

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Biorreactor híbrido de membrana de três etapas, para o tratamento de águas residuais***

**Tese de Mestrado**

de

**Vera Rafaela Gonçalves Moura Pinto**

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

Realizado em

Escola Técnica Superior de Enxeñaría - Universidade de Santiago de Compostela



Orientador na Instituição Estrangeira: Prof. Dr. Juan M. Garrido

Co-orientador na instituição Estrangeira: Dr. Alberto Sánchez



**Departamento de Engenharia Química**

**Fevereiro de 2012**



“A experiência nunca falha, apenas as opiniões falham, ao esperar da experiência aquilo que ela não é capaz de oferecer.”

Leonardo Da Vinci

---

## Agradecimentos

Inicialmente, quero agradecer ao meu orientador Prof. Juan M. Garrido e aos meus co-orientadores Alberto Sánchez e Dagmara Buntner, pela sua disponibilidade, amabilidade e simpatia com que me receberam na instituição de mobilidade (ETSE - Escola Técnica de Enxenaria química), assim como a motivação, incentivo e os conhecimentos que me deram para a concretização de todo o meu trabalho ao longo destes meses.

Aos meus companheiros de laboratório Teresa, Angela, Álvaro, Eduardo, Tânia, Ulisses, Nicolas, às técnicas Monica, Miriam e Mar um agradecimento pelo apoio que sempre me prestaram.

Gostaria também de agradecer a todos os professores da Feup por todos os ensinamentos que me passaram porque foram muito importantes para mim ao longo deste tempo de estudo e trabalho.

À minha família, em especial aos meus Pais, Irmãos, Cunhado, João Miguel e Avós um obrigado muito especial por todo o apoio, por toda a paciência e força que sempre me deram durante o tempo de estudo e este trabalho em específico, por terem estado sempre presentes nos momentos que eu mais precisei (bons, maus e mais importantes) da minha vida.

Às minhas grandes amigas Madrinha Vera e Cristina um outro muito obrigada por tudo o que fizeram por mim e o apoio incondicional que me prestaram sempre.

Agradeço também às minhas colegas e amigas da FEUP, em especial Andreia, Raquel, Mécia, Natália, Eva e Inês que me acompanharam ao longo de todos estes anos e sempre me apoiaram e ajudaram em tudo que necessitei.

Por último um bem-haja a todos os meus amigos e familiares.

---

## Resumo

Os processos anaeróbios têm sido utilizados com sucesso durante as décadas passadas e o uso da biotecnologia anaeróbia para o tratamento de águas residuais municipais apresenta um elevado potencial. As principais vantagens do processo anaeróbio são o baixo crescimento de biomassa, a produção de biogás (rico com metano, que é uma valiosa fonte de energia) e a ausência de arejamento. Neste trabalho, a implementação de tecnologia de membrana é proposta para superar algumas das desvantagens do tratamento anaeróbico de águas residuais. Para tal foi realizado o estudo de um novo processo de MBR de três etapas, uma primeira etapa UASB metanogénica, um segundo estado com biofilme aeróbio com suportes para promover aí o desenvolvimento de biofilme, e por último uma fase de filtração com um módulo de membrana. Na primeira etapa, metanogénica ocorre a diminuição maioritária de CQO total, produzindo uma corrente de biogás rica em metano e diminuindo também a produção de lamas. Na etapa aeróbia, é eliminada a CQO solúvel biodegradável. Na última etapa, a membrana é operada a fluxos elevados e aceitáveis permeabilidades.

É alimentada na fase anaeróbia, água residual sintética com uma concentração de CQO entre 900 e 1900 mg CQO/L dependendo do período de operação, se tem ou não introdução de lamas aeróbias externas também à etapa anaeróbia. O tempo de retenção hidráulico (TRH) variou entre as 12 e as 18 horas. A temperatura esteve entre 18 e 23 °C. Durante o período de operação as eficiências de eliminação de CQO rondaram os 90%, dos quais a maioria é removida no reactor UASB. Durante o período obteve-se uma produção de biogás estável acima dos 80 L/d.

O fluxo da membrana foi mantido entre os 10 e os 15 L/m<sup>2</sup>·h e a permeabilidade, que variou entre os 100 e os 300 L/m<sup>2</sup>·h·bar, sendo esta relacionada com o incremento da concentração de BPCs que afectam o fouling da membrana.

**Palavras-Chave:** águas residuais, tratamento anaeróbio, produção de biogás, MBR, fouling da membrana.

## Abstract

Anaerobic processes have been used successfully during the past decades and the treatment of municipal wastewater using anaerobic biotechnology presents a high potential. The main advantages of the process are as follows: low biomass yield, biogas production (rich with methane, which is a valuable energy source), no aeration. However, if municipal wastewater is to be treated at environmental temperatures (around 15-25 °C), the anaerobic treatment alone is not sufficient. In this work, the implementation of membrane technology is proposed. For this study was carried out for a new process of three stages MBR, with a first methanogenic UASB stage, a second stage with a support aerobic biofilm to promote the development of biofilm therein, and finally a stage of filtration with a membrane module. In the first step, there is a decrease methanogenic majority of total COD, producing a stream of biogas rich in methane and decreasing the production of sludge. In de aerobic stage, the soluble biodegradable COD is eliminated. At the last stage membrane is operated at high flows and acceptable permeabilities.

A synthetic wastewater was fed to the three stages MBR with a COD concentration between 900 and 1900 mg COD / L depending on whether the period of operation, whether or not the introduction of aerobic sludge external to the anaerobic stage. The hydraulic retention time (HRT) ranged from 12 to 18 hours. The temperature was between 18 and 23 ° C. During the operation efficiencies of removal of COD was around 90%, most of which is removed in the UASB reactor. During the whole operating period was obtained the biogás production stable above 80 L/d.

The flux of the membrane was maintained between 10 and 15 L/(m<sup>2</sup>·h) and the permeability ranging from 100 - 300 L/(m<sup>2</sup>·h·bar), which is related to the increased concentration of BPCs that affecting the membrane fouling.

**Key-words:** wastewater, anaerobic treatment, biogas production, MBR, membrane fouling.

## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

*Assinar e datar*

---

# Índice

Índice.....	i
Índice de Tabelas.....	iv
Índice de Figuras.....	v
Notação e Glossário.....	vii
<b>1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2 Contributos do trabalho .....	2
1.3 Organização da Tese .....	3
<b>2 Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>4</b>
2.1 Tratamento anaeróbio de águas residuais .....	5
2.1.1 Condições ambientais e operacionais da digestão anaeróbia .....	7
2.1.2 Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia .....	11
2.2 Reactor aeróbio de biofilme .....	11
2.3 Tecnologia de membranas .....	13
2.3.1 “Fouling” da membrana e factores que o afectam .....	16
<b>3 Descrição Técnica.....</b>	<b>18</b>
3.1 Descrição da planta.....	18
3.1.1 Alimentação.....	19
3.1.2 Câmara anaeróbia.....	19
3.1.3 Câmara aeróbia.....	19
3.1.4 Câmara de filtração .....	20
3.1.5 Biogás .....	20
3.1.6 Permeado.....	20
3.1.7 Controlo .....	20
3.2 Composição da alimentação.....	21
3.3 Métodos analíticos das fases líquida e sólida e sistemática de análises .....	21

---

3.3.1	Toma das amostras e estratégia de operação .....	22
3.3.2	Métodos analíticos na fase líquida .....	23
3.3.2.1	Parâmetros operacionais .....	23
3.3.2.2	Parâmetros químicos .....	24
3.3.3	Métodos analíticos na fase sólida .....	24
3.3.4	Métodos analíticos da fase gasosa .....	24
3.3.5	Desempenho da membrana.....	24
<b>4</b>	<b>Apresentação e discussão dos resultados .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1</b>	<b>Fase Líquida.....</b>	<b>25</b>
4.1.1	Parâmetros operacionais.....	25
4.1.2	Parâmetros químicos .....	28
<b>4.2</b>	<b>Fase Sólida .....</b>	<b>34</b>
<b>4.3</b>	<b>Fase Gasosa .....</b>	<b>38</b>
<b>4.4</b>	<b>Desempenho da membrana .....</b>	<b>40</b>
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>43</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>	<b>45</b>
<b>6.1</b>	<b>Objectivos Realizados.....</b>	<b>45</b>
<b>6.2</b>	<b>Apreciação final .....</b>	<b>45</b>
<b>7</b>	<b>Referências .....</b>	<b>46</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>Análises realizadas para a monitorização do reactor .....</b>	<b>51</b>
<b>Anexo 2</b>	<b>Fundamentos e procedimentos experimentais para a determinação dos parâmetros operacionais .....</b>	<b>52</b>
	Fundamentos e procedimento experimental para a determinação pH, temperatura e a concentração de oxigénio dissolvido (OD) .....	52
	Fundamentos e procedimento experimental para determinação da alcalinidade .....	54
	Fundamentos e procedimento experimental para a determinação de ácidos gordos voláteis (AGV) .....	56
	Fundamentos e procedimento experimental para a determinação da turbidez .....	57
<b>Anexo 3</b>	<b>Fundamentos e procedimentos experimentais para a determinação dos parâmetros químicos.....</b>	<b>59</b>

---

---

Fundamentos e procedimento experimental para a determinação da matéria orgânica - Carência Química de Oxigénio (DQO) .....	59
Fundamentos e procedimento experimental para a determinação do Carbono Total (CT), Inorgânico (CI) e Orgânico Total (COT) .....	62
Fundamentos e procedimento experimental para a determinação de compostos azotados..	63
Fundamentos e procedimento experimental para a determinação de compostos fosfatados	66
<b>Anexo 4 Fundamentos e procedimentos experimentais para a determinação dos métodos analíticos na fase sólida.....</b>	<b>68</b>
Fundamentos e procedimento experimental para a determinação de sólidos em suspensão totais (SST) e sólidos em suspensão voláteis (SSV) .....	68
Fundamentos e procedimento experimental para a determinação do índice volumétrico de lamas (IVL).....	69
<b>Anexo 5 Fundamentos e procedimentos experimentais para a determinação dos métodos analíticos na fase gasosa .....</b>	<b>70</b>
<b>Anexo 6 Fundamentos e procedimentos experimentais para a determinação do desempenho da membrana .....</b>	<b>71</b>
Fundamentos e procedimento experimental para a determinação da concentração de aglomerados de biopolímero (BPC) .....	71
Fluxo e Permeabilidade .....	71
Fluxo crítico .....	72
Manutenção do módulo de membranas .....	74

## Tabelas

<i>Tabela 1: Etapas e bactérias envolvidas na Digestão Anaeróbia.</i> .....	6
<i>Tabela 2: Condições óptimas e limite de operação da digestão anaeróbia. (Malina et al., 1992)</i> .....	7
<i>Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos sistemas de digestão anaeróbia.</i> .....	11
<i>Tabela 4: Características dos suportes para MBR da AnoxKaldnes®. (Rusten et al., 2006)</i> .....	13
<i>Tabela 5: Composição média da alimentação da primeira câmara, anaeróbia.</i> .....	21
<i>Tabela 6: Composição da solução Traço (oligoelementos).</i> .....	21
<i>Tabela 8: Estratégia de operação durante o período experimental.</i> .....	23
<i>Tabela 9: Sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis e diâmetro médio dos grânulos presentes no reactor UASB, nos diferentes portos de amostra (P1, P2, P3, P4, P5).</i> .....	35
<i>Tabela 10: Índice volumétrico de lamas (IVL) e diâmetro médio das partículas presentes no reactor aeróbio.</i> .....	36
<i>Tabela 11: Fluxo crítico e respectivas cargas sólidas nas câmaras aeróbia e de membrana.</i> .....	41
<i>Tabela 7: Análises realizadas para monitorizar o desempenho do reactor.</i> .....	51

## Figuras

<i>Figura 1: Processo de desenvolvimento da digestão anaeróbia (adaptado)</i> .....	5
<i>Figura 2: Representação esquemática de um reactor UASB. (Yu Liu et al., 2003)</i> .....	10
<i>Figura 3: Esquema operacional do tanque aeróbio. (Veolia, 2009).</i> .....	12
<i>Figura 4: Suportes da AnoxKaldnes® (A) K1, (B) K3, (C) Biofilme Chip - M e (D) Biofilme Chip - P. (Rusten et al., 2006)</i> .....	13
<i>Figura 5: Processo de separação com membranas em função do tamanho e tipo de contaminante removido.</i> .....	14
<i>Figura 6: Biorreactores de membrana externa (esquerda) e submersa (direita).</i> .....	15
<i>Figura 7: Processo de fouling de membranas em MBR. a) Bloqueio de poros e b) camada de torta. (adaptado - Meng F. et al., 2009)</i> .....	17
<i>Figura 8: Factores que influenciam o fouling da membrana em processos de MBR. (adaptado-Chang et al., 2002)</i> .....	17
<i>Figura 9: Diagrama esquemático do Biorreator de membranas de três etapas em escala piloto. (1) câmara UASB, (2) câmara aeróbia, (3) câmara da membrana, (4) alimentação, (5) permeado, (6)</i>	

---

<i>Biogás, P1,P2,P3,P4 e P5 referem-se às portas de amostragem da câmara anaeróbia. (Buntner et al., 2010) .....</i>	<i>18</i>
<i><b>Figura 10:</b> Imagem do Biorreactor de membranas de três etapas em escala piloto. (1) câmara UASB, (2) câmara aeróbia, (3) câmara da membrana. ....</i>	<i>19</i>
<i><b>Figura 11:</b> Variações de pH medido na alimentação, saída UASB, aeróbio e permeado durante o período de operação. ....</i>	<i>25</i>
<i><b>Figura 12:</b> Variação da temperatura na câmara aeróbia, ao longo do período experimental.....</i>	<i>26</i>
<i><b>Figura 13:</b> Variações de oxigénio dissolvido medido nas câmaras aeróbia e de membrana durante o período de operação. ....</i>	<i>27</i>
<i><b>Figura 14:</b> Variações da alcalinidade total e parcial medida na saída do reactor anaeróbio durante o período de operação. ....</i>	<i>27</i>
<i><b>Figura 15:</b> Variações de turbidez medidas no permeado durante o período de operação. ....</i>	<i>28</i>
<i><b>Figura 16:</b> Variações de CQO total e CQO solúvel na alimentação ao reactor UASB, CQO total na saída de UASB e CQO solúvel no permeado. ....</i>	<i>29</i>
<i><b>Figura 17:</b> Variações de CQO solúvel na saída do reactor UASB, CQO solúvel nas câmaras aeróbia, na membrana e no permeado. ....</i>	<i>29</i>
<i><b>Figura 18:</b> Variações da concentração de TOC, durante o período de operação, na alimentação do reactor UASB. ....</i>	<i>30</i>
<i><b>Figura 19:</b> Variações da concentração de TOC, durante o período de operação, na saída do reactor UASB, na câmara aeróbia, na membrana e no permeado. ....</i>	<i>30</i>
<i><b>Figura 20:</b> Variações da concentração de IC, durante o período de operação, na alimentação ao UASB, na saída do reactor UASB, na câmara aeróbia, na membrana e no permeado. ....</i>	<i>31</i>
<i><b>Figura 21:</b> Variações da concentração de Azoto total na entrada do reactor UASB e no permeado durante todo o período de operação.....</i>	<i>31</i>
<i><b>Figura 22:</b> Variações da quantidade de azoto na forma de amónio presente na alimentação UASB, na câmara aeróbia e no permeado ao longo de todo o período operacional. ....</i>	<i>32</i>
<i><b>Figura 23:</b> Variações da quantidade de azoto em forma de nitratos presente na alimentação UASB, na câmara aeróbia e no permeado, ao longo de todo o período operacional. ....</i>	<i>32</i>
<i><b>Figura 24:</b> Variações da quantidade de azoto em forma de nitritos presente na câmara aeróbia, na membrana e no permeado, ao longo de todo o período operacional. ....</i>	<i>33</i>
<i><b>Figura 25:</b> Variação da concentração de fosfatos na alimentação UASB, na câmara aeróbia e no permeado ao longo de todo o período operacional. ....</i>	<i>33</i>
<i><b>Figura 26:</b> Variação de SST e SSV medidos na etapa anaeróbia (P3) durante todo o período operacional. ....</i>	<i>34</i>

---

---

<b>Figura 27:</b> Imagens do lodo anaeróbio granulado em casa porto de amostra. a) P1, b) P2, c) P3, d) P4. .....	35
<b>Figura 28:</b> Variação de SST e SSV medidos na etapa aeróbia durante todo o período operacional. As purgas efectuadas são também representadas a rosa. ....	36
<b>Figura 29:</b> Imagens de microscopia óptica do lodo aeróbio: a) a uma resolução de 10x; b) a uma resolução de 40x. ....	37
<b>Figura 30:</b> Desenvolvimento de biofilme no suporte da câmara aeróbia. (imagem de lupa) .....	37
<b>Figura 31:</b> Variação de SST e SSV medidos na unidade da membrana durante todo o período operacional. As purgas efectuadas são também representadas a rosa. ....	38
<b>Figura 32:</b> Produção de biogás durante todo o período de operação. ....	39
<b>Figura 33:</b> Composição de biogás durante todo o período operacional.....	39
<b>Figura 34:</b> Permeabilidade da membrana durante todo o período de operação. ....	40
<b>Figura 35:</b> Fluxo da membrana obtido durante a operação do sistema. ....	41
<b>Figura 36:</b> Variação da concentração de BPC (agregados de biopolímeros) durante todo o período operacional. ....	42
<b>Figura 37:</b> Curva de calibração de amónio (N- $\text{NH}_4^+$ ). ....	64
<b>Figura 38:</b> Curva de calibração de amónio (N- $\text{NO}_3^-$ ). ....	65
<b>Figura 39:</b> Curva de calibração de amónio (N- $\text{NO}_2^-$ ). ....	66
<b>Figura 40:</b> Curva de calibração de fosfatos (P- $\text{PO}_4^{3-}$ ). ....	67

