

II-051 - ESTRATÉGIAS DE AERAÇÃO PARA REMOÇÃO DE NUTRIENTES DE ESGOTO DOMÉSTICO EM REATOR AERÓBIO COM BIOMASSA GRANULAR

Lorena Bittencourt Guimarães⁽¹⁾

Química Ambiental pela Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho (UNESP). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Doutoranda em Engenharia Ambiental pela UFSC.

Gilberto Caye Daudt⁽²⁾

Engenheiro Sanitarista e Ambiental pela UFSC. Mestre em Engenharia Ambiental pela UFSC. Doutorando em Engenharia Ambiental pela UFSC.

Jéssica Prats Raspini⁽³⁾

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental pela UFSC.

Marina Strossi⁽⁴⁾

Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental pela UFSC.

Rejane Helena Ribeiro da Costa⁽⁵⁾

Engenheira Civil pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestrado em Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (EESC-USP). Doutora em Tratamento e Qualidade das Águas pelo Institut National des Sciences Appliquées (INSA, Toulouse, França). Pós-Doutorado pela Université Montpellier I (Montpellier, França). É Professora Titular da UFSC.

Endereço⁽¹⁾: Campus Reitor João David Ferreira Lima, s/n - Trindade, Florianópolis - SC, 88040-900 - Tel: (48) 3721-7738 - e-mail: lobguimaraes@gmail.com

RESUMO

Atualmente, os esgotos domésticos representam a principal pressão sobre os recursos hídricos do país. A descarga de efluentes com elevadas concentrações de nutrientes, nitrogênio e fósforo, em cursos de água superficiais tem como consequência a eutrofização. Há necessidade, portanto, de que se busquem alternativas de tratamento de esgoto que resultem em maior remoção de nutrientes. A tecnologia de reatores em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios (RBSG) possui vantagens significativas como baixa produção de lodo, ausência de produtos químicos no tratamento, baixo custo operacional e menor espaço ocupado pela unidade quando comparado com a tecnologia convencional de lodo ativado. Sendo assim, o presente trabalho vem relatar um estudo utilizando RBSG em escala piloto para o tratamento de esgoto sanitário com foco na remoção dos nutrientes (N e P). O volume útil aplicado no reator foi de 98 L, com troca volumétrica ($V_{enchimento}/V_{reator}$) de 56% e fluxo de ar de 32 L min^{-1} . O reator foi operado em ciclos de 4 horas, com fases de enchimento, período anóxico, período aeróbio, sedimentação, descarte e repouso. Durante os primeiros 56 dias de operação houve a formação dos grânulos aeróbios no reator, e em seguida foram aplicadas duas estratégias de ciclo operacional modificando a fase aeróbia e anóxica. Durante a estratégia I, a qual continha a fase de aeração contínua obteve-se uma média de remoção de 73% e 26% de nitrogênio amoniacal e total, respectivamente. A remoção de fósforo total durante a estratégia I foi de 16%. Durante a estratégia II, a qual continha a fase de aeração intercalada com fases anóxicas, observou-se similar remoção de amônia (70%), porém melhores eficiências de remoção de nitrogênio e fósforo total, com valores de 39% e 25%, respectivamente. Durante ambas as estratégias a amônia foi predominantemente oxidada a nitrito. Contudo, durante a estratégia I se observa maiores concentrações de nitrito e de nitrato no efluente do que na II. Desta forma, com estudo pode-se concluir que a estratégia II proporcionou melhores condições de remoção de N_T e P_T . Isto demonstra que ao adicionar mais etapas anóxicas no ciclo operacional, foi possível proporcionar melhores condições para os organismos desnitrificantes e OAF.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de efluentes, Esgoto sanitário, RBS, Grânulos aeróbios, Remoção de nutrientes.

