7 e 10 da HACH;
- Medidor de pH, marca ORION e modelo 720 A;
- Copos de precipitação;
- Agitador eletromagnético, marca VELP e modelo MST 5L.

##### **Procedimento Experimental**

###### Calibração do Eletrodo

- 1) Retirar o eletrodo da solução de conservação, lavar com água destilada o eletrodo, secar cuidadosamente com papel;
- 2) Mergulhar o eletrodo nas soluções padrões de pH 4, ligar o modo de calibração e deixar estabilizar para obter a leitura de 4,0;
- 3) Repetir o ponto 2 para os padrões de pH 7 e 10;
- 4) Após a calibração do eletrodo deve ser limpo e seco.

###### Medição do pH da amostra

- 5) Retirar o eletrodo da solução onde esta mergulhado, lavar com água destilada as paredes e fundo do eletrodo, secar cuidadosamente com papel;
- 6) Agitar a amostra e mergulhar o eletrodo na mesma. Acionar o modo de leitura e registrar o valor de pH obtido;
- 7) Após a medição, lavar e secar o eletrodo e mergulhar novamente na solução inicial.

## **Sólidos Totais, Fixos e Voláteis**

### **Métodos**

Os sólidos foram determinados de acordo com os seguintes métodos (APHA, 2017): ST – método 2540 B; SF e SV – método 2540 E.

### **Fundamento do Método**

Os ST representam o resíduo que permanece na cápsula após evaporação em banho termostaticado e secagem em estufa a 103-105°C, indicando a quantidade de matéria mineral e orgânica presente na amostra. Os ST podem ser divididos em SF e SV através da ignição a 550°C. Os SF representam a fração de sólidos que permanecem após ignição 550°C e a fração perdida após ignição representa os SV.

### **Material**

- Cápsulas de porcelana;
- Balança analítica, marca METTLER TOLEDO, modelo AG204;
- Banho termostaticado;
- Estufa, marca HORO, Dr. Ing. A. Hofman;
- Excicador;
- Mufla, marca Heraeus, modelo M 110;
- Diverso material de vidro.

### **Procedimento Experimental**

#### Taragem das cápsulas

- 1) Identificar as cápsulas e colocá-las na mufla durante 1 h a 550°C, porque com a mesma cápsula procedeu-se à determinação de ST, SF e SV;
- 2) Retirar da mufla, colocar no excicador até ficar à temperatura ambiente e pesar a cápsula;
- 3) Repetir o ponto 1 e 2 até obter um peso constante (a diferença entre pesagens não deve ser superior a 0,0005 g).

#### Determinação de ST, SF e SV

- 4) Colocar a amostra das lamas numa cápsula previamente tarada e colocar em banho termostaticado (Figura I.1) para evaporação;
- 5) Colocar a cápsula com amostra na estufa (Figura I.2) a 103-105°C durante 1 h;
- 6) Retirar da estufa, colocar no excicador até ficar à temperatura ambiente e pesar a cápsula;
- 7) Repetir o ponto 5 e 6 até obter um peso constante (a diferença entre pesagens não deve ser superior a 0,0005 g);
- 8) Registrar os valores das pesagens para determinação dos ST;
- 9) Colocar a cápsula com o resíduo seco na mufla a 550°C, durante 1 h;
- 10) Retirar da mufla, colocar no excicador até ficar à temperatura ambiente e pesar a cápsula;
- 11) Colocar novamente a cápsula na mufla a 550°C durante 1 h até obter um peso constante (a diferença entre pesagens não deve ser superior a 0,0005 g);
- 12) Registrar os valores das pesagens para determinação do SF e SV.



**Figura I.1.** Determinação de sólidos – banho termostaticado



**Figura I.2.** Determinação de sólidos – estufa

## Cálculos

Os ST, SF e SV foram determinados pelas Expressões 15, 16 e 17, respetivamente.

$$ST (mg/g) = \frac{(A - B) \times 1000}{C - B} \quad (15)$$

$$SF (mg/g) = \frac{(D - B) \times 100}{C - B} \quad (16)$$

$$SV (mg/g) = ST - SF \quad (17)$$

Onde:

- A: Massa da cápsula + amostra seca a 103-105°C (mg);
- B: Massa da cápsula a 550°C (mg);
- C: Massa da amostra de lamas + cápsula (mg);
- D: Massa da cápsula + amostra após ignição a 550°C (mg).

## **Alcalinidade**

### **Método**

A alcalinidade foi determinada de acordo com o método 2320 B – Titulação (APHA, 2017).

### **Fundamento do Método**

Os íões presentes numa amostra são resultantes da dissociação ou hidrólise dos solutos presentes na amostra e reagem com a adição do ácido padronizado. A alcalinidade depende do ponto final da titulação, ou seja, do pH (4,5 e 8,3) (APHA, 2017).

### **Material**

- Erlenmeyers de 250 mL;
- Buretas;
- Pipetas 50 mL;
- Pompeite;
- Vidro de relógio;
- Agitador, marca IKA, modelo A-06;
- Barra magnética;
- Eléctrodo de pH, marca ORION, modelo 720A;
- Copos de precipitação;
- Outro material corrente de laboratório.

### **Reagentes**

Carbonato de sódio 0,05N

- Secar 3 g de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a  $250^\circ\text{C}$  por 4 h e deixar arrefecer à temperatura ambiente no exsiccador;
- Pesar 2,5 g e transferir para um balão volumétrico de 1 L, encher o balão com água destilada até perfazer o volume, agitar até dissolver.

#### Ácido clorídrico 0,1N

- Diluir 8,4 mL (ver cálculos abaixo) de ácido clorídrico (HCl) em 500 mL de água destilada e transferir para um balão volumétrico.

HCl a 37%; m de HCl = 100 g; densidade massa volúmica HCl = 1,179 g/mL;

$$\text{MM}(\text{HCl}) = 36,46 \text{ g/mol}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Leftrightarrow V = \frac{100}{1,179} = 84,82 \text{ mL}$$

$$m \text{ HCl } 0,1\text{N} = 0,1\text{N HCl} \times 36,46 \text{ g/mol} = 3,646 \text{ g}$$

$$\text{mL HCl} = \frac{3,646 \text{ g} \times 84,82 \text{ mL}}{37 \text{ g}} = 8,4 \text{ mL HCl}$$

#### Ácido clorídrico 0,02N

- Diluir 100 mL do ácido clorídrico padrão 0,1N em 500 mL de água destilada e transferir para um balão volumétrico;
- Deixar arrefecer e perfazer o volume de 1000 mL.