# Notação e Glossário

## *Lista de Siglas*

Abs	Absorvância
AF	Filtro anaeróbio (anaerobic filter)
AGV	Ácidos gordos voláteis
BOD	<i>Biochemical Oxygen Demand</i>
BPC	Aglomerados de biopolímeros (Biopolymer Clusters)
CBO	Carência Bioquímica de oxigénio (mg/L)
COD	<i>Chemical Oxygen Demand</i>
CQO	Carência química de oxigénio (mg/L)
DBO	Demanda bioquímica de oxigénio (mg/L)
DQO	Demanda química de oxignio (mg/L)
EGSB	Reactor de lodo granular expandido (Expanded Granular Sludge Blanket)
EPS	Polímeros extracelulares
FB	leito fluidizado (Fluidized Bed)
IC	Carbono inorgânico
IVL	Índice volumétrico de lodo (mL/g)
J	Fluxo permeado ( $L/m^2 \cdot h$ )
M	Massa (g)
MBR	Bioreactor de membrana (do inglês Membrane Bioreactor)
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
OD	Oxigénio dissolvido (mg/L)
OI	Osmose inversa
OR	Osmose reversa
P	Permeabilidade ( $L/m^2 \cdot h \cdot bar$ )
PLC	Controlador lógico programável
PTM	Pressão transmembranar (bar)
PSM	Processos de separação por membranas
Q	Caudal (L/h)
$R^2$	Coefficiente de determinação

---

S	Área da membrana (m <sup>2</sup> )
SST	Concentração de sólidos suspensos totais (mg/L)
SSV	Concentração de sólidos suspensos voláteis (mg/L)
SV	Sólidos voláteis
T	Temperatura média no meio líquido (°C)
TC	Carbono total
TN	Nitrogénio total
TOC	Carbono orgânico total
TRH	Tempo de retenção hidráulica (h)
UASB	Reactor anaeróbio de fluxo ascendente
UF	Ultrafiltração
V	Volume
W	Peso

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

A água é, provavelmente o único recurso natural que tem a ver com todos os aspectos da civilização humana, desde o desenvolvimento agrícola e industrial aos valores culturais e religiosos arraigados na sociedade. Assim sendo é um recurso natural essencial. No entanto, por maior que seja a importância da água, nós continuamos a poluir os rios e as suas nascentes, esquecendo o quanto ela é essencial para as nossas vidas.

Neste projecto propõe-se o desenvolvimento de um novo processo de reactores biológicos de membranas com três etapas em série: anaeróbia metanogénica, aeróbia e a filtração com membranas, assim como o estudo dos seus fundamentos para realizar o tratamento de águas residuais urbanas ou industriais com níveis moderados de CQO (carência química de oxigénio) no qual se possa obter uma água tratada, que possa ser reutilizada, com baixo consumo de energia e produção de lamas, promovendo a sustentabilidade da estação de tratamento de águas residuais.

Para tal foi usado um biorreactor em escala piloto com três câmaras conectadas em série: anaeróbia metanogénica, aeróbia e de filtração. Na câmara de filtração dispõe-se de um módulo submerso de membrana de ultrafiltração de fibras ocas, que permite uma completa retenção dos sólidos em suspensão e permite obter um permeado de alta qualidade, facilitando a reutilização da água purificada. O biorreactor dispõe de sistemas de recirculação entre as câmaras de filtração e aeróbia.

Neste processo uniram-se portanto as potencialidades dos tratamentos metanogénicos (produção de biogás, poupança de energia para a depuração e a baixa produção de lamas), com os tratamentos aeróbios (elevada qualidade de efluente depurado, obtenção de fluxos elevados com as membranas) e os derivados do uso de membranas de filtração (total retenção de sólidos em suspensão, elevada qualidade microbiológica e química do efluente depurado que facilita a reutilização directa da água tratada). Contempla-se que o processo a desenvolver possa ser adequado para o

tratamento de águas residuais urbanas e/ou industriais em dois cenários completamente diferentes:

- 1 - Zonas onde se deseja realizar a reutilização directa da água depurada na agricultura, silvicultura, paisagismo, que permitam alcançar uma utilização de água e nutrientes no mesmo (azoto e fósforo).
- 2 - Localidades de tamanho pequeno e mediano, e incluindo grandes aglomerações localizadas em zonas classificadas como insensíveis ou menos sensíveis tal como inclui a legislação existente, onde não seja necessária a remoção de nutrientes.

Um dos objectivos adicionais deste projecto será a comparação da tecnologia proposta com a tecnologia de reactores de lamas activas e biorreactores de membranas, já que se postula que a tecnologia proposta neste projecto poderia ser uma alternativa ambientalmente viável às indicadas, que geraria menos consumo de energia primária ou produção de lamas melhorando a sustentabilidade dos processos de depuração de águas residuais.

É também objectivo deste trabalho, verificar a resposta da membrana à introdução de lamas aeróbias externas de uma estação de tratamento de águas residuais de Vigo, e com isto poder verificar os factores e mecanismos que provocam o fouling da membrana.

## 1.2 Contributos do trabalho

Este presente projecto tem uma forte vertente inovadora para o tratamento de águas residuais.

A realização deste projecto possibilitou um conhecimento mais aprofundado do desempenho da tecnologia em estudo, realizando igualmente um estudo a nível da qualidade da água tratada através de diversas análises aplicadas aos diferentes pontos de amostragem mais importantes.

Assim sendo, em projectos futuros é necessário ter em conta os resultados, obtidos na realização deste projecto, em consideração, de forma a otimizar o processo em causa.

### 1.3 Organização da Tese

Esta tese é composta por seis capítulos. O primeiro capítulo refere-se à introdução e contextualização do tema em causa, permitindo assim um enquadramento mais específico do trabalho realizado.

O segundo capítulo diz respeito ao Estado de Arte, onde se encontra uma breve descrição à parte teórica referente ao tema estudado e trabalhado, detalhando o funcionamento do tratamento anaeróbio e as suas respectivas vantagens e desvantagens na sua utilização. De seguida é mostrado o fundamento das lamas activas e a utilização de suportes no tanque aeróbio para o crescimento e desenvolvimento nos mesmos. Por último, nesta secção é também tratada a tecnologia de membranas bem como os factores que influenciam e levam ao fouling das mesmas.

No capítulo 3 apresenta-se uma descrição breve do funcionamento da planta onde foram realizados os ensaios bem como todos os materiais e os métodos utilizados ao longo de toda a actividade experimental deste projecto. Aqui se encontra uma curta fundamentação teórica de cada método utilizado, bem como os reagentes e materiais necessários para a realização do mesmo e o seu respectivo procedimento. Neste capítulo pode-se encontrar também os testes realizados para a caracterização da biomassa presente no reactor.

O quarto capítulo é constituído pela apresentação dos resultados obtidos nos ensaios realizados ao longo do projecto e discussão dos mesmos.

O capítulo 5 consiste nas conclusões finais retiradas da realização dos ensaios de acordo com os objectivos propostos para o presente trabalho.

Por fim, o sexto capítulo refere-se à apresentação dos objectivos realizados bem como uma apreciação final de todo o trabalho realizado no presente projecto.

## 2 Contexto e Estado da Arte

A água é um dos compostos mais importantes, se não o mais importante, existentes na vida e é essencial para a sobrevivência dos seres vivos, mas é, ao mesmo tempo, um bem escasso que requer alguma necessidade em racionar e reaproveitar. Sendo a água um bem tão precioso utilizado em diversas actividades como na indústria, na agricultura e nas actividades domésticas, esta é também importante no transporte de energia e de diversas substâncias, mas apesar de ainda ser abundante, o facto de ser usada de uma forma indevida e indiscriminada pode provocar a sua escassez, e tudo isto tem causado algumas preocupações. Assim sendo, já há diversos métodos para tratar a água para o consumo humano e as águas residuais, resultantes dos esgotos. (Pescod M.B., 1992; Michael W., et al., 2002)

O tratamento de águas residuais urbanas deve ser então considerado um serviço público muito importante na prevenção da saúde pública, na protecção dos recursos hídricos e do ambiente em geral e também na protecção das águas subterrâneas, sendo assim um dos mais importantes processos biotecnológicos que é utilizado para o tratamento de esgotos municipais e industriais. (Pescod M.B., 1992; Michael W., et al., 2002) Com a preocupação constante na economia da água, tem-se vindo a pensar na sua reutilização e uma das alternativas para que este objectivo se possa concretizar é utilizar a água que é rejeitada de um determinado processo directamente noutro processo em que não seja necessária uma água com tanta qualidade. Uma outra alternativa que tem vindo a ser objecto de estudo é a utilização de água num ciclo fechado, onde todo o efluente gerado é tratado (através de um processo adequado) e reutilizado no mesmo processo.

A adopção de tecnologias de tratamento de águas residuais seguras, eficientes e que possibilitem o aproveitamento do seu efluente, contribuem para a preservação dos recursos hídricos sob dois aspectos: pela garantia de que o efluente a ser lançado não venha posteriormente a interferir na sua qualidade e pela diminuição do volume de água gasto desnecessariamente para o abastecimento pelo aproveitamento do efluente para usos não potáveis. O conceito de que as estações de tratamento de águas residuais são concebidas e projectadas apenas para diminuir o grau de impurezas da água residual deve ser substituído pela ideia de que são potenciais para a produção de água com qualidade para ser aproveitada pelo homem posteriormente.

Existe uma grande variedade de tecnologias eficazes no tratamento de águas residuais, incluindo processos convencionais de lamas activas, filtros percoladores, digestão anaeróbia ou tratamentos combinados de processos anaeróbios e aeróbios. O reactor híbrido de membrana usado neste projecto consta de três câmaras, uma anaeróbia, uma aeróbia e de membrana. (López J., 2001; Tchobanoglous G., et al., 2003)

## 2.1 Tratamento anaeróbio de águas residuais

A digestão anaeróbia consiste num processo em que os resíduos orgânicos sofrem uma degradação, por acção de microrganismos anaeróbios, na total ausência de oxigénio. O processo ocorre naturalmente, quando as condições envolventes o proporcionam. A acção humana, através da construção de digestores anaeróbios, recria as condições naturais de forma controlada. Este tipo de digestão é considerado um método atractivo para o tratamento de eficiência energética, pois é considerado como um método que transforma a biomassa em energia. Os tratamentos anaeróbios têm sido usados para o tratamento de águas residuais domésticas e industriais há mais de um século. (McCarty et al., 1986) Este processo difere dos tratamentos aeróbios convencionais pelo facto de que neste não é aplicado arejamento. (Buntner D et al., 2011) No processo de digestão anaeróbia podem observar-se as diferentes etapas, que se encontram representadas na Figura 1, onde a biomassa é degradada, produzindo-se assim o biogás.

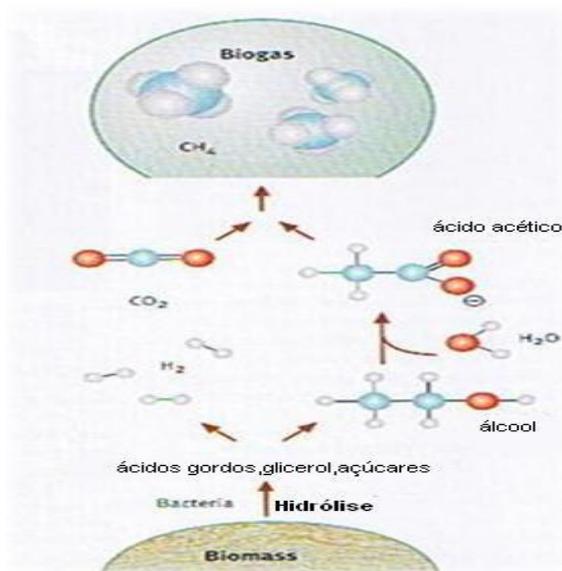


Figura 1: Processo de desenvolvimento da digestão anaeróbia (adaptado).

Na Tabela 1, podem observar-se as bactérias envolvidas e os produtos formados em cada etapa existente no processo de digestão.

**Tabela 1: Etapas e bactérias envolvidas na Digestão Anaeróbia.**

Etapas	Bactéria	Produtos
I Hidrólise	Bactérias hidrolítico-fermentativas	Monossacarídeos, aminoácidos e ácidos gordos
II Acidogénese	Bactérias acidogénicas	Ácidos gordos voláteis, dióxido de carbono e hidrogénio
III Acetogénese	Bactérias Acetogénicas	Ácido acético, dióxido de carbono, hidrogénio
IV Metanogénese	Bactérias metanogénicas	Metano, dióxido de carbono e água

Na primeira etapa, a hidrólise, os compostos complexos, como os hidratos de carbono, proteínas e gorduras, são transformados/hidrolisados, através de uma hidrólise bacteriana, em compostos solúveis mais simples como os ácidos gordos, monossacarídeos e aminoácidos. Na prática, a taxa de hidrólise pode ser limitante a temperaturas mais baixas para a taxa global de digestão anaeróbia. A equação seguinte representa um exemplo da reacção de hidrólise onde a matéria orgânica é decomposta num açúcar mais simples, como a glicose.

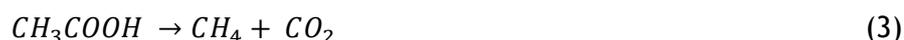


Na segunda etapa, Acidogénese ou fermentação, os subprodutos resultantes da etapa anterior são absorvidos pelas bactérias fermentativas e, após a acidogénese, convertidos em substâncias ainda mais simples que são excretadas na forma de ácidos gordos voláteis, cetonas, álcoois, dióxido de carbono e hidrogénio. Os produtos desta fase são o ácido propanóico,  $CH_3CH_2COOH$ , ácido butílico,  $CH_3CH_2CH_2COOH$ , ácido fórmico,  $HCOOH$ , ácido lácteo,  $C_3H_6O_3$ , etanol,  $C_2H_5OH$  e metanol,  $CH_3OH$ , entre outros. O hidrogénio, dióxido carbono e ácido acético saltam a 3ª etapa e são utilizados directamente pelas bactérias metanogénicas na fase final do processo. A equação 2 representa uma reacção típica da acidogénese onde a glicose é convertida em ácido acético.



Na Acetogénese dá-se a decomposição do resto dos produtos da acidogénese, formando-se através das bactérias acetogénicas os produtos iniciais para a formação do metano, o ácido acético, o dióxido carbono e o hidrogénio.

Por fim, na Metanogénese, as bactérias concretizam a fase final do processo anaeróbio, convertendo o ácido acético, o hidrogénio e o dióxido de carbono em metano e outros compostos. Esta etapa é a mais importante, sendo responsável pela produção directa de metano e responsável pela velocidade e encadeamento das reacções. Durante esta etapa, o metano é produzido a partir de acetato ou da redução de dióxido de carbono por bactérias usando hidrogénio acetotrófico e hidrogenotróficas, como se pode verificar nas duas seguintes equações 3 e 4:



O metano forma a maior parte do biogás produzido (60-70 %), junto com dióxido de carbono,  $CO_2$ , (30-40 %), azoto e muito baixa quantidade de sulfureto de hidrogénio. (Farret et al., 2006; McCarty P. L. et al., 1986; Lema J. M. et al., 1992)

### 2.1.1 Condições ambientais e operacionais da digestão anaeróbia

Os parâmetros ambientais e operacionais afectam o processo da digestão anaeróbia. Uma mudança de temperatura, ou mudanças do tipo de substratos, ou até da concentração pode levar à paragem da produção de biogás.

A tabela 2 apresenta as condições ambientais necessárias para se dar o processo, podendo-se verificar as condições óptimas de operação bem como as condições limite. É de notar que estas condições são tidas em conta para processos industriais, logo para o tempo de retenção hidráulico (TRH) é mais elevado do que em plantas piloto. (Buntner et al., 2011; Malina et al., 1992)

**Tabela 2:** Condições óptimas e limite de operação da digestão anaeróbia. (Malina et al., 1992)

Variável	Condições óptimas	Condições limite
pH	6,8 - 7,5	6,3 - 7,9
AGV (mmol/L)	0,8 - 8,0	>35,5
Alcalinidade (mg $CaCO_3/L$ )	1300 - 3000	1000 - 5000
ORL ( $kg/m^3/d$ )	0,8 - 2,0	0,4 - 6,4
Temperatura ( $^{\circ}C$ )	32 - 37	20 - 42
TRH (d)	12 - 18	7 - 30
Composição Biogás (%)	65 - 70 $CH_4$	60 - 75 $CH_4$
	30 - 35 $CO_2$	25 - 40 $CO_2$

A estabilidade operacional dos reactores anaeróbios requer que todas as populações bacterianas co-existam em equilíbrio dinâmico. De seguida, procede-se à análise de cada parâmetro no processo de digestão anaeróbia para produção de biogás:

- Temperatura

A temperatura é um dos factores que mais influencia a digestão anaeróbia e, por sua vez, a produção de biogás, mesmo que sejam pequenas variações, como de 35 °C para 30 °C ou para 32 °C.