INTRODUÇÃO

Aproximadamente 40% das cidades brasileiras possuem serviço de coleta de esgoto e apenas 28,5% desse total é destinado às estações de tratamento. Diversas cidades (30,5% de todos os municípios nacionais) lançam

esgoto não tratado em rios, lagos ou lagoas, e usam esses ecossistemas à jusante para atividades como abastecimento de água, recreação, irrigação e aquicultura (IBGE, 2011). Atualmente, um dos principais problemas relacionados ao lançamento de esgoto não tratado são os altos níveis de contaminação da água, especialmente por nutrientes como nitrogênio e fósforo. Lançamentos excessivos desses nutrientes podem levar à eutrofização das águas superficiais. A constante degradação da qualidade das águas superficiais receptoras de despejos leva à necessidade de ações que visam prevenir a eutrofização por meio de uma eficaz redução dos níveis de nutrientes, nitrogênio (N) e fósforo (P), nos descartes de esgoto.

A tecnologia de reatores em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios (RBSG) é atrativa tendo em vista suas inúmeras vantagens quando comparada à tecnologia convencional de flocos dos sistemas de lodos ativados. A granulação do lodo é um processo resultante da auto imobilização dos micro-organismos, podendo ser considerada como uma formação especial de biofilme, mas sem a utilização de material suporte (WANG et al., 2005). Os grânulos aeróbios apresentam vantagens como: estrutura microbiana regular, densa e forte, boa sedimentabilidade, alta retenção de biomassa e capacidade de resistir a elevadas cargas orgânicas (TAY et al., 2001). O tratamento de esgoto utilizando um RBSG é interessante e eficaz pela forma como o grânulo trabalha na remoção dos nutrientes, uma vez que se forma um gradiente de oxigênio no grânulo, favorecendo processos aeróbios (superfície do grânulo) e anaeróbios/anóxicos (interior do grânulo).

Nesse contexto, os objetivos específicos do trabalho são:

- i) desenvolver biomassa granular aeróbia em um reator em bateladas sequenciais (RBSG) alimentado com esgoto sanitário;
- ii) avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica carbonácea e nutrientes (fósforo e nitrogênio) em diferentes condições de aeração.

MATERIAIS E MÉTODOS

- Sistema Experimental

O RBSG, em escala piloto, foi construído em coluna cilíndrica de acrílico transparente, com as dimensões: 3,0 m de altura e 0,25 m de diâmetro interno. O volume útil aplicado foi de 98 L, com troca volumétrica ($V_{\text{enchimento}}/V_{\text{reator}}$) de 56%. A aeração foi fornecida pelo fundo do reator com fluxo de ar de 32 L min^{-1} . O reator foi operado sem controle de temperatura e pH e em ciclos de 4 horas, sendo este tempo estabelecido com base nos resultados obtidos por Wagner (2011), com fases de enchimento, período anóxico, período aeróbio, sedimentação, descarte e repouso.

Neste estudo, o esgoto doméstico foi coletado da rede coletora de esgoto de um bairro de Florianópolis, SC. As características do esgoto bruto durante o período experimental foram: demanda química de oxigênio (DQO_{solúvel}) de 100-430 mg L^{-1} , (DQO_{total}) de 170-660 mg L^{-1} , nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) de 30-68 mg L^{-1} , fósforo total (P_T) de 3-8 mg L^{-1} e temperatura de 19-30°C.

- Procedimentos analíticos

O monitoramento do reator quanto ao seu desempenho na remoção de matéria carbonácea e nutrientes seguiu metodologias descritas em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). As amostras foram coletadas semanalmente. Os parâmetros analisados foram: demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+), nitrito (N-NO_2^-), nitrato (N-NO_3^-), fósforo total (P_T), alcalinidade, sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV).