#### Vermelho de metilo

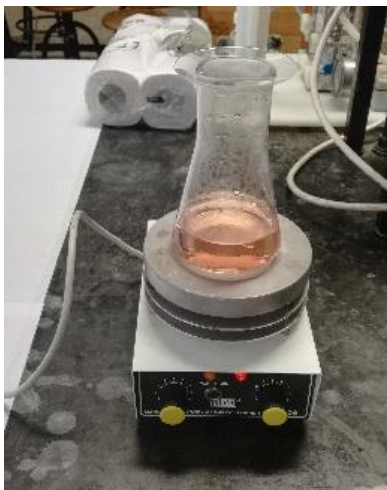
- Dissolver 0,1 g do vermelho de metilo em 60 mL de álcool etílico a 95% e 40 mL de água destilada.

### **Procedimento Experimental**

#### Padronizar a solução de ácido clorídrico 0,02N

- 1) Colocar num erlenmeyer 15 mL de carbonato de sódio 0,05N com cerca de 60 mL de água destilada;
- 2) Colocar 3 gotas de vermelho de metilo;
- 3) Lavar e encher a bureta com ácido clorídrico 0,02N e titular até à mudança de cor de amarelo para vermelho;
- 4) Colocar a ferver suavemente durante 3 a 5 min, tapado com um vidro de relógio (Figura I.3);

- 5) Lavar tampa de vidro para dentro do balão erlenmeyer e deixar arrefecer à temperatura ambiente;
- 6) Titular até mudança de cor para vermelho (depois de aquecido volta à cor inicial amarelo);
- 7) Calcular a normalidade.



**Figura I.3.** Ebulição da padronização do HCl – Determinação de alcalinidade

#### Curva de titulação potenciométrica

- 8) Diluir 50 mL de amostra num erlenmeyer até obter um sobrenadante clarificado;
- 9) Colocar uma barra magnética no erlenmeyer;
- 10) Colocar o erlenmeyer no agitador eletromagnético;
- 11) Lavar o eléctrodo com água destilada e secar com papel, introduzir o eléctrodo no erlenmeyer que contém a amostra e ligar o agitador eletromagnético;
- 12) Medir o pH da amostra. Se for superior a 5,75 adicionar solução padronizada de HCl 0,02 N até pH 5,75. Registrar volume gasto;
- 13) Continuar a adição até pH 4,5. Registrar volume gasto;
- 14) Baixar o pH até valor inferior que 3. Desprezar o volume gasto;
- 15) Retirar o eléctrodo da amostra e lavá-lo com água destilada;
- 16) Efetuar os cálculos.

#### **Cálculos**

A normalidade do HCl foi calculada de acordo com a expressão 18.

$$N = \frac{A \times B}{53,00 \times C} \quad (18)$$

Onde:

- A: Concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (g/L);
- B: Volume de solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (mL);
- C: Volume de HCL 0,02N (mL).

A alcalinidade das amostras foi dada pela expressão 19.

$$\text{Alcalinidade, mg CaCO}_3/\text{L} = \frac{A \times N \times 50\,000}{V} \quad (19)$$

Onde:

- A: Volume de HCl 0,02N (mL);
- N: Normalidade do HCl (0,02N);
- V: Volume amostra (mL).

### Carência Química de Oxigênio

#### Método

A CQO foi determinada de acordo com o método 5220 B – Refluxo aberto (APHA, 2017).

#### Fundamento do Método

O método baseia-se no facto de muitos compostos orgânicos serem oxidados pelo dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), na presença do catalisador sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) à temperatura de ebulição com refluxo (o refluxo evita a perda dos componentes voláteis existentes na amostra) para que a oxidação se torne o mais completa possível. O excesso de dicromato de potássio é posteriormente determinado por titulação com a solução aferida de sal de Mohr (sulfato de ferro e amónia), utilizando como indicador a ferroína.

#### Material

- Tubos da digestão;
- Condensadores;
- Chaminé dos condensadores;
- Digestor de CQO, marca VELP, modelo DK20;
- Esferas de vidro;
- Pipetas 5, 25 e 50 mL;

- Balão volumétrico de 200 e 250 mL;
- Erlenmeyers de 200 e 250 mL;
- Provetas 100 mL;
- Buretas;
- Pompe;e;
- Suporte para tubos de digestão.

## Reagentes

### Solução padrão de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 0,25 N

- Pesar 12,259 g de dicromato de potássio, previamente seco, a 150°C, numa estufa durante 2 horas;
- Dissolver o dicromato de potássio em água destilada e perfazer o volume de 1000 mL.

### Solução ácida catalisadora

- Adicionar sulfato de prata (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), na proporção de 5,5 g (543,48mL, cálculos abaixo) de sulfato de prata por kg de ácido sulfúrico e deixar dissolver.

$$\text{Massa volúmica H}_2\text{SO}_4 = 1,84 \text{ g/cm}^3$$

$$D=M/V \Leftrightarrow V=M/D \Leftrightarrow V=1000/1,84 = 543,48 \text{ mL}$$

### Solução indicadora de ferroína

- Dissolver 0,3713 g de 1,10–fenantrolina mono-hidratada e 0,1738 g de sulfato de ferro II (FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O) em 25 mL de água destilada.

### Solução titulante de sulfato ferroso amoniacal 0,25N (Sal Mohr)

- Pesar 98,0 g de sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O) e dissolver em água destilada;
- Adicionar 20 mL de ácido sulfúrico e deixar arrefecer;
- Perfazer o volume de 1000 mL.

É necessário fazer a sua padronização, utilizando uma solução padrão de dicromato de potássio 0,25 N.

Sulfato de mercúrio (HgSO<sub>4</sub>) - Em pó.

## Procedimento Experimental

Realizar paralelamente a análise da amostra e do ensaio em branco (ambos em duplicado).

- 1) Pesar 1 g de sulfato de mercúrio e colocar no tubo da digestão;
- 2) Adicionar a amostra e misturar bem, agitando o tubo;
- 3) Adicionar lentamente 5,0 mL de solução ácida catalisadora, agitar com cuidado, para completa dissolução do sulfato de mercúrio. Deixar arrefecer para evitar possíveis perda de materiais voláteis;
- 4) Adicionar 25 mL de solução de dicromato de potássio 0,25 N, e misturar;
- 5) Adicionar 70 mL solução ácida catalisadora e misturar bem;
- 6) Colocar o condensador no tubo de digestão, adicionar 2 a 3 esferas no tubo e colocar no digestor devidamente seco no exterior, a 150 °C, durante 2 h (Figura I.4);
- 7) Deixar arrefecer o tubo de digestão até à temperatura ambiente (Figura I.5);
- 8) Lavar o condensador com água destilada;
- 9) Transferir para o balão volumétrico de 250 mL e aferir com água destilada;
- 10) Retirar 50 mL para o balão erlenmeyer e colocar 2 a 3 gotas do indicador de ferroína;
- 11) Lavar devidamente a bureta com a solução ácida catalisadora (sal Mohr), e encher com o sal Mohr;
- 12) Iniciar a titulação. O ponto final da titulação é indicado pela mudança de cor, de azul esverdeado para vermelho-castanho. Registrar volume gasto;
- 13) Fazer titulações em duplicado de modo a ter uma diferença inferior a 5% entre cada uma;
- 14) Efetuar os cálculos pela Expressão 20.

$$\text{CQO (mg O}_2\text{ / g)} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{m} \quad (20)$$

Onde:

A: Volume de solução titulante gasto no ensaio em branco (mL);

B: Volume da solução titulante gasto na determinação executada com a amostra (mL);

M: Concentração da solução titulante (solução de sulfato ferro II e amónio);

m: Massa de amostra (g);

8000: Fator de conversão para mg de O<sub>2</sub>.