Normalmente existem três intervalos de temperaturas na digestão anaeróbia: o intervalo com temperaturas mais baixas, temperaturas inferiores a 20 °C - temperaturas psicrófilas, intervalos de temperaturas entre os 20 °C e os 45 °C - temperaturas mesofílicas e intervalos entre os 45 °C e os 60 °C - temperaturas termofílicas. A adição de celulose, ácidos voláteis, metanol e  $H_2/CO_2$  estimulam a produção de metano a todas as temperaturas.  $H_2/CO_2$  e metanol são directamente convertidos em metano em condições termofílicas, mas, em condições psicrófilas, estes substratos são convertidos em metano em dois passos, formando-se inicialmente acetato que, posteriormente é convertido em metano.

- pH e Alcalinidade

Uma vez que o pH afecta a taxa de crescimento dos microrganismos, as variações de pH podem causar importantes alterações na constituição microbiana. Como o processo de digestão anaeróbia é uma sequência de degradações de diferentes bactérias, é importante saber qual o pH que maximiza a eficiência global do processo, embora os valores do pH não variem muito nos diferentes tipos de bactérias.

As bactérias metanogénicas, responsáveis pela cinética do processo e mais sensíveis aos factores ambientais, apresentam um pH óptimo entre 6,8 e 7,5, considerando-se assim esta a gama ideal para o processo da digestão anaeróbia. A produção de ácidos voláteis no processo da digestão anaeróbia pode provocar uma descida acentuada do pH do meio, se não existir uma alcalinidade suficiente. A alcalinidade é uma medida da capacidade tampão do processo, possibilitando determinar a tolerância em ácidos gordos voláteis para que o valor do pH se mantenha na gama pretendida, e esta relacionada com a estabilidade do processo. Uma alcalinidade entre 250 e 500 mg  $CaCO_3/L$  é suficiente para se obter um adequado poder tampão no sistema.

- Razão C/N e C/N/P

A razão de C/N da matéria-prima deve estar compreendida entre 16:1 e 25:1, sendo de 18:1 para chorume bovino. A razão C/N/P deve estar compreendida entre 500-1000:15- 20:5:3.

Uma elevada razão C/N indica um rápido consumo de azoto pela Metanogénese, havendo uma baixa produção de gás. Por outro lado, uma baixa razão C/N provoca uma acumulação de amónia e o valor do pH excede 8,5, que é tóxico para a bactéria metanogénica. A adição de resíduos de culturas pode melhorar o desempenho do processo da digestão anaeróbia.

- Oligoelementos

Para os organismos do processo sobreviverem precisam de ter oligoelementos - Fe, Ni, Se, W e Mg, em concentrações baixas.

Como foi dito anteriormente existem, também factores operacionais, como o tempo de retenção, a agitação do reactor e a velocidade de carga orgânica do sistema que afectam o processo.

- Tempo de retenção

Este tempo é o tempo médio necessário para se dar a degradação completa da matéria orgânica e varia com os parâmetros do processo, como a temperatura e a composição da matéria-prima, podendo variar entre 15 a 60 dias, isto para sistemas industriais. Para processos em escala piloto este tempo é consideravelmente mais baixo.

- Agitação

É necessária uma agitação regular para prevenir a sedimentação da matéria orgânica no digestor, a formação de espuma e manter o contacto com as bactérias, beneficiando a produção de biogás. Contudo, a agitação excessiva pode promover ruptura celular, sendo preferível uma agitação mais lenta.

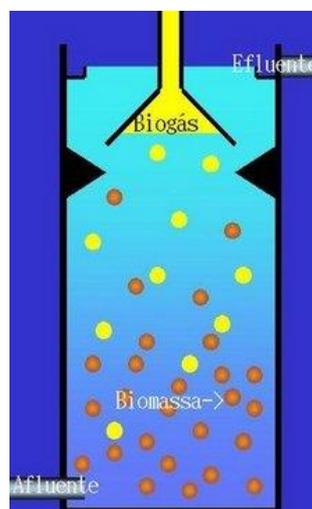
- Carga orgânica

É a quantidade de matéria orgânica por unidade de volume introduzida diariamente no digestor. Dependendo do tipo de digestor a matéria orgânica a ser introduzida pode variar entre os 2 e 30 kg CQO/(m<sup>3</sup>.dia). Na bibliografia é frequente encontrar a matéria orgânica expressa em kg SV/(m<sup>3</sup>.dia) ou kg CQO/(m<sup>3</sup>.dia). (Neves

M., 2009; *Publicación IDAE*, 2007; Pontes M., 2005; Monnet F., 2003; Steinhauser et al., 2008; Lema, 1992; Omil et al., 1995)

Diferentes reactores anaeróbios podem ser usados para o tratamento de esgoto ou industrial ou municipal, por exemplo: reactor de filtro anaeróbio (AF- "anaerobic filter"), reactor anaeróbio de fluxo ascendente (UASB - "Upflow Anaerobic Sludge Blanket"), reactor de lamas granular expandido (EGSB- "Expanded Granular Sludge Blanket") e reactor de leito fluidizado (FB- "Fluidized Bed").

Nos reactores UASB a biomassa forma um leito denso no fundo do reactor, onde tem lugar o processo biológico (ver Figura 2). Aí forma-se a acumulação de sólidos em suspensão e o crescimento bacteriano. Nos sistemas de fluxo ascendente a biomassa forma agregados como flocos e grânulos, de grande sedimentabilidade. As turbulências criadas por este fluxo proporcionam um contacto adequado entre a biomassa e a matéria orgânica, havendo assim uma grande produção de biogás. (Seghezzo L., 2004) Na parte superior deste tipo de reactores situa-se um separador de fases, sólida-líquida-gás, que evita a lavagem dos sólidos que alcançam esta zona e onde se recolhe o biogás produzido. Os reactores UASB permitem trabalhar com elevadas cargas de matéria orgânica e actuam como um clarificador primário, um bioreactor e um digestor de lamas combinado. (Seghezzo L., et al., 1998)



*Figura 2: Representação esquemática de um reactor UASB. (Yu Liu et al., 2003)*

A aplicação da tecnologia anaeróbica é principalmente dirigida ao tratamento de média e alta carga residual. No entanto foi provado que o desempenho do tratamento de alta carga poderia ser obtido por reactores UASB tratando a água residual com uma remoção de mais ou menos 90 % de DQO. (Lettinga G. et al., 1991)

### 2.1.2 Vantagens e desvantagens da digestão anaeróbia

Na tabela seguinte, Tabela 3, são apresentadas, de uma forma geral, as vantagens e desvantagens dos sistemas de digestão anaeróbia. (Monnet F., 2003)

*Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos sistemas de digestão anaeróbia.*

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa produção de sólidos;</li> <li>• Baixo consumo de energia;</li> <li>• Pequena área necessária;</li> <li>• Baixos custos de implementação;</li> <li>• Produção de metano;</li> <li>• Possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reactor, por vários meses;</li> <li>• Tolerância a elevadas cargas orgânicas;</li> <li>• Aplicabilidade em pequena e grande escala;</li> <li>• Baixo consumo de nutrientes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• As bactérias anaeróbias são susceptíveis à inibição por um grande número de compostos;</li> <li>• O início do processo pode ser lento em determinadas situações;</li> <li>• Alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessária;</li> <li>• A bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas;</li> <li>• Possibilidade de geração de maus odores, porém controláveis;</li> <li>• Possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável;</li> <li>• Remoção de azoto, fósforo e patogénicos pode ser insatisfatória.</li> </ul>

## 2.2 Reactor aeróbio de biofilme

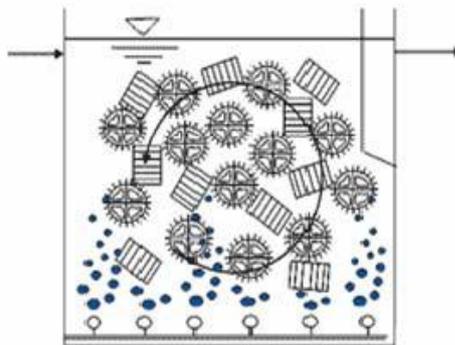
No tanque de aeróbio (reactor), ocorrem as reacções bioquímicas de remoção da matéria orgânica e, em determinadas condições, da matéria azotada.

Os processos aeróbios simulam o processo natural de decomposição, com eficiência no tratamento de partículas finas em suspensão, tanque no qual a remoção da matéria orgânica é efectuada por reacções bioquímicas, realizadas por microrganismos aeróbios (bactérias, protozoários, fungos, etc.). A base de todo o

processo biológico é o contacto efectivo entre esses organismos e o material orgânico contido nos efluentes, de tal forma que esse possa ser utilizado como alimento pelos microrganismos. Os microrganismos convertem a matéria orgânica em gás carbónico, água e material celular (crescimento e reprodução dos microrganismos).

O processo de lamas activas foi iniciado pelos Engenheiros E. Arden e W. T. Locket em 1913, no qual observaram que ao colocar arejamento nas águas residuais verificavam-se a formação de flocos, que assim se tornava mais fácil a separação através de uma simples decantação. (Rusten *et al.*, 2006)

Este tipo de sistema é o mais usado no tratamento secundário de águas residuais urbanas e aplicam-se tanto para a eliminação de matéria orgânica como também para a eliminação de nutrientes como azoto e fósforo. Como se trata de um sistema aeróbio, o arejamento necessário para o tratamento proporciona-se mediante difusão ou tratamento mecânico. Neste tipo de reactor, o biofilme cresce aderido aos suportes, que se movem livremente no volume do reactor. Nos sistemas aeróbios, o próprio arejamento é responsável pela movimentação dos suportes, já nos sistemas anóxicos/anaeróbios, é necessária a utilização de um agitador mecânico. (Figura 3)

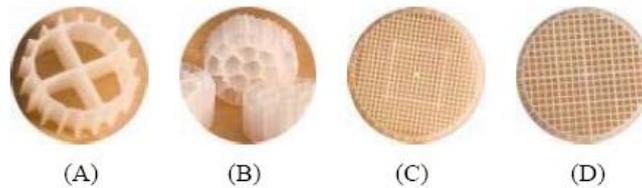


**Figura 3:** Esquema operacional do tanque aeróbio. (Veolia, 2009).

São utilizados suportes plásticos no reactor aeróbio, estes maximizam a área superficial disponível para o crescimento de biofilme activo nos reactores. Existem diversos tipos de suportes no mercado, no entanto, os mais utilizados são AnoxKaldnes®. As características de alguns modelos de suporte da AnoxKaldnes® estão assinaladas na Tabela 4. Os suportes são moldados em polietileno de alta densidade (do inglês PEHD-Polyethylene of high density) com formatos distintos, conforme se pode verificar na Figura 4. (Rusten *et al.*, 2006; Veolia, 2009).

**Tabela 4:** Características dos suportes para MBR da AnoxKaldnes®. (Rusten et al., 2006)

	Tipo de suporte			
	K1	K3	Biofilm Chip – P	Biofilm Chip – M
Diâmetro nominal (mm)	9	25	45	48
Comprimento nominal (mm)	7	12	3	2,2
Área específica superficial (m <sup>2</sup> .m <sup>-3</sup> )	500	500	900	1200

**Figura 4:** Suportes da AnoxKaldnes® (A) K1, (B) K3, (C) Biofilme Chip - M e (D) Biofilme Chip - P. (Rusten et al., 2006)

Os biofilmes são sistemas extremamente complexos, constituídos por células e colónias microbianas que se desenvolvem aderidos em superfícies, incorporadas numa matriz polimérica, cuja estrutura e composição são funções da idade do biofilme e das condições ambientais e operacionais. (Hall-Stoodley et al., 2002)

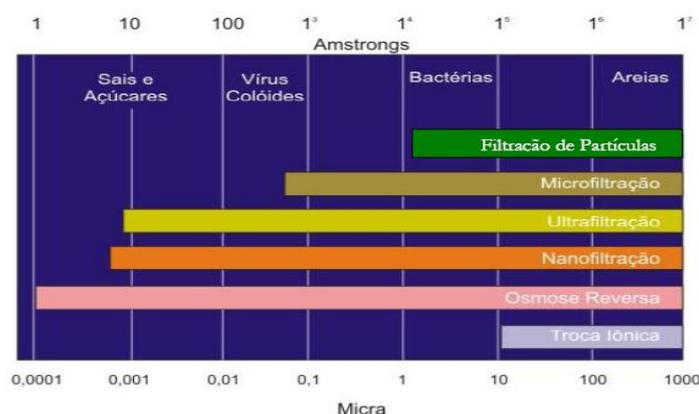
Os microrganismos que se desenvolvem aderidos numa superfície são menos afectados por alterações nas condições ambientais como a temperatura, o pH, a concentração de nutrientes, os produtos e as substâncias tóxicas, do que os microrganismos em suspensão. (Lazarova et al., 1995) As substâncias poliméricas extracelulares (EPS), também denominadas de exopolímeros ou biopolímeros, produzidas pelos microrganismos, auxiliam na adesão microbiana aos suportes. O tratamento aeróbio com biomassa fixa apresenta algumas vantagens como a garantia de fornecimento de oxigénio necessário á respiração microbiota activa, a possibilidade de distribuir a carga orgânica ao longo das câmaras de aeração e a possibilidade de remoção biológica de azoto e fósforo. (Lazarova et al., 1995; Metcalf et al., 1991)

### 2.3 Tecnologia de membranas

Uma membrana aplicada ao tratamento de água e de águas residuais é simplesmente um material fino que permite que alguns componentes físicos ou químicos passem mais facilmente através dele que outros, quando é aplicada uma

força através do mesmo. As membranas são barreiras selectivas capazes de promoverem separações em sistemas onde os filtros comuns não são tão eficazes.

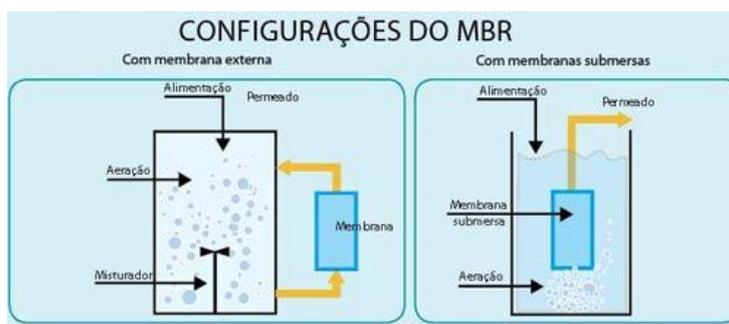
Os processos de separação com membranas utilizam uma combinação das propriedades selectivas das membranas poliméricas (porosidade, distribuição de poros, tipo de material) com a força motriz aplicada ao processo (temperatura, pressão, concentração, potencial químico) para efectuar a separação. De entre os principais tipos de processos de separação com membranas podem-se destacar a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração, a osmose inversa, a electrodiálise e a pervaporação. A figura 5 mostra a capacidade de remoção de contaminantes em processos de filtração com membranas e permuta iónica, em função do tamanho da partícula. (Judd et al., 2003; Fane A.G., 2001; Buntner D. et al., 2011)



**Figura 5:** Processo de separação com membranas em função do tamanho e tipo de contaminante removido.

Na microfiltração (com tamanhos de poro de 0,1-2  $\mu\text{m}$ ) consegue-se uma elevada separação de sólidos suspensos, incluindo a maioria das bactérias, e também a eliminação parcial de vírus e macrosolutos, como diversas substâncias poliméricas extracelulares (EPSs) produzidas pelas bactérias. Apresentam valores de pressão transmembranar moderados quando a membrana se encontra limpa. Na ultrafiltração (com tamanhos de poros de entre 0,1  $\mu\text{m}$  - 5 nm) apresentam-se elevadas taxas de eliminação de vírus e são razoavelmente boas no caso de EPS, pelo que podem reter parcialmente a DBO. Ainda que as pressões transmembranares sejam mais elevadas que na microfiltração, esta gama de tamanhos de poros faz com que este sistema de filtração seja o mais adequado para o tratamento de águas residuais urbanas quando se combina com o tratamento biológico. (Brindle et al., 1996; Buntner D. et al., 2011)

Outra classificação importante faz-se de acordo com a geometria das membranas. Assim sendo, distingue-se entre: membranas cilíndricas (fibra oca ou tubular) e membranas planas (de placa ou espiral enrolada). (Buisson et al., 1998; Ghoot et al., 2000; Gander et al., 2000) Os sistemas MBR podem-se classificar de acordo com a configuração, dependendo, fundamentalmente, da localização do módulo de membrana. Este pode ser externo ou submerso no licor de mistura (Figura 6). Na configuração de MBR externa usam-se normalmente módulos tubulares de fluxo tangencial, fazendo-se circular as lamas pela parte inferior a velocidades relativamente elevadas. Isto provoca variações da pressão e conseqüentemente custos de operação. Nos sistemas de módulos submersos utilizam-se membranas planas ou de fibra oca, ficando as lamas em contacto com a parte externa da membrana. Criando-se agitação no tanque da membrana, por meio de borbulhas de ar à volta da membrana, pode-se prevenir progressivo fouling da membrana. (Artiga P., 2005) Em geral, os sistemas de MBR submersos requerem maiores custos iniciais. (Stephenson et al., 2000; Choo et al., 2000; Stowa, 2002; Judd, 2006).