Com a finalidade de monitorar o desenvolvimento dos grânulos aeróbios no RBSG, foram coletadas amostras do licor misto do reator, para determinação do índice volumétrico de lodo (IVL) modificado, análise granulométrica por difração a laser e microscopia óptica por estereomicroscópio. A determinação do índice volumétrico do lodo (IVL) seguiu a metodologia proposta por Schwarzenbeck et al. (2004), o acompanhamento da formação e da morfologia dos grânulos foi realizado por meio da utilização de microscópio ótico (Olympus BX-40) e de estereomicroscópio (lupa – marca Tecnival). O tamanho das partículas e a fração dos grânulos foram determinados utilizando a análise granulométrica por difração a laser (Mastersizer 2000, Malvern Instrument SA).

- *Start up* e Operação do RBSG

Inicialmente, foram coletados 40L de lodo ativado de uma estação de tratamento de esgoto municipal de Florianópolis, SC, para inoculação do reator. O índice volumétrico de lodo (IVL) e série de sólidos foram determinados para o inóculo e apresentaram valores de 3.166 mg.L^{-1} , 220.2 mL.g^{-1} e 313.4 mL.g^{-1} para os sólidos suspensos voláteis (SSV), IVL_{30} e IVL_{10} , respectivamente.

Este estudo foi realizado em uma etapa preliminar (*start up*). A etapa de formação de grânulos foi realizada com redução no tempo de sedimentação (25-13min). Esta estratégia foi necessária para obter mais de 50% de biomassa granular no reator ($> 0,2 \text{ mm}$) de acordo com Liu *et al.* (2010). Em seguida, com a biomassa granular estável, realizou-se o monitoramento da matéria orgânica carbonácea e dos nutrientes em duas diferentes configurações do ciclo (estratégias I e II). A primeira foi com tempo de 3h e 20min de aeração contínua, nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS) e a segunda foi com tempo de aeração intermitente, nitrificação e desnitrificação alternadas (NDA) (Figura 1). Os experimentos da estratégia I (NDS) e II (NDA) tiveram duração de 134 e 90 dias, respectivamente.

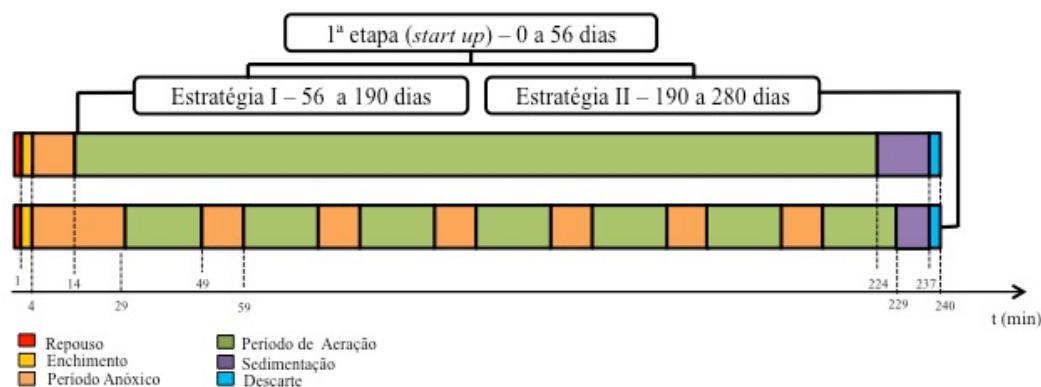


Figura 1: Configuração experimental para os diferentes ciclos operacionais das estratégias de aeração estudadas

RESULTADOS

- Características do lodo granular aeróbio

Na etapa preliminar (*start up*) a carga orgânica aplicada foi de $1,17 \pm 0,51 \text{ kg DQO}_{\text{total}}/(\text{m}^3 \text{ dia})$. O período de granulação no reator foi de 56 dias. O tamanho dos grânulos aumentou gradativamente durante este período. A partir de 56 dias, o tamanho médio das partículas foi de $303 \pm 46 \mu\text{m}$ e a porcentagem média de grânulos foi de $57 \pm 6\%$.