### Padronização Sal Mohr

- 1) Num erlenmeyer colocar 25 mL de dicromato de potássio e 100 mL de água destilada;
- 2) Adicionar 30 mL de ácido sulfúrico concentrado e deixar arrefecer;
- 3) Colocar 2 a 3 gotas de indicador de ferroína;
- 4) Titular com sal Mohr até à mudança de cor para vermelho-castanho. Registrar o volume gasto;
- 5) Efetuar os cálculos pela Expressão 21.

$$N = \frac{V_{\text{dicromato}}}{V_{\text{gasto Sal Mohr}}} \times 0,25 \text{ N} \quad (21)$$



Figura I.4. Digestor CQO

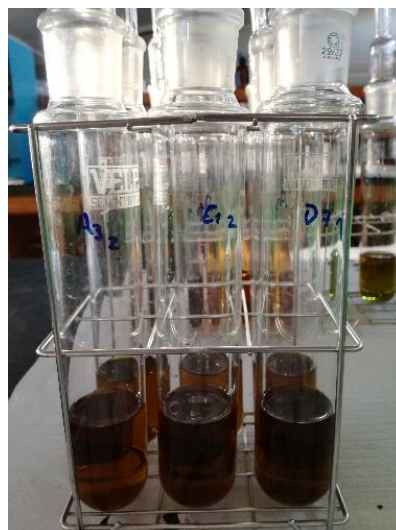


Figura I.5. Determinação de CQO - tubos de digestão

## Anexo II – Publicações Científicas

Resumo submetido ao Fórum de Engenharia Química e Biológica 2019

### Valorização Energética de Lamas de ETA e ETAR por Codigestão Anaeróbia

Santos, F.<sup>1\*</sup>, Santos, M. T.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Área Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

\*filipasantos\_30@hotmail.com

O tratamento de águas e águas residuais produzem quantidades significativas de lamas, que devem ser tratadas adequadamente de modo a minimizar os problemas ambientais e maximizar a recuperação de materiais e energia. A produção de biogás a partir das lamas é uma fonte de energia renovável, contribuindo para o desenvolvimento sustentável. O potencial bioquímico de metano (BMP) é um dos parâmetros mais utilizados para avaliar a biodegradabilidade de diferentes substratos, permitindo obter a produção máxima de metano por digestão anaeróbia [1-3]. No presente trabalho pretende-se otimizar a produção de metano de misturas de lamas provenientes do tratamento de águas e águas residuais. Assim, os substratos são provenientes de uma estação de tratamento de águas (lamas espessadas) e de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR) (lama mista) da zona centro de Portugal. Como inóculo é aplicada lama digerida de digestores anaeróbios de ETAR. Nos testes de BMP foram analisadas diferentes misturas dos referidos substratos, incluindo reatores com apenas inóculo (branco) e reatores com glucose como substrato (controlo), correspondendo a cerca de 60 reatores. Os reatores anaeróbios utilizados são recipientes em vidro (500 mL) com rolha de borracha butírica, os quais foram mantidos  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ , num banho termostático, durante 21 d, com monitorização de diversos parâmetros do conteúdo dos reatores, CQO, ST, SVT, SFT e caracterização quantitativa (volumetria) e qualitativa (cromatografia gasosa) do biogás. Os resultados mostraram uma produção de biogás significativa, apresentando valores entre 179 e 299 mL  $\text{CH}_4/\text{g SV}$ .

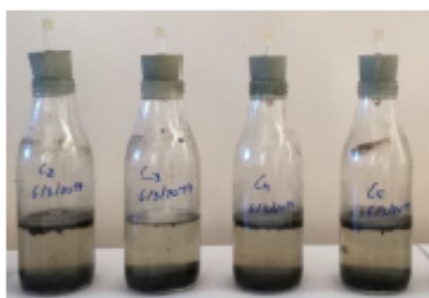



Figura 1: Reatores de digestão anaeróbia de 500 mL

#### REFERÊNCIAS

- [1] Cabrita, T. M., Santos, M. T., Barreiros, A. M., Biochemical methane potential applied to solid wastes – review, Proceedings of 4th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Limassol, 2016.
- [2] Raposo, F., et al. *J Chem Technol Biotechnol.* 2011, 86, 1088–1098.
- [3] Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., et al., *Water Science & Technology.* 2016, 74.11, 2515 - 2522.

Área científica: Química e Ambiente

Comunicação em painel apresentada no Fórum de Engenharia Química e Biológica 2019




**ISEL**  
INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

**Valorização Energética de Lamas de ETA e ETAR por Codigestão Anaeróbia**

Santos, F.<sup>1</sup>, Santos, M.T.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Área Departamental de Engenharia Química, ISEL - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal.

\*filipasantos\_30@hotmail.com



**Resumo**

O tratamento de águas e águas residuais produzem quantidades significativas de lamas, que devem ser tratadas adequadamente de modo a minimizar os problemas ambientais e maximizar a recuperação de materiais e energia. A produção de biogás a partir das lamas é uma fonte de energia renovável, contribuindo para o desenvolvimento sustentável. O potencial bioquímico de metano (BMP) é um dos parâmetros mais utilizados para avaliar a biodegradabilidade de diferentes substratos, permitindo obter a produção máxima de metano por digestão anaeróbia [1-3]. No presente trabalho pretende-se otimizar a produção de metano de misturas de lamas provenientes do tratamento de águas e águas residuais.

**Introdução**

A produção de lamas no tratamento de água e água residual possuem características diferentes. No tratamento de águas são usualmente aplicadas as seguintes operações: coagulação, floculação, sedimentação e filtração, pelo que as lamas são maioritariamente constituídas por compostos inorgânicos, principalmente hidróxido de alumínio ou hidróxido de ferro [4].