**Figura 6:** Biorreactores de membrana externa (esquerda) e submersa (direita).

Os sistemas de tratamento de águas residuais possuem diversos factores externos que podem interferir no seu desempenho, tais como a temperatura, as características do afluente, etc. Existem também factores relacionados com a operação e podem ser controlados, como o pH, o arejamento, a concentração de biomassa, entre outros. Isto aplica-se a todos os sistemas, desde os mais simples aos mais complexos, como os biorreactores de membrana. Alguns destes factores apontados anteriormente são descritos de seguida.

O sistema de arejamento tem como principal objectivo fornecer aos microrganismos presentes no biorreactor o oxigénio necessário para o desenvolvimento das reacções biológicas. (Badani et al., 2005; Pollice et al., 2008) No caso de MBRs submersos, o arejamento também pode ser utilizado para a prevenção do processo de fouling, pois as bolhas de ar ao entrarem em contacto com

a superfície das membranas diminuem a deposição e ajudam a remover algumas partículas depositadas sobre as mesmas, atenuando, assim, a incidência do fouling. (Jeong et al., 2007; Sun F. Y. et al., 2008)

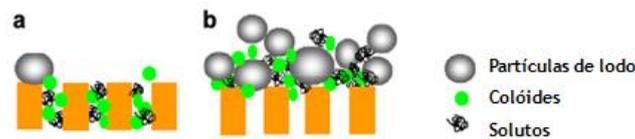
O desempenho dos biorreactores é também afectado pela presença de sólidos dissolvidos, coloidais ou em suspensão, de forma que o aumento da concentração de sólidos no tanque provoca a diminuição do fluxo de permeado, pois ocorre a deposição das partículas sobre a membrana. (Kimura et al., 2009) Segundo Provenzi (2005), a PTM está directamente relacionada com a acumulação das partículas sobre a membrana. Assim sendo, quanto maior a PTM, maior será a velocidade com que as partículas se depositam sobre a membrana. O sistema mantém uma filtração mais estável a pressões mais baixas e, conseqüentemente, o fluxo de permeado varia menos ao longo do tempo. Em sistemas de módulos de membranas submersos, quanto maior a PTM, maior e mais rápido é o entupimento dos poros das membranas. (Provenzi et al., 2005; Zhang et al., 2009)

### **2.3.1 “Fouling” da membrana e factores que o afectam**

A colmatação (incrustamento), também denominado de fouling, da membrana de filtração é um dos maiores inconvenientes fundamentais da aplicação de processos com biorreactores de membranas (MBRs). Os MBRs operam-se normalmente mantendo o fluxo constante evitando a acumulação de substâncias que causam o incrustamento das membranas, na superfície das mesmas. Como a velocidade de colmatação aumenta de forma, quase exponencial com o fluxo, prefere-se manter o fluxo abaixo do chamado fluxo crítico. Ainda assim, já se observou que as membranas tendem a incrustar-se progressivamente, mesmo operando com fluxos subcríticos. Têm sido feitos numerosos trabalhos de forma a investigar, modelizar e controlar o processo de fouling. Dada a complexidade e heterogeneidade da biomassa envolvida no processo torna o estudo do fenómeno de fouling uma tarefa mais difícil.

Alguns factores que são considerados as principais causas deste fenómeno são: a adsorção de macromoléculas e material coloidal, o crescimento de biofilme na superfície da membrana, a precipitação de matéria inorgânica e o próprio envelhecimento da membrana. (Radjenovic et al., 2008; Sun F.Y. et al., 2011) Segundo Schneider et al. (2001), o surgimento da “torta” (camada pastosa de lamas que se cria em volta da superfície externa da membrana) inicia-se com a retenção de partículas maiores que o diâmetro dos poros da membrana. Forma-se, assim, uma

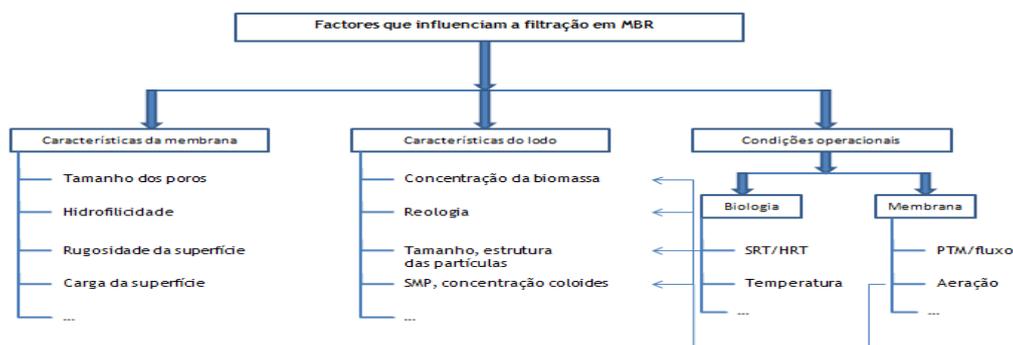
primeira camada e esta “torta” começa a operar como uma membrana adicional. Esta “torta” apresenta uma estrutura irregular e dinâmica, de crescimento próprio. Esta vai crescendo pela incorporação do material particulado com diâmetro maior que os seus poros e pelo agrupamento de colóides, partículas e moléculas menores que os poros da “torta”. (Figura 7)



**Figura 7:** Processo de fouling de membranas em MBR. a) Bloqueio de poros e b) camada de torta. (adaptado - Meng F. et al., 2009)

A colmatação das membranas em reactores MBR atribui-se, então às interacções físico-químicas entra a própria membrana e os componentes presentes no fluído. No momento em que a superfície da membrana entra em contacto com o licor de mistura inicia-se uma gradual deposição de sólidos que leva à diminuição do fluxo através da mesma. (Chang et al., 2002; Liao et al., 2001)

O incrustamento é considerado reversível quando pode ser aliviado com uma simples limpeza física da membrana. Por outro lado, a colmatação interna causada pela adsorção de matéria dissolvida nos poros da membrana e a oclusão dos mesmos é considerada como um fouling irreversível, necessitando, assim, a membrana de uma limpeza mais profunda, uma limpeza química. De todos os modos, alguns tipos de colmatação por adsorção e oclusão dos poros podem ser parcialmente reversíveis dependendo do grau de adesão e do rigor da limpeza. Ainda assim é muito difícil estabelecer um padrão para o factor de fouling das membranas em processos de MBRs. A Figura 8 representa um resumo dos principais factores que podem afectar o fouling das membranas em MBRs. (Chang et al., 2002; Bura et al., 1998; Meng F. et al., 2009)

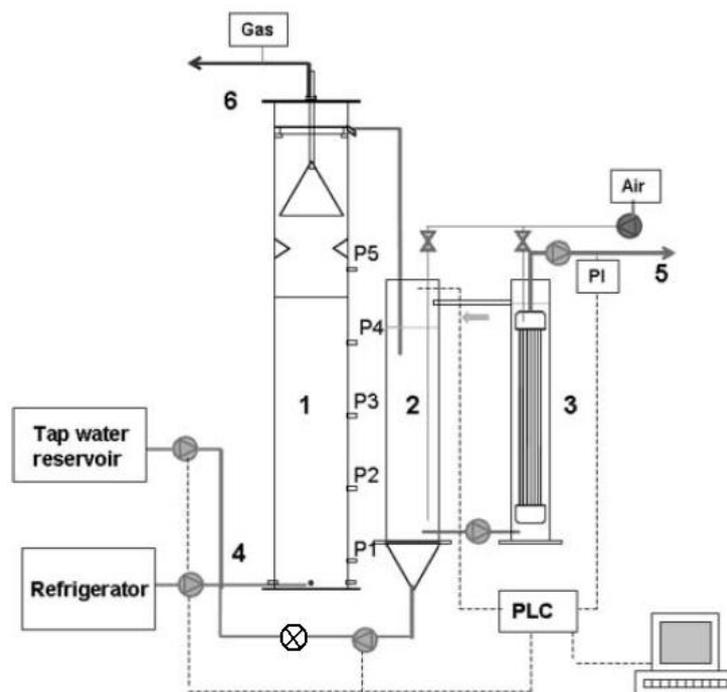


**Figura 8:** Factores que influenciam o fouling da membrana em processos de MBR. (adaptado - Chang et al., 2002)

## 3 Descrição Técnica

### 3.1 Descrição da planta

A planta piloto denomina-se de biorreactor de membrana de três etapas (metanogénica, biopelícula aeróbia e filtração com membranas). Trata-se de um reactor de 170 L de três etapas. A primeira etapa consiste num reactor anaeróbio UASB de fluxo ascendente. A segunda, onde se recolhe o efluente do reactor anaeróbio, é um reactor aeróbio com suportes para promover o crescimento da biopelícula sobre o mesmo. A terceira é um outro tanque aeróbio, conectado em série com o segundo onde se leva a cabo a filtração por sucção com uma membrana de ultrafiltração do tipo de fibras ocas localizado no seu interior. (ver Figuras 9 e 10)



**Figura 9:** Diagrama esquemático do Biorreactor de membranas de três etapas em escala piloto. (1) câmara UASB, (2) câmara aeróbia, (3) câmara da membrana, (4) alimentação, (5) permeado, (6) Biogás, P1,P2,P3,P4 e P5 referem-se às portas de amostragem da câmara anaeróbia. (Buntner et al., 2010)



*Figura 10: Imagem do Biorreactor de membranas de três etapas em escala piloto. (1) câmara UASB, (2) câmara aeróbia, (3) câmara da membrana.*

### 3.1.1 Alimentação

A alimentação do reactor leva-se a cabo, diluindo leite desnatado. A bolsa concentrada encontra-se armazenada no frigorífico para evitar que haja degradação do leite. Neste meio concentrado são adicionadas uma mistura de bicarbonato de sódio dissolvido em água da torneira e solução traço (oligoelementos). Esta corrente concentrada é diluída com água corrente.

### 3.1.2 Câmara anaeróbia

A corrente de mistura é distribuída uniformemente (por três entradas) na parte inferior do reactor anaeróbio, UASB. A alimentação é tratada inicialmente neste reactor de 120 L. De seguida é enviada para a câmara aeróbia.

### 3.1.3 Câmara aeróbia

O tanque aeróbio tem um volume de 36 L. Para a formação de biopelícula nesta segunda fase utiliza-se um suporte de anéis tipo 3 Kaldness que ocupam 50 % do volume efectivo do reactor.

### 3.1.4 Câmara de filtração

A etapa de filtração leva-se a cabo num tanque aeróbio de 20 L, que possui um módulo de membrana de tipo Zenon ZW10 com uma área superficial de  $0,9 \text{ m}^2$  e um tamanho de poros de 0,04 mm. A membrana opera em ciclos de 7,5 minutos, sendo que os últimos 0,5 minutos correspondem ao contralavado. O tempo de retenção hidráulico do reactor anaeróbio é de 13 horas e da câmara aeróbia de 3 horas, pelo que o tempo de residência global é de 16 horas.

### 3.1.5 Biogás

Como consequência da degradação anaeróbia da alimentação tem lugar a formação de biogás no reactor anaeróbio UASB. Esta corrente gasosa é recolhida pela parte superior do reactor graças a um sino e conduzida a um contador de gases. Após a passagem pelo contador é libertado debaixo do extractor geral. O caudal médio de biogás é de 80 L/dia e a sua composição de 75 % de metano ( $\text{CH}_4$ ), 5 % azoto ( $\text{N}_2$ ) e 20 % de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

### 3.1.6 Permeado

O permeado é obtido por sucção e descarregado no esgoto, este passa previamente por um tanque de homogeneização de onde tem lugar o contralavado da membrana com a mesma bomba, pois trata-se de uma bomba reversível.

### 3.1.7 Controlo

A operação do reactor está controlada via PLC. As bombas de alimentação, recirculação, sucção-contralavado, assim como os arejadores, sensores de pressão, de nível e caudalímetros estão centralizados num PLC assim pode-se programar e controlar a operação dos mesmos. O quadro do PLC está protegido electricamente por dois interruptores diferenciais. Um PLC adicional está conectado às tomas de corrente do PLC geral para o controlo de sondas mais específicas como amónio, oxigénio dissolvido e pH.

### 3.2 Composição da alimentação

A alimentação do reaktor prepara-se em bolsas colapsáveis de 20 L diluída com água da conduta. Nas seguintes tabelas (Tabela 5 e 6) são apresentadas as quantidades e os componentes constituintes de cada bolsa de alimentação. O influente da primeira câmara tem uma concentração média de 1100 mg/L de DQO e um pH que varia entre 6,5 e 7,5.

*Tabela 5: Composição média da alimentação da primeira câmara, anaeróbia.*

Composto	Quantidade
Leite	16 L
Água quente	4 L
Bicarbonato de Sódio ( $\text{NaHCO}_3$ )	600 g
Solução de oligoelementos	25 mL

*Tabela 6: Composição da solução Traço (oligoelementos).*

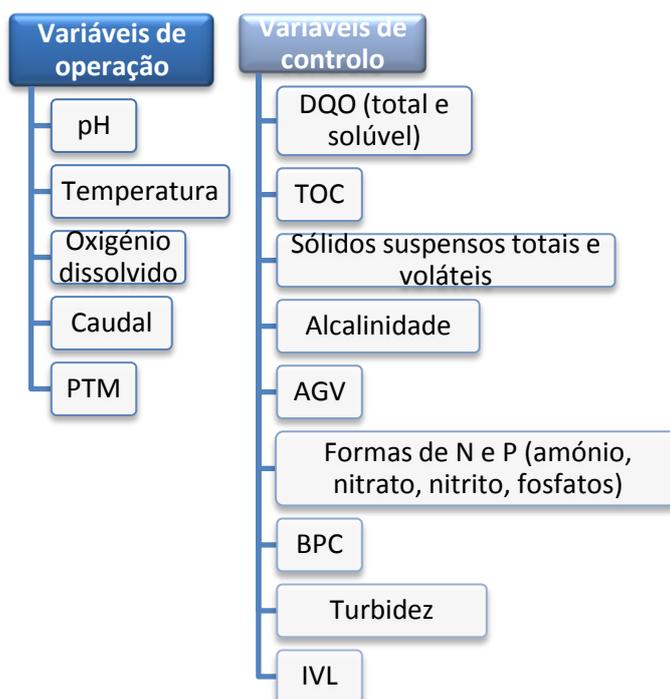
Composto	Concentração (g/L)
$\text{H}_3\text{BO}_3$	3,60
$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	2,88
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	36,00
$\text{KI}$	0,72
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,72
$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3,60
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	2,88

### 3.3 Métodos analíticos das fases líquida e sólida e sistemática de análises

Os métodos analíticos utilizados neste trabalho são descritos brevemente a seguir, tendo sido agrupados de acordo com a fase de análise. Na maioria dos casos seguiram-se os métodos que se encontram no Standard Methods. (APHA, 1985)

### 3.3.1 Toma das amostras e estratégia de operação

As tomas das amostras foram realizadas duas vezes por semana e também a realização das respectivas análises de controlo e análise das respectivas variáveis de operação. Os parâmetros analisados para os diferentes pontos de amostra estão apresentados no seguinte esquema:



Os pontos de tomas das amostras que se tiveram em conta para a realização das análises foram: 1. Alimentação UASB; 2. Saída UASB; 3. Tanque aeróbio; 4. Tanque de membrana; 5. Permeado; 6. Biogás.

Na Tabela 7 encontra-se as análises efectuadas durante o processo de estudo, bem como a frequência com que foram realizadas e nos respectivos pontos de amostra. (ver em anexo 1)

O estudo em causa foi desempenhado durante 141 dias e durante a sua realização podem ser distinguidos dois períodos diferentes de operação. Um primeiro período, Período I, do dia 739 ao dia 818 de operação. Durante os primeiros 70 dias deste período, o fluxo de permeado foi mantido entre 10 - 12 L/m<sup>2</sup>·h, no dia 809 até ao final deste mesmo período foi aumentado o fluxo para 16 L/m<sup>2</sup>·h. A concentração total de CQO da alimentação ao reactor UASB rondou os valores entre os 900 e os 1500 mg CQO/L. O reactor UASB foi alimentado usando água residual sintética

composta por leite desnatado diluído, bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) e elementos Traço. (ver Tabelas 6 e 7)

O Período II ocorreu entre os dias 819 e 880 de operação. Neste tempo de operação foram introduzidas, além da água residual sintética, lamas aeróbias externas, de uma depuradora de Vigo, ao reactor anaeróbio. Durante este período o fluxo de permeado variou entre os 12 e 15  $\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ . Relativamente à concentração de CQO da alimentação ao reactor UASB aumentou para valores, aproximadamente, entre 1600 e 1900  $\text{mg CQO/L}$ . Foi durante este período que se dedicou o estudo ao fouling da membrana. A tabela 8 representa, assim de uma forma sintetizada, a estratégia de operação durante todo o período de estudo.

*Tabela 7: Estratégia de operação durante o período experimental.*

Período	Dias de operação	Duração (dias)	Lamas aeróbias externas	CQO Total na alimentação ( $\text{mg/L}$ )	Fluxo ( $\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ )
I	739 - 818	79	OFF	$\approx 900 - 1500$	10 - 15
II	819 - 880	60	ON	$\approx 1600 - 1900$	12 - 15

### 3.3.2 Métodos analíticos na fase líquida

#### 3.3.2.1 Parâmetros operacionais

Os parâmetros operacionais que foram medidos no reactor nos cinco pontos de toma das amostras, foram o pH, a temperatura e a concentração de oxigénio dissolvido (OD) na câmara aeróbia e na câmara da membrana. Foram também realizadas a determinação da alcalinidade e de ácidos gordos voláteis (AGV) para o efluente do reactor UASB. Por último, no que respeita a estes parâmetros foi realizada também a análise da turbidez do permeado.