A porcentagem média de grânulos dentro do reator na estratégia I, entre os dias 56 e 190, foi de $54,7 \pm 3,9 \%$. Ao longo deste período de estabilidade dos grânulos, observou-se boa sedimentação das partículas, com valores de IVL_{30} em torno de $109 \pm 26 \text{ mL.g}^{-1}$ e de IVL_{10} em torno de $141 \pm 45 \text{ mL.g}^{-1}$. Nota-se a proximidade dos valores de IVL_{30} e IVL_{10} , o que demonstra a boa sedimentação deste período, além de valores mais baixos daqueles encontrados para o lodo que havia sido inoculado no reator (220 e 313 mL.g^{-1} para IVL_{30} e IVL_{10} , respectivamente). Concomitantemente, a razão $\text{IVL}_{30}/\text{IVL}_{10}$ se manteve acima de 0,7, com média de $0,78 \pm 0,1$ durante o período monitorado, chegando ao valor de 1,0 nos 133^o e 177^o dias de operação.

A porcentagem média de grânulos dentro do reator na estratégia II, entre os dias 190 e 280, foi de $60,7 \pm 7 \%$. Os grânulos permaneceram estáveis após a mudança nas condições de aeração no reator. Durante este período de aeração intermitente, observou-se boa sedimentação das partículas, com valor médio de IVL_{30} de $90,5 \pm 32 \text{ mL/g}$ e de IVL_{10} em torno de $110 \pm 41 \text{ mL/g}$. Quando comparada com a estratégia I, nota-se valores de IVL muito semelhantes, também com valores acima de 0,7 para a razão $\text{IVL}_{30}/\text{IVL}_{10}$.

Com relação aos sólidos no reator, durante a estratégia I a média foi de 725 mgSST.L⁻¹ e 624 mgSSV.L⁻¹ e durante a estratégia II foi de 913 mgSST.L⁻¹ e 756 mgSSV.L⁻¹. Porém, a partir do dia 246 houve a perda de biomassa chegando ao valor de 108 mgSST.L⁻¹ no dia 274 de operação. Praticamente toda a biomassa foi perdida, restando apenas poucos grânulos dentro do reator, resultando no desligamento do mesmo. O motivo da perda de biomassa pode estar relacionada à condição aplicada durante a estratégia II (com menor período de aeração) ou a temperatura, porém a causa ainda é desconhecida.

- Desempenho do reator (estratégias I e II)

Para a matéria orgânica carbonácea o reator demonstrou bom desempenho de remoção durante as duas estratégias avaliadas. A concentração média do efluente tratado foi de 54 e 56 mgDQO.L⁻¹ para as estratégias I e II, respectivamente.

Em relação à remoção de nitrogênio, foi registrado ao longo do período monitorado que a porcentagem de remoção de amônia aumentou até 21 dias e depois se manteve constante durante toda a estratégia I e parte da estratégia II. Durante a estratégia I, a eficiência de remoção de amônia teve média de $73 \pm 8\%$, chegando à remoção máxima de 83% no 133º dia. Durante este período, a concentração de nitrogênio amoniacal no efluente tratado se manteve abaixo de 20 mg.L⁻¹ (Figura 2), valor máximo permitido para lançamento de águas residuárias pela legislação brasileira (BRASIL, 2011). Já na estratégia II, nota-se a remoção de amônia eficiente até o dia 246, com eficiência média de remoção de $70 \pm 12\%$, e concentração média efluente de 14 ± 5 mgN-NH₄⁺. L⁻¹. No fim da estratégia II, a amônia não foi oxidada em função da baixa concentração de biomassa no reator (Figura 2).

