

**Energy recovery (biogas/methane) from food industry  
waste by anaerobic digestion: fed-batch units and  
continuous hybrid reactor**

**Fernando Gonzalez Loureiro**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Alimentar**

Orientador: Doutora Isabel Paula Marques, Laboratório Nacional de Energia e Geologia.

Orientador: Doutor Vítor Manuel Delgado Alves, Professor Auxiliar no Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.



This dissertation was fully developed at LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia under the supervision of Dra. Isabel Marques and Dra. Ana Eusébio.

Professor Dr. Vítor Alves performed the function of internal supervisor in the context of the master's degree in Food Engineering at the Instituto Superior de Agronomia of Universidade de Lisboa.

## Abstract

Effluents from several Portuguese food processing industries – chestnut, dairy, fruit-cereal, olive oil and tomato – were anaerobically digested, over 77-day and under batch and mesophilic temperature conditions, to assess the anaerobic digestion process applicability to the energetic valorisation of these surplus materials. According substrates characteristics, three sectors were defined: (1) Liquid sludge (Chestnut-Cs, Milk-Yogurt-Ms and Fruit-cereals-FC); (2) Solid sludge+residue (Chestnut residue-Cr, Olive Mill Pomace-OMP, Tomato sludge-Tsld) and (3) Liquid effluent (Milk-Yogurt-Mef). “Liquid sludge” and “liquid effluent” typologies presented a comparable energy potential, comprising biogas volumes (STP) of 106-144 mL (53-70% CH<sub>4</sub>, 152-209 LCH<sub>4</sub>kg<sup>-1</sup>VS<sub>influent</sub>) versus 107 mL (66% CH<sub>4</sub>, 183 LCH<sub>4</sub>kg<sup>-1</sup>VS<sub>influent</sub>). About the “solid sludge+residue” sector, the poor performance provided by Cr process (162 mL, 46% CH<sub>4</sub>, 48 LCH<sub>4</sub>kg<sup>-1</sup>VS<sub>inf.</sub>) was related to the substrate recalcitrant and inhibitory characteristics, when compared to the OMP and Tsld units which supplied the lowest biogas volumes (81 and 73 mL) but a better gas quality (67 and 68% CH<sub>4</sub>; 147 and 108 LCH<sub>4</sub>kg<sup>-1</sup>VS<sub>inf.</sub>), respectively.

The chestnut sludge, characterized by an acid pH (~ 4) with COD of 16-26 gL<sup>-1</sup> was digested in a hybrid anaerobic reactor, without pretreatment or using a complementary substrate. An increase in biogas production from 0.26 to 0.46 LL<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> (74 and 61% methane) was obtained when the organic load increased from 3 to 6.6 kg CODm<sup>-3</sup>d<sup>-1</sup> (HRT from 6 to 4 days), respectively. Profiles of the hybrid column show a role evolution of each column section along the experimental time. At the end of the assay (4-day HRT stage), it was noticed that the greatest degradation activity was occurring in the reactor final section.

Obtained data revealed an energetic potential in the tested substrates. Thus, anaerobic digestion can advantageously contribute to minimize food industries wastes through conversion to agricultural fertilizer and production of biogas / methane.

**KEYWORDS:** Anaerobic digestion, food industry, biogas/methane, hybrid anaerobic reactor, organic effluents and residues.

## Resumo

Efluentes de várias indústrias portuguesas de processamento de alimentos - castanha, leite, fruta-cereais, azeite e tomate - foram digeridos anaerobiamente, ao longo de 77 dias, em descontínuo e temperatura mesófila, para avaliar a aplicabilidade do processo de digestão anaeróbia à valorização energética destes excedentes. De acordo com as características dos substratos, três setores foram definidos: (1) Lamas líquidas (castanha-Cs, leite-iogurte-Ms e cereais-frutas-FC); (2) Lamas sólidas+resíduo (resíduo de castanha-Cr, bagaço de azeitona-OMP, lamas de tomate-Tsld) e (3) Efluente líquido (leite-iogurte-Mef). As tipologias "Lamas líquidas" e "Efluente líquido" apresentaram potenciais energéticos comparáveis, tendo fornecido volumes de biogás (STP) de 106-144 mL (53-70%CH<sub>4</sub>, 152-209 L CH<sub>4</sub>.kg<sup>-1</sup> SV<sub>inf.</sub>) versus 107 mL (66% CH<sub>4</sub>, 183 L CH<sub>4</sub>.kg<sup>-1</sup> SV<sub>inf.</sub>). No setor das "Lamas sólidas+resíduo", o baixo desempenho do processo Cr (162 mL, 46%CH<sub>4</sub>, 48 LCH<sub>4</sub>.kg<sup>-1</sup>VS<sub>inf.</sub>) foi relacionado com as características recalcitrantes/inibidoras do substrato, quando comparadas às unidades OMP e Tsld que apresentaram os menores volumes de biogás de 81 e 73 mL, mas uma melhor qualidade (67 e 68% CH<sub>4</sub>; 147 e 108 L CH<sub>4</sub>.kg<sup>-1</sup> SV<sub>inf.</sub>) respetivamente.