Os fundamentos teóricos bem como o procedimento experimental da determinação dos parâmetros operacionais encontram-se no Anexo 2

### 3.3.2.2 Parâmetros químicos

Cada amostra analisada foi previamente filtrada através de filtros Millipore com tamanho de poros de 0,45  $\mu\text{m}$  com a finalidade de eliminar o conteúdo de sólidos da mesma amostra à excepção dos parâmetros em que se indique o contrário. São de seguida detalhados os parâmetros analisados e os métodos de análise aplicados. Os parâmetros químicos referem-se à análise da carência química de oxigénio (CQO), carbono orgânico total (TOC), carbono Total (TC) e inorgânico (IC), compostos azotados e os compostos fosfatados. Os fundamentos teóricos bem como o procedimento experimental da determinação dos parâmetros químicos encontram-se no Anexo 3.

### 3.3.3 Métodos analíticos na fase sólida

Na fase sólida foram estudados os sólidos em suspensão totais (SST) e os sólidos em suspensão voláteis (SSV) tanto para a câmara anaeróbia, como a câmara aeróbia e na membrana. Foi também objecto de estudo o índice volumétrico de lodos (IVL) do tanque aeróbio e o diâmetro médio dos grânulos das câmaras anaeróbia e aeróbia. Os métodos analíticos determinados na fase sólida apresentam-se em anexo (Anexo 4).

### 3.3.4 Métodos analíticos da fase gasosa

Na fase gasosa foi feito o estudo da corrente de biogás, a sua produção e respectiva composição. Para a medição da composição e produção de biogás encontra-se detalhado o método de determinação no Anexo 5.

### 3.3.5 Desempenho da membrana

No que respeita ao estudo do desempenho da membrana, foram realizadas as análises da concentração de aglomerados de biopolímero (BPC), a permeabilidade, o fluxo, fluxo crítico e também foi realizada a manutenção da membrana. Os fundamentos destas análises relativas à membrana encontram-se no Anexo 6.

## 4 Apresentação e discussão dos resultados

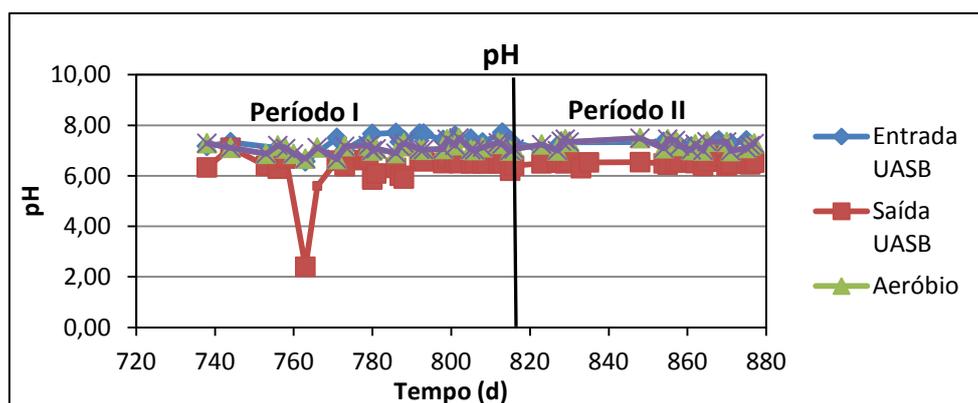
### 4.1 Fase Líquida

São apresentados de seguida os resultados referentes à fase líquida, durante 140 dias de operação do processo do sistema do biorreactor de membranas de três etapas. É de salientar que o tempo de retenção hidráulico varia entre as 12 e as 18 horas.

#### 4.1.1 Parâmetros operacionais

##### ➤ pH

O pH foi medido na alimentação ao reactor anaeróbio, na saída do reactor UASB, na câmara aeróbia e no permeado. As variações de pH são então apresentadas na Figura 11. Na alimentação, no tanque aeróbio e no permeado os valores de pH variam entre 6,6 - 7,7, 6,7 - 7,5, 6,9 - 7,7, respectivamente. A média do pH da saída do reactor anaeróbio ronda os 6,6. Pode-se verificar também que ocorreu uma descida no valor de pH na saída do UASB, este valor pode ser explicado pelo facto de terem ocorrido alguns problemas iniciais com a operação do sistema, mas como se pode observar, facilmente recuperou, com uma adição de hidróxido de magnésio no tanque de alimentação da água.



**Figura 11:** Variações de pH medido na alimentação, saída UASB, aeróbio e permeado durante o período de operação.

O pH obtido no tanque aeróbio é sempre maior que na saída do reactor anaeróbio. Isto deve-se principalmente pelo desprendimento de  $\text{CO}_2$  pelo arejamento. Em contrapartida, quando ocorre nitrificação, o pH da câmara aeróbia diminui, pois há produção de iões hidrogénio.

### ➤ Temperatura

O sistema foi operado à temperatura ambiente, e as temperaturas das águas residuais mudaram com a mudança das estações, desde fim de Verão, Outono e Inverno. Obtendo-se temperaturas desde os 18,4 aos 23 °C como se pode verificar na Figura 12. Neste trabalho, foi considerada a aplicação da combinação de processo anaeróbio, aeróbio e MBR em condições psicrófilas. Os valores de temperatura entre 20 - 24 °C são adequados para o desenvolvimento das bactérias nitrificantes e heterotróficas.

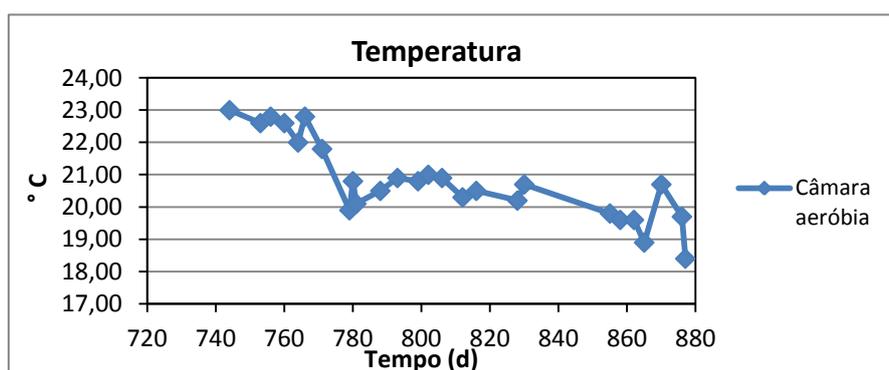


Figura 12: Variação da temperatura na câmara aeróbia, ao longo do período experimental.

### ➤ Oxigénio dissolvido

Os microrganismos aeróbios necessitam de oxigénio dissolvido para realizarem o processo metabólico e degradarem a matéria orgânica presente na água residual. A concentração de oxigénio dissolvido na câmara aeróbia foi medida ao longo do processo de operação. (Figura 13) Esta oscilou numa gama de, aproximadamente, 1 e 3 mg O<sub>2</sub>/L. É de notar que inicialmente verificou-se que as tubagens de arejamento se encontravam entupidadas com biomassa o que não permitia arejamento eficaz do fluído. De igual forma, também se realizou a medição da concentração de OD na câmara de membrana. Aqui pode-se verificar uma variação de concentrações entre, aproximadamente 1 e 5,5 mg O<sub>2</sub>/L. É importante notar que há um decréscimo da concentração de oxigénio dissolvido com o aumento de produção de biomassa no tanque de membrana.

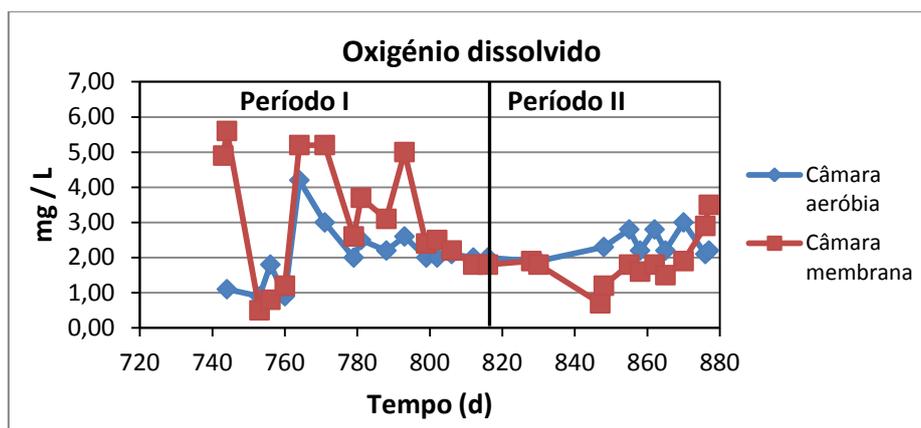


Figura 13: Variações de oxigénio dissolvido medido nas câmaras aeróbia e de membrana durante o período de operação.

### ➤ Alcalinidade

A alcalinidade é um dos mais importantes parâmetros indicadores do funcionamento do sistema anaeróbio. Através da análise da Figura 14 verifica-se que a alcalinidade total varia entre 250 - 550 mg/L e o rácio entre a alcalinidade total e a parcial ronda sempre o 0,3, que é o valor óptimo.

Durante o Período I pode-se observar dois picos de baixos valores de alcalinidade. Este facto é explicado pela ocorrência de problemas operacionais, como desbordamento do reactor UASB, o que causou uma instabilidade no sistema.

Verifica-se também que com a introdução de lamas externas ao reactor UASB, não houve alteração no sistema no que respeita à alcalinidade.

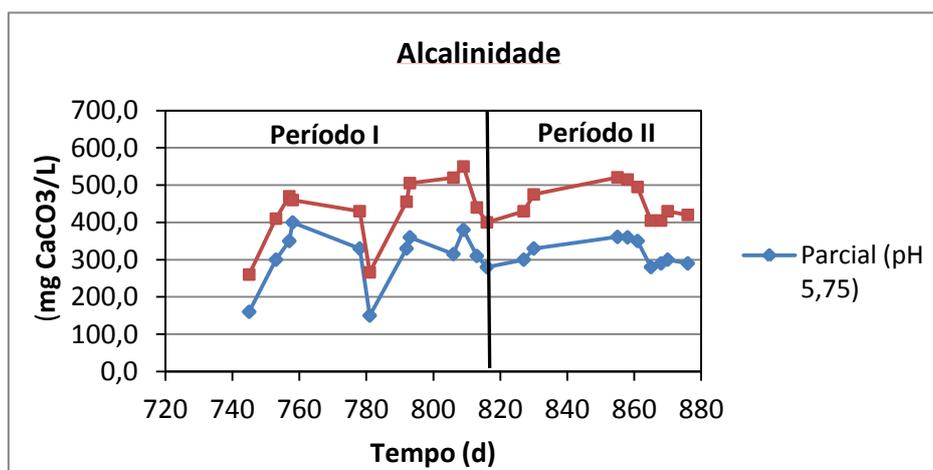


Figura 14: Variações da alcalinidade total e parcial medida na saída do reactor anaeróbio durante o período de operação.

### ➤ AGV

Durante todo o período experimental, não foi detectada quantidade de ácidos gordos voláteis nas amostras da saída do reactor anaeróbio. Isto indica que toda a matéria orgânica produziu biogás de forma eficaz.

### ➤ Turbidez

A turbidez é gerada pela presença de material fino (partículas) em suspensão (flutuando/dispersas) na água. Tendo em conta que o valor limite de turbidez para que se possa considerar que a água tratada está em condições de reutilização é no máximo 0,5 NTU, pode-se verificar que, relativamente ao processo de tratamento efectuado, obtém-se um permeado com valores baixos de turbidez, mesmo após a introdução de lamas aeróbias externas. (Figura 15)

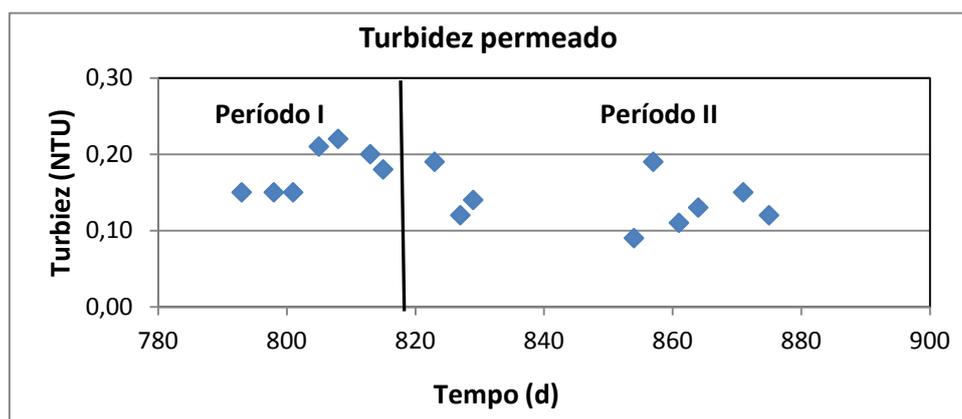


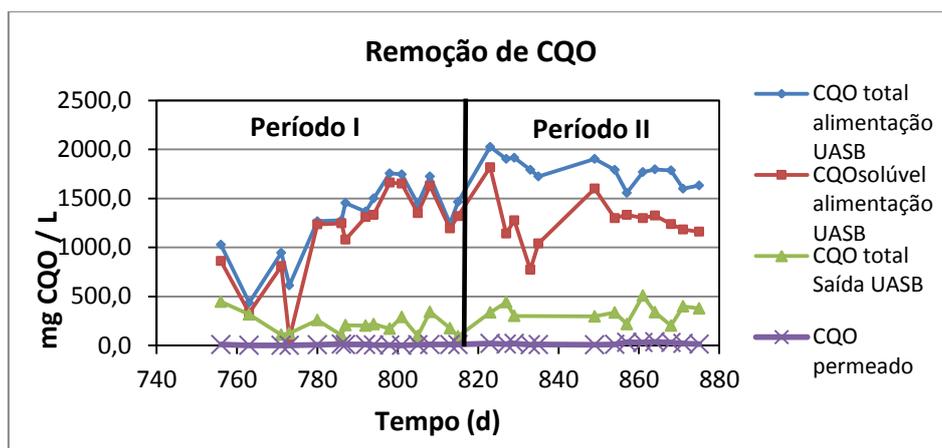
Figura 15: Variações de turbidez medidas no permeado durante o período de operação.

#### 4.1.2 Parâmetros químicos

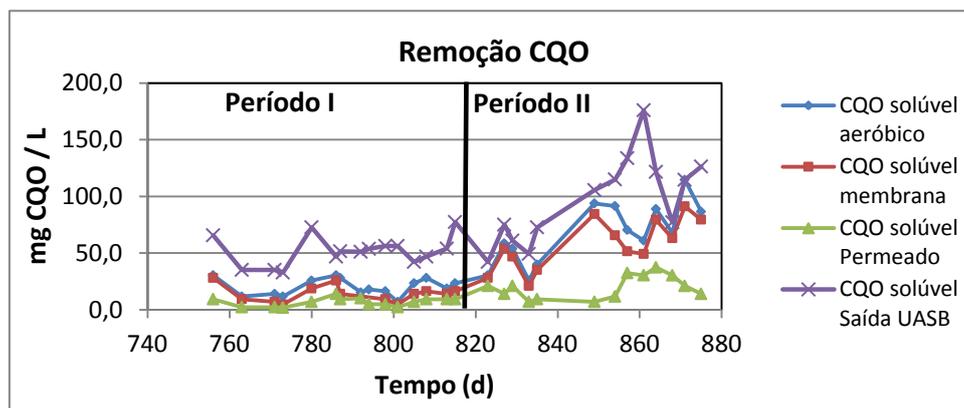
##### ➤ Remoção de CQO

As variações das concentrações de CQO na alimentação ao reactor UASB, na saída do reactor UASB, no reactor aeróbio, na membrana e no permeado são apresentadas nas Figuras 16 e 17.

Durante todo o tempo de operação observa-se uma eficácia na eliminação da matéria orgânica entre os 90 e os 95 %, sendo os valores obtidos no permeado sempre abaixo dos valores limite exigidos para uma qualidade de água tratada.



**Figura 16:** Variações de CQO total e CQO solúvel na alimentação ao reactor UASB, CQO total na saída de UASB e CQO solúvel no permeado.



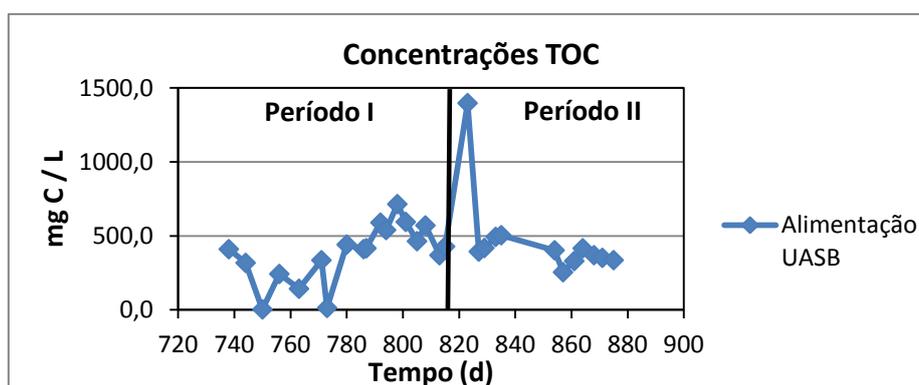
**Figura 17:** Variações de CQO solúvel na saída do reactor UASB, CQO solúvel nas câmaras aeróbia, na membrana e no permeado.