Durante a estratégia I a concentração média afluente de N_T foi de 59 mg N_T.L⁻¹ tendo uma contribuição de aproximadamente 49,7 mgN-NH₄⁺. L⁻¹ e 12,5 mgN_{org}. L⁻¹; na estratégia II teve-se 67 mg N_T.L⁻¹ sendo aproximadamente 49,2 mgN-NH₄⁺. L⁻¹ e 18,1 mgN_{org}. L⁻¹. A remoção do Nitrogênio total (N_T) oscilou entre 15 e 48 %, com média de $26,5 \pm 9\%$ durante a estratégia I. Neste período, a concentração efluente flutuou de 28 a 57 mgN_T.L⁻¹ e teve média de 43,5 mgN_T.L⁻¹ tendo uma contribuição média de 13 mgN-NH₄⁺. L⁻¹ e 3,3 mgN_{org}. L⁻¹. Já na estratégia II, até o dia 246, a remoção do nitrogênio total oscilou entre 17 e 59 % com média de $39,0 \pm 14\%$, e concentração efluente de 31 a 54 mgN_T.L⁻¹. Neste período, a concentração média efluente foi de 39,5 mgN_T.L⁻¹ tendo uma contribuição aproximada de 14 mg N-NH₄⁺. L⁻¹ e 12 mgN_{org}. L⁻¹.

Na Figura 2 tem-se a concentração efluente de nitrito, nitrato e amônia, e observa-se que durante as estratégias I e II a amônia foi predominantemente oxidada a nitrito. Contudo, durante a estratégia I se observa maiores concentrações de nitrito e de nitrato no efluente do que na estratégia II. Nessa estratégia estabeleceu-se a nitrificação parcial via nitrito, uma vez que o nitrato praticamente não foi formado, chegando a uma concentração máxima de 2,0 mgN-NO₃⁻. L⁻¹ no dia 225 de operação. O acúmulo de nitrito em reatores com grânulos aeróbios já foi relatado por alguns autores (YANG *et al.*, 2013; ISANTA *et al.*, 2012; COMA *et al.*, 2010). Desta, forma nota-se que a estratégia II ofereceu melhores condições de remoção de N_T com valores mais baixos de NO_x⁻, porém com maior quantidade de nitrogênio orgânico no efluente tratado do que na estratégia I. Além das diferentes condições aplicadas nas estratégias avaliadas, notou-se a grande influência da temperatura no acúmulo de nitrito no reator (Figura 3). O acúmulo de nitrito pode ser atribuído à temperatura, pois de acordo com VAN HAANDEL *et al.* (2009), em temperaturas acima de 25 °C a velocidade da reação de nitrificação é maior que a de nitratação.

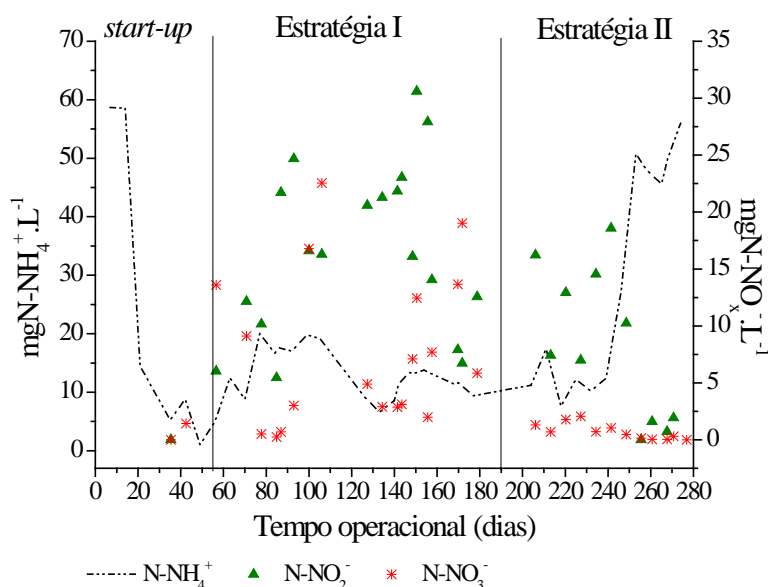


Figura 2: Concentração efluente de amônia, nitrito e nitrato durante o *start-up* (granulação), estratégia I e II.