Uma alternativa mais benéfica do ponto de vista sustentável, para o tratamento das lamas, é o co-tratamento da mistura de lama de Estação de Tratamento de Água com lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuais, por digestão anaeróbia (DA). A DA é um processo biológico pelo qual uma mistura complexa de microrganismos transformam materiais orgânicos, na ausência de oxigénio, em biogás, composto por cerca de 60 % de metano (CH<sub>4</sub>) e 40% de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o que permite a sua valorização energética. Este processo possui quatro fases, hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese (Figura 1). O digerido pode ser utilizado como fertilizante.

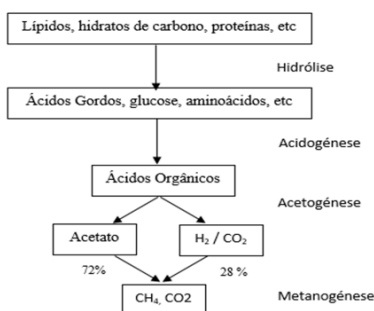


Figura 1. Representação das fases da DA (adaptada [5])

O potencial bioquímico de metano (BMP) é uma metodologia utilizada para determinar a produção máxima de metano de um determinado substrato orgânico, durante a decomposição anaeróbia [2]. Esta metodologia regista o metano produzido quando um determinado substrato é misturado com um inóculo anaeróbio.

No presente trabalho pretende-se otimizar a produção de metano de misturas de lamas provenientes do tratamento de águas e águas residuais.

Assim, os substratos são provenientes de uma estação de tratamento de águas (ETA) (lamas espessadas) e de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR) (lama mista) da zona centro de Portugal. Como inóculo é aplicado lama digerida de digestores anaeróbios de ETAR.

**Metodologia**

Nos testes de BMP foram analisadas diferentes misturas dos referidos substratos, incluindo reatores com apenas inóculo (branco) e reatores com glucose como substrato (controlo), correspondendo a cerca de 60 reatores.

O ensaio foi realizado em condições mesófilas (30±1°C) durante 21 d, com recipientes em vidro (500 mL) com rolha de borracha butírica, num volume útil de 200 mL (Figura 2). Cada reator continha uma razão inóculo/substrato de 2 (g SV). Nos testes de BMP realizou-se a monitorização do conteúdo dos reatores, em termos de CQO, ST, SVT, SFT, e caracterização quantitativa (volumetria) e qualitativa (GC) do biogás.

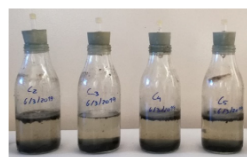


Figura 2. Reatores de digestão anaeróbia de 500 mL.

**Resultados**

A composição das lamas de ETA e ETAR é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Características das lamas

Parâmetros	Lama Mista	Lama Digerida	Lama Espessada
pH	5,6	7,8	7,2
T°C	17,2	18,2	18,5
CQO (mg/g)	44,19	28,18	10,83
ST (mg/g)	31,4	23,4	31,0
SV (mg/g)	24,6	16,2	19,9
SF (mg/g)	6,8	7,2	11,2

Na Tabela 2 apresenta-se os resultados do teste BMP, da quantidade de metano produzido nos diferentes reatores.

Tabela 2. Produção de metano com os diferentes substratos

Substrato	Reator	mL CH <sub>4</sub> / g SV
Mista	A	299,3
Espessada	B	41,7
Mista+Espessada (80/20)	C	219,6
Mista+Espessada (60/40)	D	179,3

**Conclusões**

O uso de lamas na DA para produção de biogás pode contribuir para uma redução acentuada do encaminhamento deste resíduo para aterros, como o aproveitamento para fonte de energia renovável contribuir para um ciclo fechado nas infraestruturas de tratamento de águas. Dos ensaios realizados a mistura de lamas com maior produção de metano foi a de 80 % de lamas de ETAR e 20 % de lamas de ETA (219,6 mL CH<sub>4</sub>/g SV). O presente trabalho ainda se encontra em desenvolvimento.

**Referências**

[1] Cabrita, T. M., Santos, M. T., Barreiros, A. M., Biochemical methane potential applied to solid wastes – review, Proceedings of 4th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Limassol, 2016.  
 [2] Raposo, F., et al. J Chem Technol Biotechnol. 2011, 86, 1088–1098.  
 [3] Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., et al., Water Science & Technology. 2016, 74,11, 2515 - 2522.  
 [4] Cremades, L.V., Casado, J.A., Arriaga, F. Recycling of sludge from drinking water treatment as ceramic material for the manufacture of tiles, 2018.  
 [5] David, M.L., Water and Wastewater Engineering. McGraw-Hill Education, LLC CoreSource, 2010.

Resumo submetido na 7ª International Conference on Sustainable Solid Waste Management

**Anaerobic co-digestion of water and wastewater sludges**

F. Santos, M.T. Santos

Área Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

Keywords: sludge, anaerobic digestion, BMP tests, water, wastewater

Presenting author email: [tsantos@deq.isel.ipl.pt](mailto:tsantos@deq.isel.ipl.pt)

Water and wastewater treatments produce considerable amount of sludge that must be properly treated in order to minimize environmental problems and to maximize the material and energy recovery.

Water treatment sludge has different characteristics when compare with sewage sludge (Margutti *et al.*, 2018), due to the treatment scheme typically with the following operations: coagulation, flocculation, sedimentation and filtration. Usually in water sludge the chemical components are silica, alumina, ferric oxide, lime and some metals (Ahmad *et al.*, 2016).

Sewage sludge has an organic matter content higher than the water treatment. In Table 1 the typical water and sewage sludge compositions are presented (Elbeshbishy *et al.*, 2012, Abelleira-Pereira *et al.*, 2015, Adekunle, *et al.*, 2017).

Table 1. Water treatment and sewage sludges typical composition.

Parameters	Sewage sludge	Water sludge
pH	5 - 7	5 - 10
Moisture (%)	10	25 - 75
TS (g/L)	2,5 - 98	1 - 59
COD (g/L)	20 - 48	0,140 - 5,45
Total nitrogen (g/kg)	-	0,6 - 6,3
Aluminium (g/kg)	-	0,253 - 144
Calcium (g/kg)	-	3 - 295
Iron (g/kg)	-	4 - 90

There are different ways of treating sludge produced in water treatment plants (WTP) and in wastewater treatment plants (WWTP). Usually the water sludge is submitted to chemical conditioning, thickening and dewatering. The final disposal of water sludge is in most cases landfill. Due to the inorganic fraction of water sludge it isn't possible apply anaerobic digestion without another substrate. The new challenge is the mixture of waste sludge with the wastewater sludge for a co-treatment. Typically, wastewater sludge is treated by anaerobic digestion. Anaerobic digestion is a biological process that allows main organic compounds such as carbohydrates, proteins, lipids to be converted to methane, carbon dioxide, water and other vestigial compounds. This process has four sequential steps, hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis. Therefore, anaerobic digestion is widely used process to treat sewage sludge alone or with other substrates. In this way sludge can produces biogas with enough methane content to contribute as a renewable energy fraction and at the same time the digestate can be used as a fertilizer, because it is rich in nutrients.