Com a introdução das lamas aeróbias externas no reactor anaeróbio observa-se um aumento na dificuldade da eliminação da matéria orgânica. Foram assim verificadas um aumento de CQO no efluente do reactor metanogénico, bem como, consequentemente, na câmara aeróbia, na membrana e no permeado. Este aumento explica-se pela presença da biomassa aeróbia no reactor UASB.

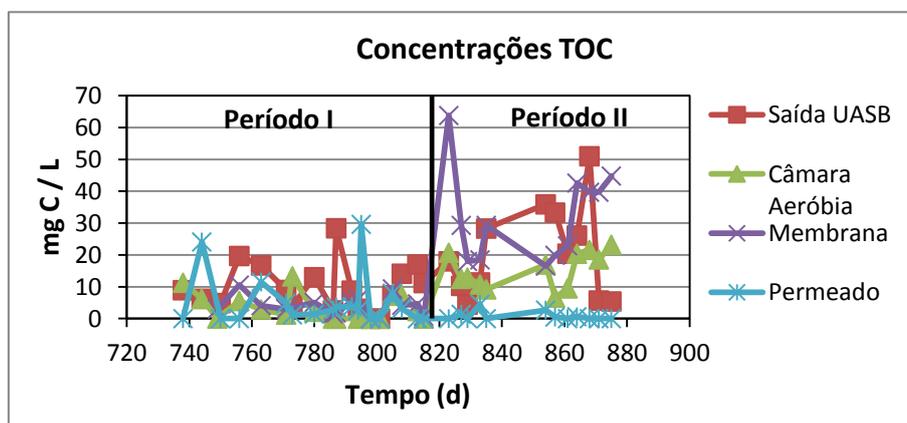
### ➤ Variações de TOC

A evolução do Carbono orgânico dissolvido total é muito similar à CQO solúvel. As Figuras 18 e 19 mostram que a maior parte do carbono orgânico dissolvido é eliminado na etapa anaeróbia.

Durante o Período II de operação, verifica-se a acumulação de carbono orgânico dissolvido, devido à introdução das lamas aeróbias externas no reactor UASB. (Figura 23) Contudo, a concentração de TOC no permeado é significativamente baixa o que confirma a suposição de que a fracção de matéria orgânica coloidal fica retida pela filtração na membrana. É de notar que este facto tem uma extrema importância no desempenho da membrana. No dia de operação 823 verificou-se um pico muito elevado de concentração de TOC, isto pode ser explicado pelo facto de ter ocorrido um erro operacional na filtração da amostra nesse dia.



*Figura 18: Variações da concentração de TOC, durante o período de operação, na alimentação do reactor UASB.*

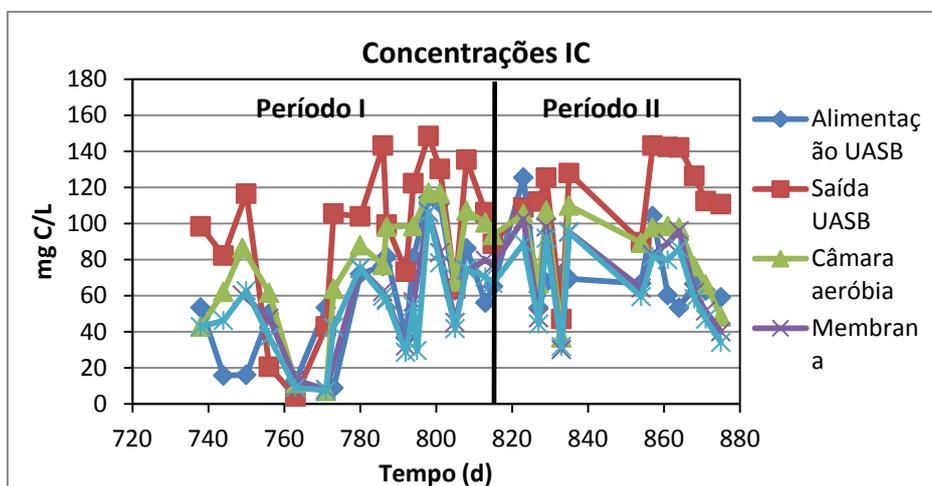


*Figura 19: Variações da concentração de TOC, durante o período de operação, na saída do reactor UASB, na câmara aeróbia, na membrana e no permeado.*

A taxa de remoção média no reactor UASB foi de cerca de 77% durante o Período I e diminuiu cerca de 10% durante o Período II, certamente devido à maior carga causada pela introdução de lamas durante esse período de operação.

### ➤ Variações de IC

Relativamente ao carbono inorgânico, este pode ser visto na Figura 20. Verifica-se que a concentração de carbono inorgânico era aproximadamente a mesma em todas as câmaras durante os Períodos I e II.

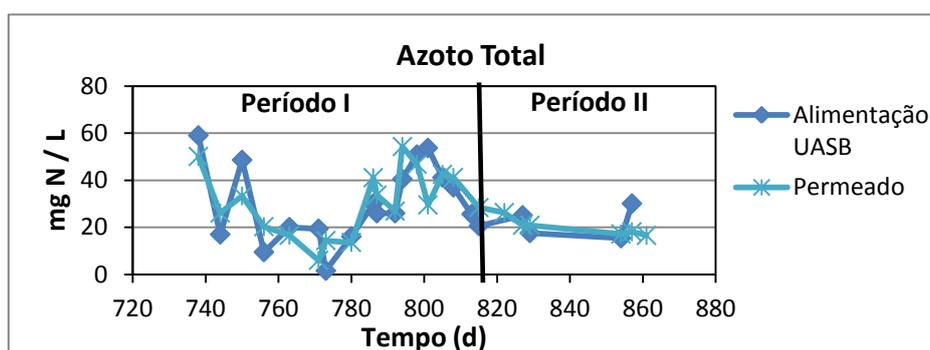


*Figura 20: Variações da concentração de IC, durante o período de operação, na alimentação ao UASB, na saída do reactor UASB, na câmara aeróbia, na membrana e no permeado.*

### ➤ Eliminação dos compostos azotados

A análise da eliminação de azoto foi realizada através da determinação da evolução do azoto total, azoto em forma de amónio, de nitratos e de nitritos.

As concentrações de azoto total encontram-se apresentadas na Figura 21.



*Figura 21: Variações da concentração de Azoto total na entrada do reactor UASB e no permeado durante todo o período de operação*

Estas foram quase sempre um pouco mais baixas na alimentação ao reactor UASB que no permeado. É de ter em conta que isto acontece nos períodos de desnitrificação e também por ocorrer acumulação de biomassa. Uma outra

explicação poderia ser pelo facto deste parâmetro ser medido em amostras filtradas e assim não se tem em conta o azoto presente na forma de colóides.

As variações de azoto em forma de amónio encontram-se na Figura 22. Toda quantidade de amónio é produzida com o efeito da hidrólise das proteínas no sistema anaeróbio e esta é detectado no permeado. Durante todo o período de experiência não foi introduzido amónio no sistema. Pela análise da figura pode-se observar que a nitrificação do amónio produzido na etapa anaeróbia ocorreu na câmara aeróbia. No entanto, a quantidade de amónio transformado através deste processo não é significativa. É importante dizer também, que os dois picos que se observam nos valores da alimentação UASB devem-se ao facto de se ter parado por algum tempo com esta análise por motivos de segurança e as amostras mais antigas não foram congeladas podendo assim terem sofrido alguma degradação.

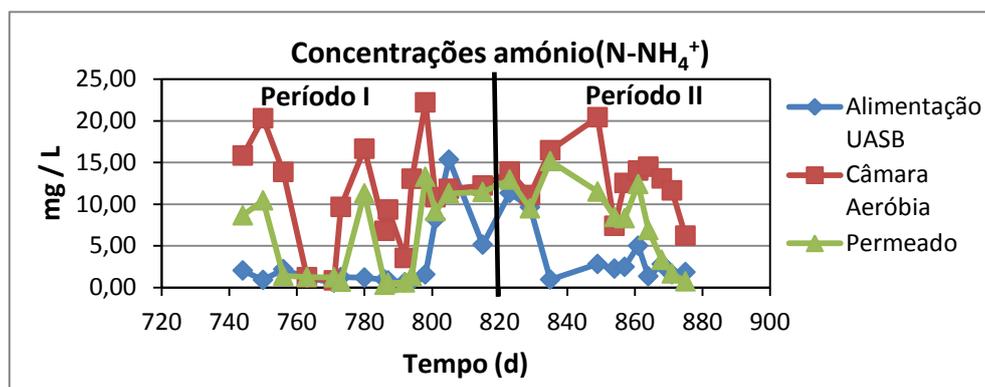


Figura 22: Variações da quantidade de azoto na forma de amónio presente na alimentação UASB, na câmara aeróbia e no permeado ao longo de todo o período operacional.

No que respeita às concentrações de azoto em forma de nitratos, estas encontram-se na Figura 23.

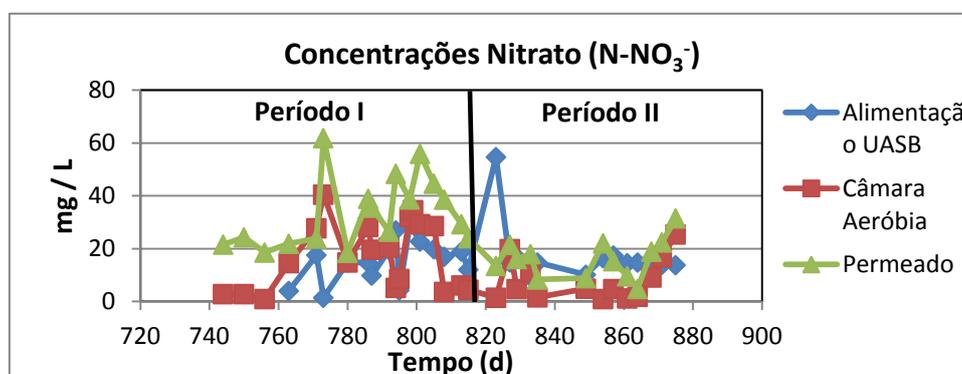
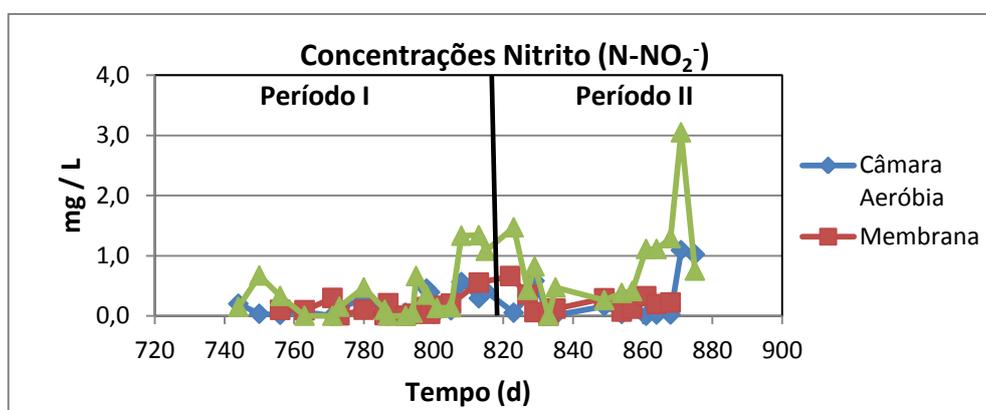


Figura 23: Variações da quantidade de azoto em forma de nitratos presente na alimentação UASB, na câmara aeróbia e no permeado, ao longo de todo o período operacional.

A concentração de nitratos introduzida no sistema foi diminuída pela desnitrificação que ocorreu na etapa anaeróbia, principalmente durante o segundo período de operação. Este pode ser o resultado das propriedades inibitórias com as bactérias metanogénicas o que favorece o desenvolvimento de desnitrificantes.

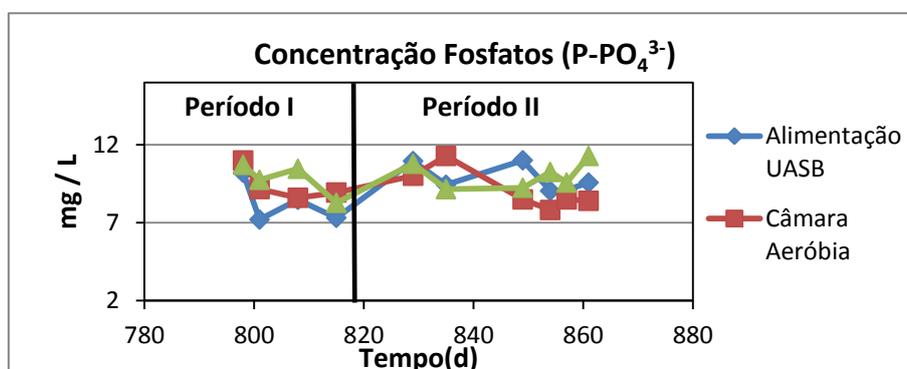
Em relação às concentrações de azoto em forma de nitritos, estas encontram-se na Figura 24. Através da análise da figura observa-se que a nitrificação produz-se de forma quase completa não havendo quase acumulação nenhuma de nitritos nos tanques, salvo em alguns momentos de operação que podem ser explicados por uma possível adaptação da biomassa às condições de operação.



**Figura 24:** Variações da quantidade de azoto em forma de nitritos presente na câmara aeróbia, na membrana e no permeado, ao longo de todo o período operacional.

### ➤ Eliminação dos compostos fosfatados

Durante todo o período experimental não se observou, no sistema eliminação de fósforo na forma de fosfato. (Figura 25)



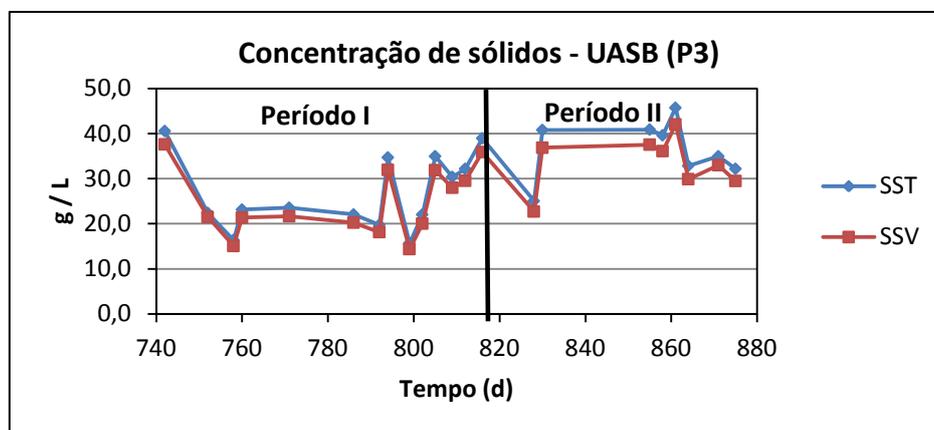
**Figura 25:** Variação da concentração de fosfatos na alimentação UASB, na câmara aeróbia e no permeado ao longo de todo o período operacional.

São observadas concentrações de fosfatos ligeiramente mais elevadas na câmara de aeróbia e no permeado devido ao efeito da hidrólise de proteínas na etapa anaeróbia de o sistema.

## 4.2 Fase Sólida

### ➤ Etapa anaeróbia

A evolução da concentração de sólidos na câmara anaeróbia foi monitorizada durante todo o período experimental como mostra a Figura 26. As amostras retiradas para a análise deste parâmetro são referentes ao porto de amostra P3 do reactor anaeróbio, como se pode ver na Figura 9. Durante o trabalho experimental verifica-se que a concentração de sólidos nesta etapa se mantém mais ou menos constante, à excepção de 3 pontos mais baixos que se justificam pelo acontecimento de desbordamento do reactor UASB. Observa-se também que, da passagem do Período I para um pouco antes do início do Período II, há um crescimento de sólidos nesta câmara anaeróbia. Durante o Período I a concentração de sólidos (SST) ronda os 20 g/L e durante o Período II encontra-se acima dos 30 g/L.



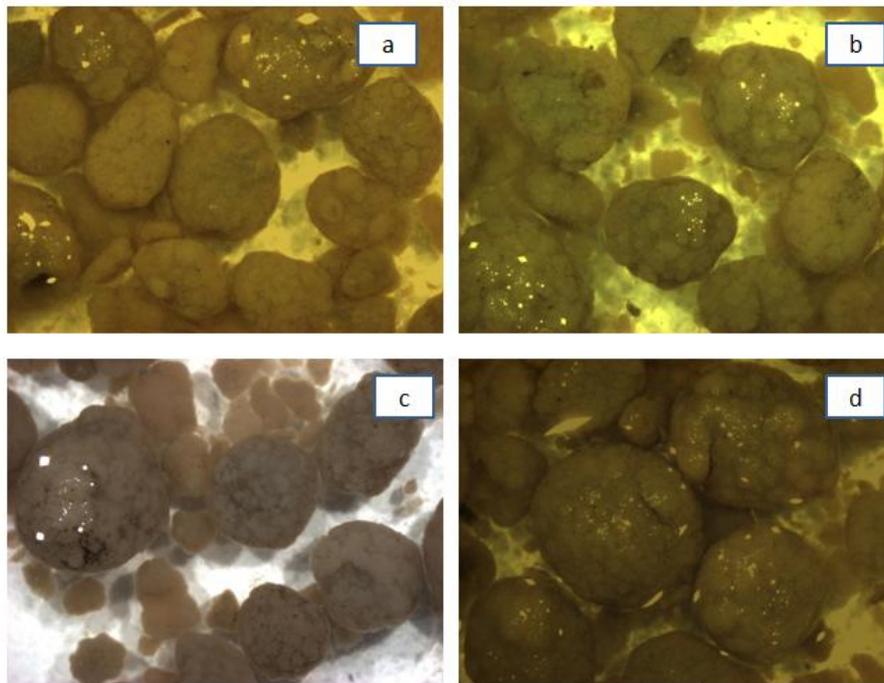
**Figura 26:** Variação de SST e SSV medidos na etapa anaeróbia (P3) durante todo o período operacional.