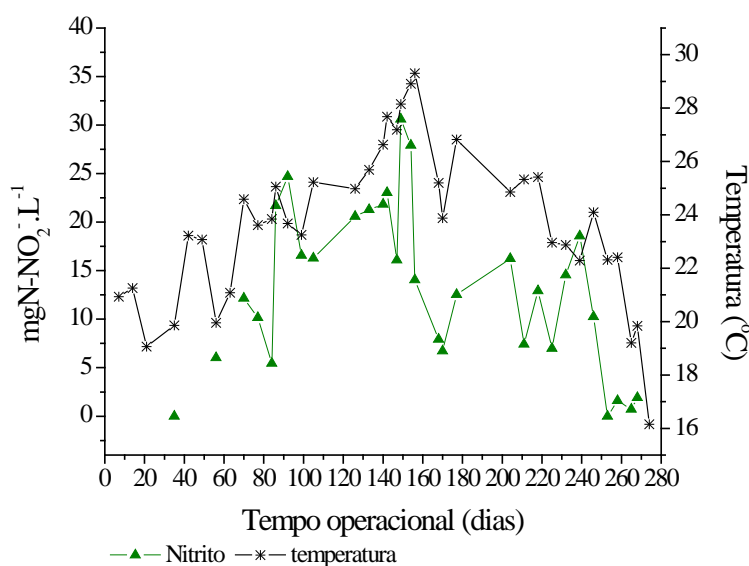


Figura 3: Concentração efluente de nitrito e valores de temperatura durante o período monitorado

Em relação ao fósforo, as concentrações no esgoto sanitário foram variadas ao longo do estudo, com média afluente de 5,73 mg P_T/L , mínima de 0,9 mg P_T/L e máxima de 10,9 mg P_T/L . Durante a estratégia I, a eficiência de remoção de fósforo total oscilou entre 2 e 48%, ficando em média de 16%. Nos dias 105 e 140 houve o acúmulo deste nutriente, com eficiência negativa de remoção. A concentração média efluente durante a estabilidade dos grânulos na estratégia I foi de 4,5 mg P_T/L . Durante a estratégia II, a eficiência de remoção de fósforo total oscilou entre 8 e 55%, ficando em média de 25%. Desta forma, observa-se melhores condições de remoção de fósforo durante a estratégia II, a qual forneceu ambientes anóxicos propícios para o desenvolvimento dos organismos acumuladores de fósforo (OAF).

CONCLUSÕES

Após a inoculação, o reator piloto em estudo passou por um período de granulação (*star up*), o qual durou 56 dias. Ao comparar as duas estratégias operacionais, utilizadas neste trabalho, nota-se que a estratégia II (NDA) apresentou melhor eficiência de remoção de nitrogênio total, uma vez que obteve remoções de amônia