A lama do processamento da castanha, caracterizada por um pH ácido (~ 4) e COD de 16-26 g.L<sup>-1</sup>, foi digerida num reator híbrido, sem pré-tratamento ou recurso a substrato complementar. Um aumento na produção de biogás de 0,26 para 0,46 L.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> (74 e 61% metano) foi obtido quando a carga orgânica aumentou de 3 para 6,6 kg COD.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> (TRH de 6 para 4 dias), respetivamente. Perfis da coluna do híbrido revelam uma evolução do papel de cada seção durante o tempo. No final do ensaio (HRT=4 dias), verificou-se que a maior atividade de degradação ocorria na seção final do reator.

Os dados obtidos revelaram a existência de potencial energético nos substratos testados, podendo a digestão anaeróbia contribuir vantajosamente para minimizar os excedentes da indústria alimentar pela conversão em fertilizante agrícola e produção de biogás/metano.

**PALAVRAS-CHAVE:** Digestão anaeróbia, indústria alimentar, biogás/metano, reator anaeróbio híbrido, efluentes e resíduos orgânicos.

## Resumo alargado

O debate em torno das previsões das alterações climáticas está na ordem do dia e existe apreensão com a gestão apropriada de resíduos industriais nefastos (Ren et al., 2017), merecendo a indústria alimentar especial atenção, pois este é o sector mais relevante na União Europeia (Zhang et al., 2011). Estes fenómenos têm origem no crescimento populacional e no conseqüente uso intenso de combustíveis fósseis como principal fonte de energia (Batista et al., 2017) e acumulação de resíduos (Campos et al., 2020; Ren et al., 2017). Em 2012, registou-se uma produção de resíduos orgânicos equivalente a 173 kg per capita apenas no continente europeu, sendo que 33 kg per capita derivados da produção industrial não foram objeto de recuperação posterior (Campos et al., 2020).

Em 2017, Portugal era o 7º maior produtor mundial de castanha (FAOSTAT, 2018) e esta atividade gerou um impacto positivo na economia do país (Silva et al., 2016). Enquanto a indústria de laticínios tem sido considerada a maior produtora de águas residuais (Slavov, 2017), o setor de processamento de frutas é um dos principais produtores de resíduos, gerando diferentes desperdícios e subprodutos (Campos et al., 2020). Relativamente à indústria do azeite, Portugal foi o oitavo maior produtor ao nível mundial (FAOSTAT, 2018), sendo que em 2017 praticamente duplicou a produção (INE, 2019). A uma indústria desta natureza, está associada a produção de bagaço de azeitona caracterizado pela alta carga fenólica (Antónia Nunes et al., 2018) e poluente (Kapellakis, Tsagarakis, & Crowther, 2008). E no que concerne à indústria do tomate, esta é a segunda cultura vegetal primária com maior produção (Benítez et al., 2018), sendo que em Portugal a produção de tomate ultrapassou o milhão de toneladas em 2018 (FAOSTAT, 2018). É dado adquirido que estas indústrias alimentares, com relevante impacto económico, têm associadas um elevado potencial de produção de resíduos e estes podem ter implicações nefastas no meio ambiente.

A digestão anaeróbia (DA) é uma tecnologia promissora e sustentável, aplicável à valorização energética e agrícola de resíduos/efluentes orgânicos, que pode contribuir para remediar o impacto desta indústria com a criação de soluções ecológicas e integradas numa economia circular (Batista et al., 2017). Carecendo de informação sobre esta área de investigação, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a aplicabilidade da DA na valorização dos resíduos gerados, visando principalmente a produção de biogás/metano.

Numa primeira fase, o potencial e a eficiência da valorização energética por DA foram avaliados em amostras de lamas líquidas resultantes do tratamento de águas

residuais de indústrias de processamento de castanha (“Cs”), de frutas e cereais (“FC”) e de laticínios (“Ms”), de lamas e resíduos sólidos também da referida indústria da castanha (cascas e frações de polpa, “Cs”), bem como do azeite (bagaço de azeitona, “OMP”) e do tomate (lama sólida, “Tsls”). Finalmente, também o efluente líquido da supramencionada indústria de laticínios (“Mef”) foi estudado neste âmbito. As lamas provenientes de uma estação de digestão anaeróbia de efluente doméstico foram usadas como inóculo (30% v/v), na razão substrato/inóculo expresso em sólidos voláteis de 0,75 para todos os substratos, à exceção das unidades contendo Cs, onde foi usado um rácio de 2,5. Estes ensaios foram realizados em triplicado em reatores de alimentação em descontinuo (*batch*), à escala laboratorial (unidades de 71,5 mL de volume), a operar em condições mesófilas de temperatura ( $37\pm 1^\circ\text{C}$ ). O acompanhamento das unidades de digestão foi realizado através do registo diário do volume de biogás e periódico do metano, expressos em condições normais de pressão e temperatura (PTN). A caracterização físico-química das soluções iniciais de substratos com inóculo e do controlo, bem como das soluções digeridas foram realizadas de acordo com o manual *Standard Methods* (APHA, 2005).