There are several studies concerning anaerobic digestion of sludge with others organic substrates such as, organic fraction of municipal solid waste, agriculture waste, e.g. rice, maize (Abudi *et al.*, 2016).

To evaluate the substrate biodegradability with anaerobic digestion several methods have been applied. The biochemical methane potential (BMP) tests are worldwide applied to gauge the biodegradability of different substrates or mixture of substrates (Kafle *et al.*, 2016, Cabrita *et al.*, 2016) and is a valuable method to choose potential substrates to anaerobic digestion.

The present work has the objective to evaluate the biogas production by anaerobic co-digestion of water treatment sludge (WTS) with sewage sludge (SS). The sludges are characterized by some parameters like, total solids, volatile total solids, pH, chemical oxygen demand, alkalinity. Therefore, several BMP tests are applied with different fraction of both sludge in order to obtain the adequate WTS/SS ratio that allows a higher methane production, and in consequence the energy production.

The inoculum to be used in the BMP tests is from an anaerobic reactor that treated sewage sludge at a steady-state in order to provide a highly diverse of microorganisms. The BMP tests are done in according the Hansen *et al.*, (2004) methodology and Holliger *et al.*, (2016) recommendations. The batch reactors are in glass with butyric rubber and have a volume of 500 mL. The tests are done in mesophilic temperature and in triplicate. Besides the reactors with substrates also, blank reactors with the inoculum and control with glucose are done.

The biogas production is measured by volumetric methodology and the composition is analysed by gas chromatography in order to obtain the methane production. The anaerobic digestion results are expressed in methane volume per mass of volatile solids of substrate. This work is still under development.

#### References

- Abelleira-Pereira J. M., Pérez-Elvira, S. I., Sánchez-Oneto, J., Cruz, R., Portela, J. R., Nebot, E., Enhancement of methane production in mesophilic anaerobic digestion of secondary sewage sludge by advanced thermal hydrolysis pretreatment, *Water Research* 71 (2015) 330 - 340.
- Abudi, Z. N., Hu, Z., Xiao, B., Abood, A. R., Rajaa, N., Laghari, M.: Effects of pretreatments on thickened waste activated sludge and rice straw co-digestion: Experimental and modeling study. *J. Environ. Manage* 177 (2016) 213-222.
- Adekunle, A. A., Badejo, A. A., Olusola A. O., Adeyemo, J. O., Characteristics of sludge from different water treatment plants, *Journal of Experimental Research*, 5, 2 (2017) 7 – 11.
- Ahmad, T., Ahmad, K., Alam, M., Characterization of Water Treatment Plant's Sludge and its Safe Disposal Options, *Procedia Environmental Sciences* 35 (2016) 950 – 955.
- Cabrita, T. M., Santos, M. T., Barreiros, A. M., Biochemical methane potential applied to solid wastes – review, *Proceedings of 4th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Limassol, (2016)*.
- Elbeshbishy, E., Nakhla, G., Hafez, H., Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: Influence of inoculum pre-incubation and inoculum source, *Bioresource Technology* 110 (2012) 18 – 25.
- Hansen, T. L., Schmidt, J. L., Angelidaki, I., Marca, E., Jansen, J. L., Mosbæk, H., Christensen, T. H.: Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste Manage* 24(4) (2004) 393 - 400.
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., et al., Towards a standardization of biomethane potential tests, *Water Science & Technology* 74.11 (2016) 2515 - 2522.
- Kafle, G. K., Chen, L.: Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using different statistical models. *Waste Manage* 48 (2016) 492 - 502.
- Marguti, A. L., Sidney Seckler, F. F., Passos, P. R., Full-scale effects of addition of sludge from water treatment stations into processes of sewage treatment by conventional activated sludge, *Journal of Environmental Management* 215 (2018) 283 - 293.

## Anaerobic co-digestion of water and wastewater sludges



F. Santos, M.T. Santos

Área Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal (E-mail: [tsantos@deq.isel.ipl.pt](mailto:tsantos@deq.isel.ipl.pt))

### Introduction

Water and wastewater treatments produce considerable amount of sludge that must be properly treated in order to minimize environmental problems and to maximize the material and energy recovery. Water treatment sludge has different characteristics when compare with sewage sludge (Margutti *et al.*, 2018), due to the treatment scheme typically with the following operations: coagulation, flocculation, sedimentation and filtration. Usually in water sludge the chemical components are silica, alumina, ferric oxide, lime and some metals (Ahmad *et al.*, 2016). Due to the inorganic fraction of water sludge it isn't possible apply anaerobic digestion without another substrate. The new challenge is the mixture of waste sludge with the wastewater sludge for a co-treatment by anaerobic digestion. The biochemical methane potential (BMP) is a methodology used to determine the maximum methane production of a given organic substrate during anaerobic digestion. This analytical technique record the methane produced when a given substrate is mixed with an anaerobic inoculum. The present work has the objective to evaluate the biogas production by anaerobic co-digestion of water treatment sludge (WTS) with sewage sludge (SS).

### Results & Discussion

#### Substrates and Inoculum

Different substrates were used in this study, mixed sludge from a municipal wastewater treatment plant (WWTP) and thickened sludge from a water treatment plant (WTP), both from the centre of Portugal. The inoculum used in this study was collected from anaerobic digester at WWTP. The characteristic of substrates and inoculum are presented in Table 1.

Table 1. Substrates and Inoculum Characteristics

Parameters	Substrates		Inoculum
	Mixed sludge MS-WWTP	Thickened sludge TS-WTP	Digested Sludge DS-WWTP
pH	5.6	7.2	7.8
T (°C)	17.2	18.5	18.2
COD (mg/g)	44.2	10.8	28.2
TS (mg/g)	31.4	31.0	23.4
VS (mg/g)	24.6	19.0	16.2
FS (mg/g)	6.8	11.2	7.2

#### BMP Assays

BMP tests were carried out at mesophilic conditions and in triplicate following the procedure described by Hansen *et al.*, (2004) methodology and Holliger *et al.*, (2016). The anaerobic reactors used are glass containers (500 mL) with butyric rubber stopper, which were kept  $30 \pm 1$  °C in a thermostatic bath for an incubation period of 21 d. Besides the reactors with substrates also, blank reactors with the inoculum and control with glucose are done..