Durante o período experimental foi realizada uma análise do perfil de sólidos anaeróbios distribuídos pelos 5 portos do reactor UASB (as 5 alturas diferentes) bem como uma determinação do diâmetro médio dos grânulos presentes em cada porto de amostra. (ver Tabela 9)

**Tabela 8:** Sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis e diâmetro médio dos grânulos presentes no reactor UASB, nos diferentes portos de amostra (P1, P2, P3, P4, P5).

Características	P1	P2	P3	P4	P5
TSS (mg/L)	36,9	38,8	45,1	17,4	1,005
VSS (mg/L)	33,9	35,8	41,7	15,9	0,925
Diâmetro (mm)	3,89	4,32	4,25	5,08	-

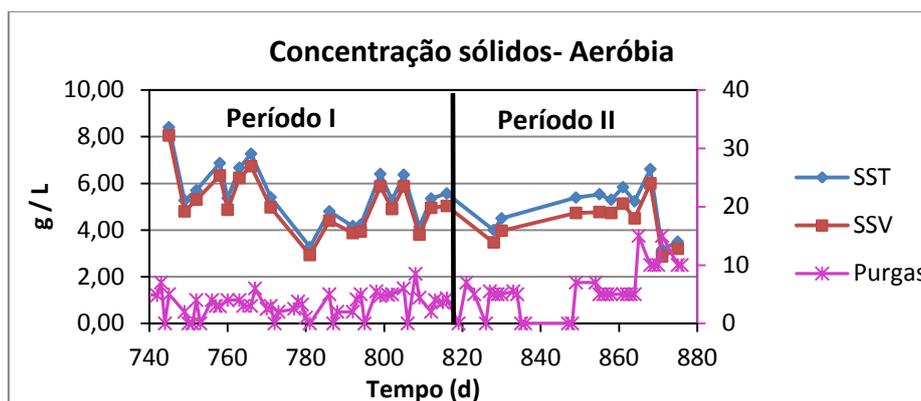
Na Figura 27 estão apresentadas imagens dos grânulos que permitiram determinar o diâmetro médio dos grânulos de cada porto de amostra. É de salientar que no porto de amostra P5 não foram encontrados grânulos para poder determinar o tamanho de partículas, bem como obter imagens à lupa como para os outros portos de amostra.



**Figura 27:** Imagens do lodo anaeróbio granuloso em casa porto de amostra. a) P1, b) P2, c) P3, d) P4.

#### ➤ Etapa aeróbia

O desenvolvimento da biomassa na câmara aeróbia apresenta-se na Figura 28. É de salientar que se tem que relacionar a concentração de sólidos na presente câmara com as purgas realizadas como apresenta o gráfico.



**Figura 28:** Variação de SST e SSV medidos na etapa aeróbia durante todo o período operacional. As purgas efectuadas são também representadas a rosa.

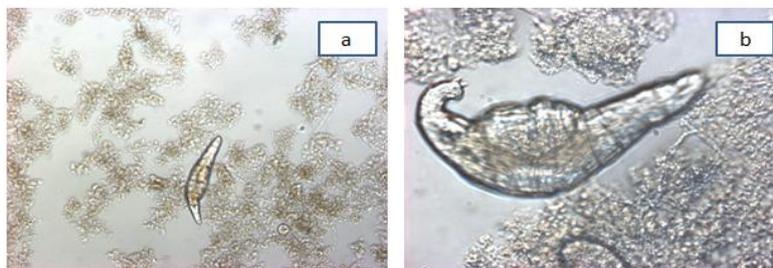
As concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e de sólidos suspensos voláteis na unidade aeróbia estão entre 3 - 7 g/L. O pico mais baixo durante o Período I é justificado pelo facto de que nesse dia de operação detectou-se uma falha no detector de nível e a câmara aeróbia ficou vazia entretanto isso provocou uma descida maior na quantidade de biomassa aeróbia. Depois da introdução de lamas aeróbias externas na etapa anaeróbia observa-se um aumento da concentração de sólidos presentes na câmara aeróbia. O pico mais baixo observado já no final do Período II foi provocado pela realização de uma purga maior para, conseqüentemente, baixar a concentração de sólidos para verificar de melhor forma o fouling da membrana.

A tabela 10 apresenta outras características determinadas no lodo aeróbio, como o índice volumétrico de lodos (IVL) e o diâmetro médio das partículas relativas às lamas aeróbias. O valor obtido relativamente ao índice volumétrico de lodos foi relativamente alto, o que indica que a biomassa possui uma elevada sedimentabilidade. A biomassa presente no reactor aeróbio tem um diâmetro médio de 61,91  $\mu\text{m}$ . O tamanho mínimo das partículas sofre pequenas variações durante o processo de operação, mas é no valor máximo de partícula onde se nota uma maior diferença.

**Tabela 9:** Índice volumétrico de lamas (IVL) e diâmetro médio das partículas presentes no reactor aeróbio.

Características	
IVL (mL/g)	135,6
Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	61,91

Realizaram-se também observações da biomassa em microscópio (10x e 40x) como se pode verificar na Figura 29. Através desta observa-se que a biomassa aeróbia é floculenta e com presença de protozoários.



**Figura 29:** *Imagens de microscopia óptica do lodo aeróbio: a) a uma resolução de 10x; b) a uma resolução de 40x.*

Durante o período de operação efectuou-se a visualização da biomassa presente no suporte da câmara aeróbia. (Figura 30)

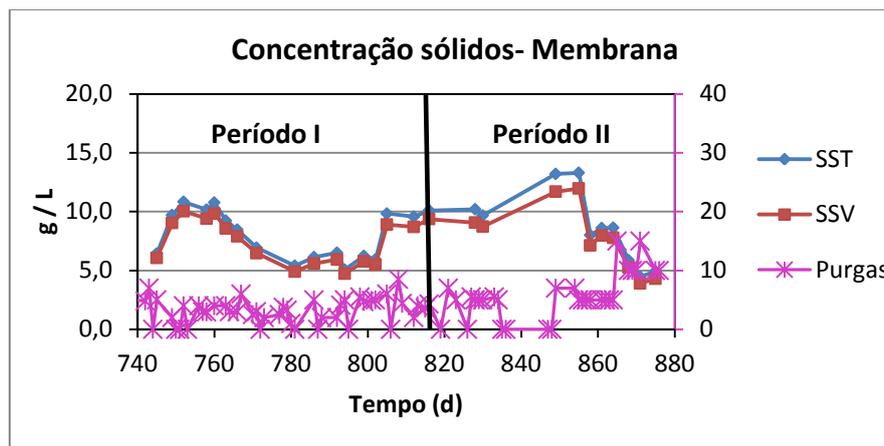


**Figura 30:** *Desenvolvimento de biofilme no suporte da câmara aeróbia. (imagem de lupa)*

#### ➤ **Unidade da membrana**

O desenvolvimento da biomassa na câmara da membrana apresenta-se na Figura 31, sob a forma de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV).

As concentrações de sólidos suspensos totais (SST) e de sólidos suspensos voláteis na unidade da membrana estão entre 4 - 12 g/L, aproximadamente. O pico mais baixo durante o Período I é também justificado, como no caso da unidade aeróbia, pelo facto de que nesse dia de operação detectou-se uma falha no detector de nível e a unidade da membrana ficou vazia entretanto isso provocou uma descida maior na quantidade de biomassa durante algum tempo.



**Figura 31:** Variação de SST e SSV medidos na unidade da membrana durante todo o período operacional. As purgas efectuadas são também representadas a rosa.

Depois da introdução de lamas aeróbias externas na etapa anaeróbia observa-se um aumento da concentração de sólidos presentes na unidade da membrana, como seria de esperar. O pico mais baixo observado já mais no final do Período II foi provocado pela realização de uma purga maior para, conseqüentemente, baixar a concentração de sólidos na mesma para verificar de melhor forma o fouling da membrana, visto que até então a elevada concentração de sólidos na câmara da membrana provocar que a biomassa criasse uma “capa” protectora na membrana e assim não ajudar no estudo do fouling da membrana. É importante notar que, já em alturas anteriores a estas duas etapas de operação, se realizou um estudo com a recirculação da biomassa aeróbia para a etapa anaeróbia com baixas concentrações de sólidos na membrana e isso provocava o fouling da membrana. Daí se pretender baixar a concentração de sólidos na membrana para melhor estudar o efeito de fouling.

### 4.3 Fase Gasosa

#### ➤ Produção de biogás

A produção de biogás é um parâmetro que comprova também o funcionamento do reactor anaeróbio. Este parâmetro é analisado durante todo o processo de operação como mostra a Figura 32. Através da análise da figura pode-se observar que a quantidade de biogás produzida é eficaz, pois obtém-se uma produção acima dos 80 L/d. Durante o período experimental verificou-se uma produção de biogás estável. Nos pontos que se observam uma produção mais baixa são explicados por problemas operacionais que ocorreram como o desbordamento do reactor

anaeróbio e a avaria do detector de nível das câmaras que fazia com que parasse de alimentar o reactor em determinadas alturas, verificando-se, assim, uma descida na produção de biogás.

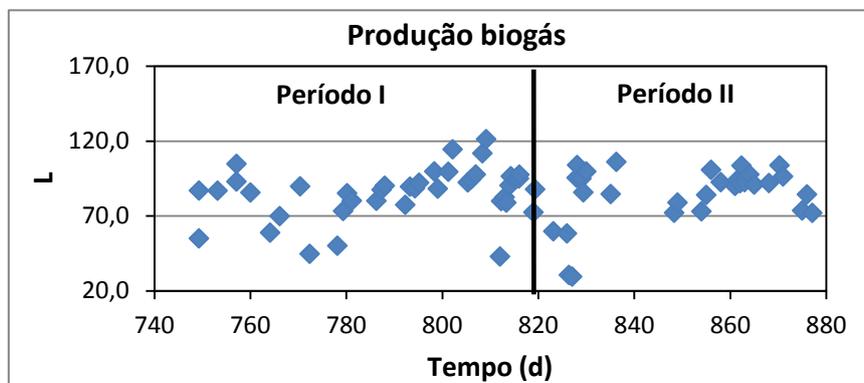


Figura 32: Produção de biogás durante todo o período de operação.

### ➤ Composição de biogás

Um outro parâmetro que permite controlar o funcionamento do reactor UASB é a composição de biogás. A Figura 33 mostra as respectivas quantidades que compõem a corrente gasosa. Através de análise da figura verifica-se que a corrente de biogás é constituída em média por 75 % de metano ( $\text{CH}_4$ ), cerca de 20 % de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e cerca de 5% de azoto ( $\text{N}_2$ ). Estes são considerados valores óptimos para a composição da corrente gasosa, o que mostra também um bom funcionamento do sistema anaeróbio. Relativamente ao Período II de operação pode-se observar que a alteração do sistema operacional, pela introdução das lamas aeróbias externas na etapa anaeróbia, não afectou tanto a produção como a composição da corrente gasosa.

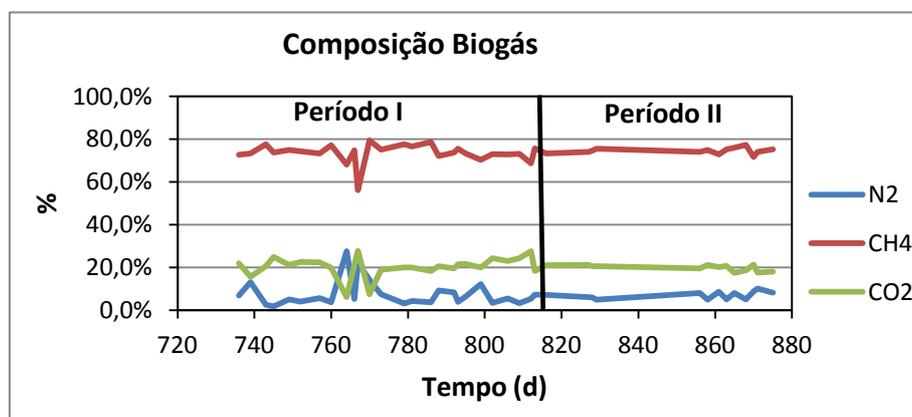


Figura 33: Composição de biogás durante todo o período operacional.

## 4.4 Desempenho da membrana

### ➤ Permeabilidade

A permeabilidade de um meio filtrante é um parâmetro obtido pela relação entre o fluxo de permeado com a pressão transmembranar. A permeabilidade permite caracterizar a capacidade da filtração num sistema em condições óptimas, neste caso filtrando a temperatura ambiente. A medida deste parâmetro nos módulos de membrana instalados permite estabelecer a capacidade de filtração, e deste modo relacionar a sua capacidade com a colmatação produzida na membrana.

Como se pode observar na Figura 34, a permeabilidade, que se mediu durante todo o processo de experimentação, variou entre os 100 e os 300 L/m<sup>2</sup>·h·bar.

Logo após a introdução de lamas aeróbias externas verificou-se uma alteração mais acentuada no valor de permeabilidade, pois foi efectuada uma limpeza química na membrana o que permitiu de início uma permeabilidade mais elevada. Logo de seguida verifica-se uma diminuição da mesma. Entre os dias de operação 838 e 850 verifica-se uma instabilidade nos valores de permeabilidade, isto pode ser explicado pelo facto das câmaras aeróbia e da membrana ficarem com uma concentração de sólidos elevada e a biomassa acaba por criar uma camada protectora na membrana o que permitia assim uma permeabilidade eficaz. De seguida procedeu-se a uma diminuição da carga sólida das câmaras aeróbia e da membrana e assim se pode verificar que ao longo do tempo há uma diminuição da permeabilidade pela introdução das lamas aeróbias na etapa anaeróbia.

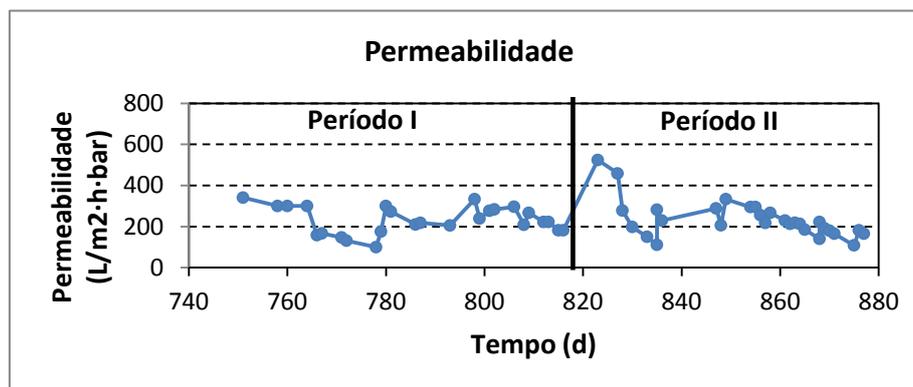
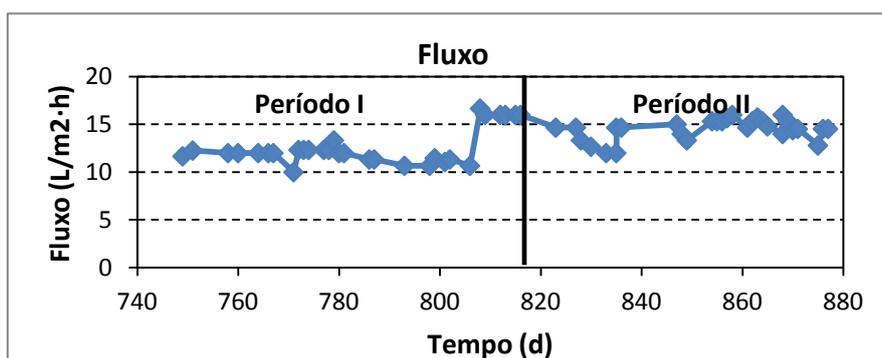


Figura 34: Permeabilidade da membrana durante todo o período de operação.

### ➤ Fluxo e fluxo crítico

O fluxo da membrana foi mantido entre os 10 e os 15 L/m<sup>2</sup>·h como se pode observar na Figura 35, ao longo de todo o período de operação. Inicialmente foram mantidos fluxos mais baixos, aproximadamente 12 L/m<sup>2</sup>·h e depois, no dia de operação 810 foi provocado um aumento de fluxo para, aproximadamente, 14 L/m<sup>2</sup>·h. Verificam-se as variações mais significativas no Período II devido ao fouling na unidade da membrana devido à sobrecarga.