Os principais resultados obtidos quanto à produção de biogás ao longo do tempo mostram que todos os substratos testados apresentaram valores de produção superiores aos do controlo (apenas com inóculo), após 77 dias experimentais, revelando que há potencial energético em todos eles. Foi ainda observado que todas as unidades apresentaram capacidade de remoção indicando a evidência de conversão dos substratos testados.

As lamas líquidas foram os substratos que apresentaram o maior potencial de recuperação de energia no presente trabalho. Cs, mesmo enfrentando fatores inibitórios intrínsecos e relacionados com as condições experimentais, foi o substrato que alcançou a maior produtividade diária de metano ( $117 \text{ L CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ SV}_{\text{removido}} \cdot \text{d}^{-1}$ ), contrastando com os mais baixos valores obtidos em termos de proporções de metano. As unidades com Ms geraram o maior rendimento de metano ( $209 \text{ L CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ SV}_{\text{influyente}}$ ) e a melhor qualidade de biogás (70% v/v  $\text{CH}_4$ ) de todo o ensaio. Por outro lado, embora as lamas e resíduos sólidos testados tenham gerado resultados menos promissores, ressalva-se que OMP foi o substrato que apresentou o maior rendimento de metano e produtividade desta tipologia ( $147 \text{ L CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{SV}_{\text{influyente}}$  e  $90 \text{ L CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{SV}_{\text{influyente}} \cdot \text{d}^{-1}$ , respetivamente). No que concerne aos resultados obtidos com o efluente Mef, estes são equiparáveis e da mesma ordem grandeza daqueles obtidos com as lamas líquidas.

Numa segunda fase, o potencial energético do substrato Cs foi ainda testado num reator híbrido sem o emprego de técnicas de pré-tratamento ou de substratos complementares, apresentando pH ácido ( $\text{pH} \approx 4$ ) e submetendo o reator a cargas orgânicas de  $3,0\text{-}7,7 \text{ kg CQO}_r \text{ m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ . Foi possível obter proporções de metano de 57-74%, sendo que com um tempo de retenção hidráulica de 6 dias o reator apresentou maior rendimento de metano ( $0,08 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ CQO}_r$ ), mas menor produção de biogás ( $0,26 \text{ L L}^{-1} \text{d}^{-1}$ ) comparando com os resultados obtidos para os testes de 4 dias ( $0,04 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ CQO}_r$  e  $0,34 - 0,46 \text{ L L}^{-1} \text{d}^{-1}$ , respetivamente). Ainda assim, é surpreendente que a alimentação do reator com um substrato de carácter substancialmente ácido, o consórcio microbiano tenha sido capaz de produzir efluentes digeridos com  $\text{pH} \approx 7$ , atingindo consideráveis percentagens de remoção e apresentando uma qualidade substancial de biogás, sendo estes resultados comparáveis com os obtidos noutros trabalhos que aplicaram o mesmo tipo de reator.

As lamas líquidas apresentaram os resultados mais promissores e satisfatórios em termos de rendimento de metano e valor energético sendo que estes valores são comparáveis e até superiores aos associados a outros substratos alimentares. Particularizando, as unidades contendo Ms exibiram o maior rendimento de metano ( $209 \text{ L CH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ SV}_{in}$ ), semelhante ao de outras lamas com origem em laticínios (Roati et al., 2012), mostrando que o resultado atingido com este substrato está em linha com valores reportados na literatura.

No caso particular do substrato Cr, no âmbito da tipologia de lamas e resíduos sólidos, este substrato foi capaz de gerar um valor de rendimento de metano maior, ou na mesma magnitude, do que aquele referente a outro substrato lignocelulósico, como casca de arroz (Solarte-Toro et al., 2018). Porém, apresentou menor valor energético entre os substratos testados no presente trabalho.

A título de conclusão, as lamas, efluentes e resíduos sólidos provenientes dos sectores industriais da castanha, leite, fruta e cereais, azeite e tomate são substratos orgânicos que podem ser valorizados em termos energéticos e agrícolas pelo processo de digestão anaeróbia. Esta é uma alternativa sustentável e que reserva um potencial considerável para mitigar o excesso de resíduos nas indústrias alimentares e os seus efeitos nefastos, através da respetiva valorização energética. Paralelamente, o potencial energético destes substratos pode permitir ainda contribuir para mudar o paradigma do excesso de utilização de combustíveis fósseis, substituindo estes por alternativas mais sustentáveis e com menores impactos ambientais.