Figure 1: Anaerobic reactors in thermostatic bath



Figure 2: Anaerobic reactors

The anaerobic reactors contained inoculum and the amount of substrate required to achieve an initial inoculum-to-substrate ratio of 2 (VS). The substrate mixtures and anaerobic reactors are described in Table 2.

Table 2. Anaerobic reactors mixtures

Components	Reactor			
	A (WWTP)	B (WTP)	C (80-20)	D (60-40)
MS-WWTP (g)	5.7	-	4.5	3.6
TS-WTP (g)	-	6.9	1.5	2.9
Inoculum (g)	17.4	17.2	17.2	17.1
Water (g)	177.6	176.3	177.5	177.2

During the incubation period, several parameters of the reactor contents, COD, TS, TVS, TFS and pH are monitored, and quantitative (volumetric) and qualitative (gas chromatography) characterization of the biogas are made. The biogas composition was 45-55 % of methane. The methane cumulative production results are expressed in methane volume per mass of volatile solids of substrate added.

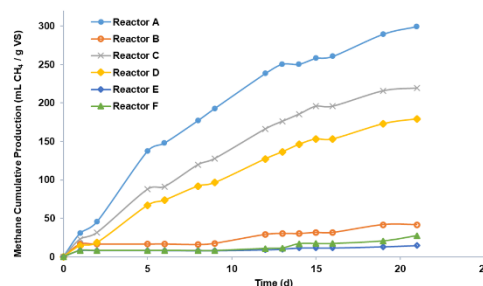


Figure 2: Anaerobic reactors

Table 3. Production of methane with different substrates

Substrates	Reactor	mL CH <sub>4</sub> / g VS
Mixed Sludge WWTP	A	299.3
Thickened Sludge WTP	B	41.7
20% WTP + 80% WWTP	C	219.6
40% WTP + 60% WWTP	D	179.3

### Conclusions

The higher methane production was achieved by the reactors with only wastewater sludge due to the main organic matter amount. Nevertheless the substrates mixtures of both sludge (WTP and WWTP) showed a significant biogas production, presenting values between 179 and 299 mL CH<sub>4</sub> / g SV.

The authors would like to thank to: the water and wastewater management entities and the ADEQ, CEEQ - ISEL

**Anexo III – Misturas dos Reatores – Ensaios de PMB 1 e 2****Tabela II.1.** Misturas dos reatores A - ensaio de PMB 1

Reatores A (ETAR)	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Substrato-Lamas mistas ETAR (g)	5,6	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,6	5,6
Substrato-Lamas espessadas ETA (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inóculo-Lamas digeridas ETAR CB (g)	17,2	19,1	17,3	17,3	17,0	17,1	17,1	17,2	17,1
Água destilada (g)	177,4	177,5	177,5	178,3	177,5	177,7	177,6	177,4	177,6

**Tabela II.2.** Misturas dos reatores B - ensaio de PMB 1

Reatores B (ETA)	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Substrato-Lamas mistas ETAR (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Substrato-Lamas espessadas ETA (g)	6,9	6,9	7,0	6,9	6,9	6,9	6,9	7,0	6,9
Inóculo-Lamas digeridas ETAR CB (g)	17,2	17,3	17,1	17,2	17,5	17,2	17,1	17,1	17,3
Água destilada (g)	176,2	176,1	176,2	176,2	176,3	176,1	176,1	176,9	176,3

**Tabela II.3.** Misturas dos reatores C - ensaio de PMB 1

Reatores C (80-20)	C0	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Substrato-Lamas mistas ETAR (g)	4,6	4,6	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Substrato-Lamas espessadas ETA (g)	1,7	1,7	1,5	1,6	1,4	1,4	1,5	1,4	1,4
Inóculo-Lamas digeridas ETAR CB (g)	17,1	17,5	17,3	17,0	17,0	17,0	17,6	17,1	17,1
Água destilada (g)	177,4	177,6	177,5	177,6	177,3	177,1	178,7	177,3	177,1

**Tabela II.4.** Misturas dos reatores D - ensaio de PMB 1

Reatores D (60-40)	D0	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
Substrato-Lamas mistas ETAR (g)	3,9	3,7	3,6	3,4	3,5	3,6	3,7	3,5	3,7
Substrato-Lamas espessadas ETA (g)	2,9	2,8	2,8	3,0	2,9	2,9	3,0	2,8	3,0
Inóculo-Lamas digeridas ETAR CB (g)	17,0	17,1	17,1	17,1	17,0	17,1	17,1	17,2	17,0
Água destilada (g)	178,7	176,5	176,8	177,2	177,0	177,3	177,1	177,0	177,0

**Tabela II.5.** Misturas dos reatores I - ensaio de PMB 1

Reatores I (Inóculo)	I0	I1	I2	I3
Substrato-Lamas mistas ETAR (g)	-	-	-	-
Substrato-Lamas espessadas ETA (g)	-	-	-	-
Inóculo-Lamas digeridas ETAR CB (g)	17,30	17,70	18,50	17,00
Água destilada (g)	183,0	183,0	183,0	183,0

**Ensaio 2**

**Tabela II.6.** Misturas dos reatores G - ensaio de PMB 2

Reatores G (80-20)	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7
Substrato-Lamas mistas ETAR (g)	4,3	4,4	4,3	4,4	4,3	4,4	4,3
Substrato-Lamas espessadas ETA (g)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4	1,3
Inóculo-Lamas digeridas ETAR B (g)	19,1	19,6	19,2	19,3	19,1	19,0	19,0
Água destilada (g)	175,3	175,4	175,5	175,3	175,1	175,5	175,2

**Tabela II.7.** Misturas dos reatores H - ensaio de PMB 2

Reatores H (CA gr)	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7
Substrato-Lamas mistas ETAR (g)	4,4	4,4	4,4	4,3	4,3	4,4	4,4
Substrato-Lamas espessadas ETA (g)	1,3	1,3	1,3	1,4	1,3	1,3	1,4
Carvão ativado granulado (g)	0,2001	0,1932	0,1973	0,1911	0,2023	0,2018	0,1998
Inóculo-Lamas digeridas ETAR B (g)	19,3	19,1	19,3	19,4	19,1	19,2	19,1
Água destilada (g)	175,3	175,1	175,5	175,1	175,2	175,4	175,2

**Tabela II.8.** Misturas dos reatores J - ensaio de PMB 2

<b>Reatores J (CA pó)</b>	<b>J1</b>	<b>J2</b>	<b>J3</b>	<b>J4</b>	<b>J5</b>	<b>J6</b>	<b>J7</b>
<b>Substrato-Lamas mistas ETAR (g)</b>	4,4	4,3	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4
<b>Substrato-Lamas espessadas ETA (g)</b>	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
<b>Carvão ativado granulado (g)</b>	0,2007	0,2007	0,2007	0,2007	0,2009	0,2004	0,2009
<b>Inóculo-Lamas digeridas ETAR B (g)</b>	19,2	19,4	19,1	19,4	19,3	19,1	19,3
<b>Água destilada (g)</b>	175,4	175,4	175,2	175,3	175,5	175,5	175,2