semelhantes em ambas as estratégias, porém menores concentrações de nitrito e nitrato no efluente tratado durante a estratégia II. O mesmo ocorreu para o fósforo, que não foi acumulado no reator e teve maior eficiência de remoção durante a estratégia de NDA. Isto demonstra que ao adicionar mais etapas anóxicas no ciclo operacional, foi possível proporcionar melhores condições para os organismos desnitrificantes e OAF. Porém, esta estratégia NDA não se manteve estável por muito tempo, ocorrendo a perda de biomassa no fim do período experimental. Esta perda de biomassa também pode estar relacionada com o decaimento da temperatura durante o último mês de monitoramento. Sugere-se mais estudos para o melhor entendimento da estabilidade dos grânulos com relação às estratégias de aeração dos ciclos operacionais e à variação de temperatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESC, FINEP e CNPq pelo financiamento dos projetos e pelas bolsas de estudo. Agradecem também ao laboratório de Farmacotécnica e ao LABEFLU da UFSC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21ed., Washington, 2005.
2. BRASIL. Resolução CONAMA nº 430/11, de 24 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília: DF.
3. COMA M., PUIG S., BALAGUER M. D., COLPRIM J. The role of nitrate and nitrite in a granular sludge process treating low-strength wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 164, 1, 208–213, 2010.
4. COSTA, E. R. H. Aumento da capacidade de estações de tratamento de água através da seleção de coagulantes e auxiliares de floculação especiais, XVIII CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL 1995. Anais. Salvador BA, 1995.
5. COSTA, E. R. H. Estudo de Polímeros Naturais como Auxiliares de Floculação com Base no Diagrama de Coagulação do Sulfato de Alumínio. São Carlos. 1992. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo 1992.
6. COSTA, E. R. H. Metodologia para o uso combinado de polímeros naturais como auxiliares de coagulação. XVII CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA. 1993. Anais. Natal RN, 1993.
7. DAUDT, G. C. Desempenho e emissões de óxido nitroso de reator em bateladas sequenciais com grânulos aeróbios para tratamento de esgoto sanitário. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (SC), 141 p., 2015.
8. DI BERNARDO, L. Comunicação pessoal sobre Técnicas de Tratabilidade, 1993/1995.
9. DI BERNARDO, L. Comparação da Eficiência da Coagulação com Sulfato de Alumínio e com Cloreto Férrico - Estudo de Caso - VI SIMPÓSIO LUSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 1994. Anais. Florianópolis, 1994.
10. DI BERNARDO, L. Métodos e Técnicas de tratamento de Água - V. I e II. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, Brasil, 1993.
11. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Atlas de Saneamento 2011. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. Diretoria de Geociências. Rio de Janeiro, 2011. 268 p. ISBN 9788524042027.
12. ISANTA E., SUÁREZ-OJEDA M. E., VAL DEL RÍO Á., MORALES N., PÉREZ J., CARRERA J. Long term operation of a granular sequencing batch reactor at pilot scale treating a low-strength wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 163–170, 2012.
13. LIU Y. -Q., MOY B., KONG Y. -H., TAY J. -H. Formation, physical characteristics and microbial community structure of aerobic granules in a pilot-scale sequencing batch reactor for real wastewater treatment. *Enzyme and Microbial Technology*, 46, 520-525, 2010.
14. LIU, Y., WANG, Z.W., QIN, L., LIU, Y.Q., TAY, J.H. Selection pressure-driven aerobic granulation in a sequencing batch reactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 67: 26-32, 2005.
15. SANTA CATARINA. Lei nº 14.675, de 13 de abril de 2009. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências.
16. SCHWARZENBECK, N., ERLEY, R., WILDERER, P.A. Aerobic granular sludge in an SBR-system treating wastewater rich in particulate matter. *Water Science & Technology*, 49 (11-12): 41-46, 2004.

17. TAY, J.H., LIU, Q.S., LIU, Y. The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57: 227-233, 2001.
18. VAN HAANDEL A.C., KATO M., VON SPERLING M. Remoção biológica de nitrogênio: aplicações para o sistema de lodo ativado. In: Mota F.S.B., Von Sperling M. Nutrientes de esgoto sanitários: utilização e remoção. Rio de Janeiro: ABES, 174-226, 2009.
19. WAGNER, J. Desenvolvimento de grânulos aeróbios e tratamento de esgoto doméstico em um reator em bateladas sequenciais (RBS) sob diferentes condições operacionais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2011.
20. WAGNER, J. Formação, estabilidade e modelagem de grânulos aeróbios no tratamento de esgoto doméstico em um reator operado em bateladas sequenciais. (Doutorado em andamento em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2013)
21. WANG, Z. W.; LIU, Y.; TAY, J. H. Distribution of EPS and cell surface hydrophobicity in aerobic granules. *Appl Microbiol Biotechnol.* v. 69 (4), p. 469-473, 2005.
22. YANG S., GAO M., LIANG S., WANG S., WANG X. Effects of step-feed on long-term performances and N₂O emissions of partial nitrifying granules. *Bioresource Technology*, 143, 682–685, 2013.