**Tabela II.9.** Misturas dos reatores I - ensaio de PMB 2

<b>Reatores I' (Inóculo)</b>	<b>I0'</b>	<b>I1'</b>	<b>I2'</b>
<b>Substrato-Lamas mistas ETAR (g)</b>	-	-	-
<b>Substrato-Lamas espessadas ETA (g)</b>	-	-	-
<b>Inóculo-Lamas digeridas ETAR B (g)</b>	19,3	19,3	19,3
<b>Água destilada (g)</b>	181,0	181,0	181,0

**Anexo IV – Ensaios de PMB**
**Tabela III.1.** Resultados do ensaio de PMB 1

Reator	Parâmetro	Tempo (d)												
		1	2	5	6	8	9	12	13	14	15	16	19	21
<b>A (ETAR)</b>	Volume médio de biogás (mL)	11,6	4,8	25,6	3,6	7,3	5,0	12,3	3,3	0,0	2,0	1,3	8,8	4,0
	Desvio padrão (mL)	1,3	0,4	4,3	0,8	1,5	0,5	2,7	1,0	0,0	0,9	0,6	1,3	2,4
	V acumulado de biogás (mL)	11,6	16,5	42,1	45,7	53,0	58,0	70,3	73,5	73,5	75,5	76,9	85,7	89,7
	Conteúdo de metano (%)	49,9	49,9	49,9	49,9	49,9	51,4	51,4	51,4	51,4	51,4	52,2	52,2	52,2
	V acum. metano s/ inóculo (mL)	3,3	5,7	18,5	20,3	23,9	26,5	31,8	33,1	33,1	33,7	34,4	38,4	39,8
	PEM (mL CH <sub>4</sub> / g SV) (T = 30°C)	23,7	41,1	132,9	145,8	171,9	190,4	228,4	238,0	238,0	242,1	247,1	276,3	285,7
	PEM (NmL CH <sub>4</sub> / g SV)	21,4	37,0	119,7	131,3	154,8	171,4	205,6	214,3	214,3	218,0	222,5	248,8	257,3
<b>B (ETA)</b>	Volume médio de biogás (mL)	7	0	0	0	0	0,5	8,5	1,25	0	0	0	4,5	0
	Desvio padrão (mL)	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	2,1	0,4	0,0	0,0	0,0	2,3	0,0
	V acumulado de biogás (mL)	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,5	16,0	17,3	17,3	17,3	17,3	21,8	21,8
	Conteúdo de metano (%)	46,3	46,3	46,3	46,3	44,6	44,6	44,6	44,6	44,6	44,6	46,6	46,6	46,6
	V acum. metano s/ inóculo (mL)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	1,1	4,0	4,3	4,3	4,3	4,3	5,5	5,5
	PEM (mL CH <sub>4</sub> / g SV) (T = 30°C)	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	8,4	29,4	31,3	31,3	31,3	31,3	40,1	40,1
	PEM (NmL CH <sub>4</sub> / g SV)	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	7,5	26,5	28,2	28,2	28,2	28,2	36,1	36,1
<b>C (80-20)</b>	Volume médio de biogás (mL)	8,2	2,5	17,4	1,6	8,4	3,4	11,6	2,9	6,3	0,0	0,0	6,0	3,0
	Desvio padrão (mL)	1,2	0,5	3,9	0,5	1,7	1,5	0,9	1,4	2,3	0,0	0,0	2,4	1,4
	V acumulado de biogás (mL)	8,2	10,7	28,1	29,7	38,1	41,5	53,1	56,0	62,3	62,3	62,3	68,3	71,3
	Conteúdo de metano (%)	48,1	48,1	48,1	48,1	48,6	48,6	48,6	48,6	48,6	51,3	51,3	51,3	51,3
	V acum. metano s/ inóculo (mL)	1,5	2,7	11,1	11,9	16,0	17,6	22,3	23,4	26,0	26,0	26,0	28,6	29,3
	PEM (mL CH <sub>4</sub> / g SV) (T = 30°C)	10,8	19,3	78,8	84,2	113,3	124,9	158,0	165,5	184,3	184,3	184,3	202,5	207,9
	PEM (NmL CH <sub>4</sub> / g SV)	9,7	17,4	70,9	75,8	102,0	112,5	142,3	149,1	165,9	165,9	165,9	182,3	187,3

Tabela III.1. Resultados do ensaio de PMB 1 (continuação)

Reator	Parâmetro	Tempo (d)												
		1	2	5	6	8	9	12	13	14	15	16	19	21
<b>D</b> <b>(60-40)</b>	Volume médio de biogás (mL)	5,8	1,9	16,8	2,1	5,4	1,6	10,4	3,2	4,1	0,0	0,0	5,3	3,3
	Desvio padrão (mL)	2,6	0,5	1,9	0,8	2,1	0,7	0,5	1,5	1,2	0,0	0,0	2,1	1,2
	V acumulado de biogás (mL)	5,8	7,7	24,5	26,7	32,1	33,7	44,1	47,2	51,3	51,3	51,3	56,7	60,0
	Conteúdo de metano (%)	48,6	48,6	48,6	48,6	48,8	48,8	48,8	48,8	48,8	51,1	51,1	51,1	51,1
	V acum. metano s/ inóculo (mL)	0,4	1,3	9,5	10,5	13,2	13,9	18,0	19,3	20,8	20,8	20,8	23,0	24,0
	PEM (ml CH <sub>4</sub> / g SV) (T = 30°C)	2,8	9,0	64,6	71,7	89,8	95,1	123,0	131,4	142,0	142,0	142,0	157,1	163,5
	PEM (NmL CH <sub>4</sub> / g SV)	2,5	8,1	58,2	64,6	80,9	85,6	110,8	118,3	127,9	127,9	127,9	141,5	147,2
<b>I</b> <b>(Inóculo)</b>	Volume médio de biogás (mL)	5	0	0	0	0	0	2	0,7	0,9	0,0	0,0	1,0	1,5
	Desvio padrão (mL)	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	1,0
	V acumulado de biogás (mL)	5	5	5	5	5	5	7	7,7	8,6	8,6	8,6	9,6	11,1
	Conteúdo de metano (%)	46,5	46,5	46,5	46,5	45,2	45,2	45,2	45,2	45,2	45,4	45,4	45,4	45,4
	V acum. metano s/ inóculo (mL)	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	3,2	3,5	3,9	3,9	3,9	4,4	5,1
	PEM (mL CH <sub>4</sub> / g SV) (T = 30°C)	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	11,3	12,4	13,8	13,8	13,8	15,4	17,8
	PEM (NmL CH <sub>4</sub> / g SV)	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	10,2	11,2	12,4	12,4	12,4	13,9	16,0

Tabela III.2. Resultados do ensaio de PMB 2

Reator	Parâmetro	Tempo (d)																
		1	4	5	6	7	8	11	12	13	14	15	18	19	21	26	27	32
<b>G</b> <b>(80-20)</b>	V. médio de biogás (mL)	5,8	33,4	16,2	1,4	7,5	11,3	8,3	2,0	4,0	3,6	0,2	2,2	4,6	2,1	7,7	2,7	9,0
	Desvio padrão (mL)	0,5	3,0	5,2	0,3	3,5	1,9	1,5	2,0	2,6	2,1	0,0	0,3	1,6	0,6	1,4	1,4	5,3
	V acum. de biogás (mL)	5,8	39,2	55,4	56,8	64,3	75,5	83,8	85,7	89,7	93,3	93,5	95,7	100,3	102,4	110,1	112,8	121,8
	Conteúdo de metano (%)	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	77,2	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
	V acum. CH <sub>4</sub> s/ inóc. (mL)	2,6	28,4	38,6	38,3	44,0	51,0	57,4	58,1	60,3	62,3	62,4	64,1	65,0	65,4	69,6	71,8	74,2
	PEM (mL CH <sub>4</sub> /g SV) (T = 30°C)	19,4	213,3	289,9	287,6	331,1	383,0	431,1	436,6	452,9	468,0	469,1	481,6	488,4	491,7	523,2	539,4	557,5
	PEM (N mL CH <sub>4</sub> /g SV)	17,5	192,2	261,2	259,1	298,3	345,1	388,4	393,4	408,0	421,6	422,7	433,9	440,1	443,0	471,4	486,0	502,3
	<b>H</b> <b>(CA gr)</b>	V. médio de biogás (mL)	3,6	23,6	6,9	1,3	8,4	11,7	8,1	9,0	6,1	4,0	0,9	1,9	6,1	1,6	5,8	1,9
Desvio padrão (mL)		0,7	6,3	1,2	0,2	1,0	0,8	1,3	1,4	1,3	2,2	0,0	1,1	0,9	0,3	1,0	1,0	4,1
V acum. de biogás (mL)		3,6	27,2	34,0	35,3	43,8	55,4	63,6	72,6	78,7	82,7	83,6	85,5	91,5	93,1	98,8	100,7	108,7
Conteúdo de metano (%)		52,7	52,7	52,7	56,5	56,5	56,5	56,5	56,5	56,5	56,5	56,5	63,2	63,2	63,23	63,23	63,23	63,23
V acum. CH <sub>4</sub> s/ inóc. (mL)		0,6	13,1	15,1	14,8	19,6	24,8	29,4	34,0	36,7	38,4	38,9	40,1	41,7	41,8	43,8	45,0	46,3
PEM (mL CH <sub>4</sub> /g SV) (T = 30°C)		4,8	97,6	112,8	110,6	146,2	185,7	220,1	253,9	274,6	287,3	291,1	299,9	312,1	312,4	327,8	336,8	346,2
PEM (N mL CH <sub>4</sub> /g SV)		4,3	87,9	101,6	99,6	131,7	167,3	198,3	228,7	247,5	258,9	262,3	270,2	281,2	281,5	295,3	303,4	311,9

Tabela III.2. Resultados do ensaio de PMB 2 (continuação)

Reator	Parâmetro	Tempo (d)																
		1	4	5	6	7	8	11	12	13	14	15	18	19	21	26	27	32
J (CA pó)	V. médio de biogás (mL)	2,4	15,6	4,2	0,6	5,3	8,8	5,4	0,6	2,1	2,7	0,1	0,5	3,8	1,3	5,7	1,8	9,5
	Desvio padrão (mL)	1,1	4,4	1,8	0,5	2,8	4,0	2,7	1,5	0,9	0,4	0,2	0,5	2,4	0,9	3,8	0,8	0,7
	V acum. de biogás (mL)	2,4	18,0	22,2	22,8	28,1	36,9	42,3	42,9	45,0	47,7	47,8	48,3	52,0	53,3	59,0	60,8	70,3
	Conteúdo de metano (%)	61,7	61,7	61,7	61,7	61,7	61,7	61,7	61,7	61,7	61,7	61,7	62,2	62,2	62,2	62,2	62,2	62,2
	V acum. CH <sub>4</sub> s/ inóculo (mL)	0,0	9,6	10,4	9,6	12,9	16,9	20,2	20,0	20,5	21,6	21,7	22,0	22,1	22,0	24,0	25,1	27,3
	PEM (mL CH <sub>4</sub> /g SV) (T = 30°C)	0,0	71,4	76,9	71,4	95,6	125,4	150,3	148,4	152,6	160,4	160,9	163,1	164,3	163,5	178,1	186,4	202,6
	PEM (N mL CH <sub>4</sub> /g SV)	0,0	64,3	69,3	64,3	86,2	113,0	135,4	133,7	137,5	144,5	145,0	147,0	148,0	147,3	160,5	168,0	182,6
	I' (Inóculo)	V. médio de biogás (mL)	2,4	0,0	3,0	1,8	0,0	2,3	0,0	1,0	1,2	1,0	0,0	0,0	3,5	1,5	2,5	0,0
Desvio padrão (mL)		2,1	0,0	0,0	2,0	0,0	1,0	0,0	0,6	0,7	0,6	0,0	0,0	4,9	2,1	3,5	0,0	4,2
V acum. de biogás (mL)		2,4	2,4	5,4	7,2	7,2	9,5	9,5	10,5	11,7	12,7	12,7	12,7	16,2	17,7	20,2	20,2	26,2
Conteúdo de metano (%)		59,0	59,0	59,0	59,0	59,0	59,0	61,0	61,0	61,0	61,0	61,0	61,0	61,0	61,0	61,0	61,0	61,0
V acum. CH <sub>4</sub> s/ inóc. (mL)		1,4	1,4	3,2	4,2	4,2	5,6	5,6	6,2	6,9	7,6	7,6	7,6	9,7	10,6	12,1	12,1	15,8
PEM (mL CH <sub>4</sub> /g SV) (T = 30°C)		5,2	5,2	11,7	15,5	15,5	20,5	20,5	22,7	25,4	27,6	27,6	27,6	35,4	38,8	44,4	44,4	57,7
PEM (N mL CH <sub>4</sub> /g SV)		4,7	4,7	10,5	14,0	14,0	18,5	18,5	20,5	22,9	24,9	24,9	24,9	31,9	34,9	40,0	40,0	52,0