**Figura 35:** Fluxo da membrana obtido durante a operação do sistema.

Foi também realizada a medição do fluxo crítico nas duas fases de operação diferentes. Como se pode verificar com a análise da Tabela 11 não vê uma diferença muito elevada no que respeita ao fluxo crítico. Este facto pode ser explicado pela semelhança nos valores de concentração de sólidos presentes nas câmaras aeróbia e de membrana.

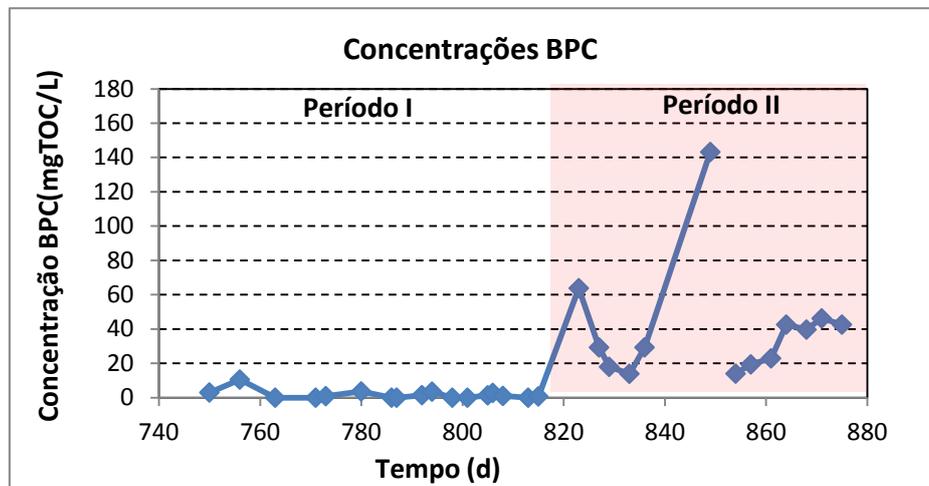
**Tabela 10:** Fluxo crítico e respectivas cargas sólidas nas câmaras aeróbia e de membrana.

	Fluxo crítico L/m <sup>2</sup> ·h	Aeróbio SST (mg/L)	Aeróbio SSV (mg/L)	Membrana SST (mg/L)	Membrana SSV (mg/L)
Período I	28,3	4,13	3,80	9,57	8,70
Período II	26,5	5,30	4,73	8,00	7,13

### ➤ BPC

As concentrações de aglomerados de biopolímeros (BPC) ao longo do período operacional encontram-se na Figura 36. A análise de BPC é dos parâmetros mais importantes para o estudo do efeito de fouling da membrana. Como se pode verificar durante o Período I não se verifica a presença de BPC no sistema, mas com a

introdução de lamas activas aeróbias externas na etapa anaeróbia (Período II) observa-se um incremento na concentração de BPCs como seria de esperar.



*Figura 36: Variação da concentração de BPC (agregados de biopolímeros) durante todo o período operacional.*

Como no início do Período II ocorreu um desbordamento do reactor anaeróbio e a concentração de sólidos na câmara de membrana era elevada obtiveram-se resultados inconclusivos relativamente ao estudo do efeito de fouling da membrana. De seguida parou-se a introdução de lamas externas aeróbias por uns dias somente como se verifica a interrupção na Figura 36 e mais tarde voltou-se a introduzir e desde então que se verifica um incremento da concentração BPC regular como seria de esperar, pois a superfície da membrana fornece um ambiente adequado para o crescimento destes solutos orgânicos.

#### ➤ Limpeza mecânica e química

Relativamente à manutenção da membrana, foram realizadas limpezas mecânicas à mesma frequentemente (mais ou menos uma vez por semana). Em relação a limpeza química foi feita somente uma vez durante o período experimental, quando se iniciou o Período II de estudo, com a introdução das lamas aeróbias externas, para que a membrana estivesse o mais limpa possível para se observar melhor os efeitos causados pela nova interferência feita ao sistema.

## 5 Conclusões

O sistema de operação apresenta uma elevada tolerância a variações de carga orgânica (de 1 a 3 kg CQO/ m<sup>3</sup>·d) e a temperaturas ambiente (18 - 23 °C). Este sistema apresenta uma operação estável durante todo o período de experimentação.

A combinação de um biorreactor anaeróbio UASB combinado com as membranas de filtração tem uma eficácia excelente de eliminação de CQO para o tratamento de águas residuais, pois no presente sistema obtém-se uma remoção de CQO de 95 %, podendo por vezes atingir os 99 % de remoção nos momentos de funcionamento mais estável. A diferença entre as concentrações de CQO total e CQO solúvel da saída da etapa anaeróbia é atribuída principalmente pela presença dos sólidos em suspensão e a maioria da CQO solúvel biodegradável é removida na segunda etapa de tratamento, a etapa aeróbia, pela presença de biofilmes que se desenvolvem nos suportes. Em média, a concentração de CQO no permeado foi inferior a 30 mg / L e este era inteiramente livre dos sólidos em suspensão.

Relativamente à evolução de carbono dissolvido orgânico total, esta foi semelhante ao observado para a CQO solúvel e a maior parte carbono orgânico dissolvido total foi eliminado na fase anaeróbia. A concentração de carbono orgânico dissolvido medido no permeado foi significativamente mais baixa, do que na câmaras aeróbia e da membrana, o que confirma a suposição de que a fracção de matéria orgânica coloidal foi retida pela membrana de filtração. Este facto teve uma forte influência sobre o desempenho da membrana. Em relação à concentração de carbono inorgânico esta foi aproximadamente a mesma em todas as câmaras durante todo o período de operação.

No que respeita ao funcionamento do reactor UASB, pela análise da alcalinidade, conclui-se, pelo rácio entre a alcalinidade total e a parcial ronda sempre o 0,3, que é o valor óptimo, que o processo anaeróbio esteve estável. Em relação à concentração de ácidos gordos voláteis, estes não foram detectados em nenhum momento do processo operacional.

O biorreactor desenvolvido, não é adequado para a remoção de nutrientes, pois nem a remoção de amoníaco nem de fosfatos foi observada nem no primeiro período nem no Período II. Somente se verificou que a nitrificação do amónio produzido na etapa anaeróbia ocorreu na câmara aeróbia. No entanto, a quantidade

de amónio transformado através deste processo não é muito notável. A concentração de nitratos introduzida no sistema foi diminuída pela desnitrificação que ocorreu na etapa anaeróbia, principalmente durante o segundo período de operação, pela introdução de lamas aeróbias externas.

Durante o período experimental verificou-se uma produção de biogás estável, pois obteve-se uma produção acima dos 80 L/d. A corrente de biogás é constituída em média por 75 % de metano ( $\text{CH}_4$ ), cerca de 20 % de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e cerca de 5% de azoto ( $\text{N}_2$ ).

No que diz respeito ao desempenho da membrana, as maiores permeabilidades foram obtidas nos momentos em que se realizaram purgas da biomassa no sistema. A incrustação predominante que teve lugar na membrana foi sempre um fouling reversível, uma vez que a permeabilidade era de seguida recuperada com a realização de limpezas mecânicas.

A concentração de BPC é considerado um parâmetro importante e fiável para poder relacionar com o fouling, pois verifica-se a diminuição da permeabilidade quando aumenta a concentração de BPC. Os valores de permeabilidade variaram entre os 100 e os 300  $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$  e a membrana operou com fluxos entre os 10 e os 15  $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ . Estes valores são inferiores aos obtidos noutros MBRs de tratamento de águas residuais municipais, mas no entanto são superiores aos fluxos obtidos em MBRs anaeróbios.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objectivos Realizados

O objectivo principal deste projecto foi o estudo de uma tecnologia tratamento de águas residuais, através de um bioreactor híbrido de membrana de três etapas acopladas: metanogénica, aeróbia e filtração. Um objectivo secundário a este projecto foi também o estudo da problemática do fouling da membrana.

Analisando os objectivos propostos neste trabalho, verificou-se que o tratamento de águas residuais através deste tipo de processos (bioreactor de membrana de três etapas) pode trazer inúmeras vantagens do ponto de vista industrial e do ponto de vista da reutilização da água tratada, por exemplo na agricultura, pois a água obtida através deste tipo de sistemas encontra-se com qualidade de reutilização e sem sólidos em suspensão.

### 6.2 Apreciação final

Quando soube que era este o tema da minha dissertação achei bastante aliciante. Trabalhar com tratamento de águas residuais é uma das áreas que mais me interessam e o facto de ter realizado este projecto fora do meu país de origem também me agradou muito, pois tive a oportunidade de conhecer uma cultura diferente da minha, uma forma de trabalho um pouco diferente também, o contacto com uma língua diferente eu tive oportunidade de aprender.

Tudo foram vantagens. Gostei muito de desenvolver este trabalho. Além de ser bastante importante para o desenvolvimento da tecnologia, também foi muito importante para mim.

## 7 Referências

American Public Association, *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 17th Edition, Washington D. C., 1989

Apha-American Public Health Association, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20<sup>th</sup> edition, Washington DC, 1999

APHA-AWWA-WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, 20th Edition, Washington, D.C., 1998

Badani Z., et al, *Treatment of textile waste water by membrane bioreactor and reuse*, Desalination, v.185, 2005

Brindle K., Stephenson T., *Mini review: The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters*, Biotechnology and Bioengineering, 1996

Buisson H., Cote P., Praderie M., Paillard H., *The use of immersed membranes for upgrading wastewater treatment plants*, Water Science and Technology, 1998

Buntner D., Sánchez A. S., Garrido J. M., *Three stages MBR (methanogenic, aerobic biofilme and membrane filtration) for the treatment of low-strength wastewaters*, Water Science and Technology, 2011

Bura R., Cheung M., Liao B., Finlayson J., Lee B. C., Droppo I. G., Leppard G. C., Liss S. N., *Composition extracellular polymeric substances in the activated sludge floc matrix*, Water and Technology, 1998

Chang I.S., Le Clech P., Jefferson B., Judd S., *Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment*, Journal of environmental engineering, 2002

Choo K-H, Kang I-J, Park H., Kim J-H, Adiya S., Lee C-H, *Approaches to membrane fouling control in anaerobic membrane bioreactors*, Water Science and Technology, 2000

Drews A., *Membrane fouling in membrane bioreactors-characterisation, contradictions, cause and cures*, Journal of Membrane Science, 2010

Fane A.G., *Membrane Bioreactors: Design and Operational Options*. UNESCO Centre for Membrane Science and Technology, MBR3 Conference, Cranfield University, Bedfordshire, United Kingdom, 2001

Farret, Felix A. et al., *Integration of Alternative Source of Energy*, Integration of Alternative Source of Energy, Jonhy Wiley and Son, 2006

Gander M. A., Jefferson B., Judd S., J., *Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality*, water Science and Technology, 2000

Hall-Stoodley L., Stoodley P., *Developmental regulation of microbial biofilms*, Current Opinion in Biotechnology, v. 13, 2002

Jeong T. Y., et al, *Characteristics of bio-fouling in a submerged MBR*, Desalination, v.207, 2007

Judd S., Jefferson B., *Membranes for industrial wastewater recovery and reuse*, Elsevier, 2003

Judd S. J., *Submerged membrane bioreactors: flat plate or hollow fibre?*, Filtration and separation, 2002

Kimura K., Naruse T., Watanabe Y., *Changes in characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactors associated with different solid retention times: relation to membrane fouling*, Water Research, v.45, 2009

Lapeña M. R., *Tratamiento de aguas industriales - Aguas de proceso y residuales*, Productica, 1990

Lazarova V., Manem J., *Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment*, Water Science and Technology, v. 29, 1995

Lema J. M., Méndez R. and Soto M., *Bases cinéticas y microbiológicas en el diseño de digestores anaerobios*, Ingeniería Química, 1992

Lettinga G. and Hulshoff Pol L. W., *UASB process design for various types of wastewaters*, water science and Technology, 1991

Liao B. Q., Allen D. G., Droppo I. G., Leppard G. G., Liss S. N., *Surface properties of sludge and their role on bioflocculation and settlability*, Water Research, 2001

Malina J. F. and Pohland F. G., *Design of anaerobic process for the treatment of industrial and municipal wastes*, Technomic Publishing Co. USA, 1992

McCarty P. L., Smith D. P., *Anaerobic treatment*, Environmental Science and Technology, 1986

Melo L., *Capítulo 1 - Introdução ao tratamento biológico de efluentes*, Apontamentos da Unidade Curricular Tecnologia Ambiental, 2009

Mendret J., et al, *In situ dynamic characterization of fouling under different pressure conditions during dead-end filtration: Compressibility properties of particle cakes*, Journal of Membrane Science, v.333, 2009

Meng F., Chae S., Drews A., Kraume M., Shin H., *Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material*, Water Research, 2009

Metcalf, Eddy, *Tratamiento y depuración de las aguas residuales*, Barcelona: Editorial Labor, 1th edition, 1977

Metcalf, Eddy, *Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill, USA, 3rd edition, 1991

Metcalf, Eddy, *Wastewater Engineering - Treatment and reuse*, Boston: McGraw-Hill, 4th edition, 2003

Monnet F., *An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes*, Relatório final, Escócia, 2003

Neves L. M. G. F., *Anaerobic Co-Digestion Of Organic Wastes*, Tese Doutorado, Universidade do Minho, 2009

Omil F., Méndez R., Lema J., *Anaerobic treatment of saline wastewaters under high sulphide and ammonia content*, Bioresource Technology, 1995

Peixoto J., *Laboratórios de tecnologias ambientais - Análises físico-químicas*, Universidade do Minho, 2007

Pollice A., Laera G., Blonda M., *Biomass growth and activity in a membrane bioreactor with complete sludge retention*, Water Research, v.38, 2004

Pontes M. R. C., *Potencialidade da Agricultura Açoriana na Produção Biogás*, Tese Doutoramento Universidade dos Açores, 2005

Povenzi G., *Bioreactor à membrana submersa para tratamento biológico de efluentes: estudos hidrodinâmicos e físico-químicos no controle da colmatação*, Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental), Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2005

Publicacion IDAE, *Biomasa: Digestores Anaerobio*, Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energia", Madrid, 2007

Radjenovic J., et al., *Membrane bioreactor (MBR) as na advanced wastewater treatment technology*, Handbook Environmental Chemistry, Springer-Verlag Berlim Heidelberg, v.5, 2008

Reinhard Renneberg, Arnold L. Demain, *Biotechnology for beginners*, 2004.

Rusten B., Eikebrokk B., Ulgenesy et al., *Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors*, Aquacultural Engineering, v. 34, 2006

Schneider R. P., Tsutiya M. T., *Membranas Filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*, 1ª Edição, São Paulo: ABES, 2001

Seghezzo L., *Anaerobic treatment of domestic wastewater in subtropical regions*, PhD Thesis, wageningen University, 2004

Seghezzo L., Zeeman G., Lier J. B., Hámelers H. V. M., Lettinga G., *The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors*, Bioresource and Technology, 1998

Soto M., Mendez R. J., Nuñez M. J., *Determinación de la demanda química de oxígeno mediante un método semimicro: aplicación a aguas de elevada salinidad*, Tecnología del agua, 1987

Steinhauser, Dieter D., Angelika, *BIOGAS from Waste and Renewable Resources*, Wiley-vch, 2008

Stephenson T., Judd S., Jefferson B., Brindle K., *Membrane Bioreactor for wastewater treatment*, IWA publishing, London, UK, ISBN 1-900222-07-8, 2000

Stowa, *Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment*, 2002

Sun F. Y., Wang X. M., Li X. Y., *Visualisation and characterization of biopolymer clusters in a submerged membrane bioreactor*, J. Membrane Science, 2008

Sun F. Y., Wang X. M., Li X. Y., *Change in the fouling propensity of sludge in membrane bioreactors (MBR) in relation to the accumulation on biopolymer clusters*, Bioresource Technology, 2011

Veolia, *MBBR Technology - Technical Details*, 2009, Disponível em:

[http://www.veoliawaterst.com/mbr/en/technical\\_details.htm](http://www.veoliawaterst.com/mbr/en/technical_details.htm)

Yu Liu, Hai-Lou Xu, Shu-Fang Yang, Joo-Hwa Tay, *Mechanisms and models for anaerobic granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor*, Water Research, 2003

Zhang F., et al., *Experiment and calculation of filtration processes in a external-loop airlift ceramic membrane bioreactor*, Chemical Engineering Science, v.64, 2009

## Anexo 1 Análises realizadas para a monitorização do reator

*Tabela 11: Análises realizadas para monitorizar o desempenho do reator.*

Análises	Unidades	1	2	3	4	5	6
Temperatura	°C			2xsemana			
pH	-	2xsemana	4xsemana	4xsemana	4xsemana	4xsemana	
Alcalinidade	mg/L		2xsemana				
DO	mg/L			2xsemana	2xsemana		
CQO total	mg O <sub>2</sub> /L	2xsemana	2xsemana				
CQO solúvel	mg O <sub>2</sub> /L	2xsemana	2xsemana	2xsemana	2xsemana	2xsemana	
TOC	mg C/L	2xsemana	2xsemana	2xsemana	2xsemana	2xsemana	
NT	mg N/L	2xsemana	2xsemana	2xsemana	2xsemana	2xsemana	
AGV	g/l		2xsemana				
SST	g/L	2xsemana		2xsemana	2xsemana		
SSV	g/L	2xsemana		2xsemana	2xsemana		
Qgás	L/d						Diário
Composição gás	%						3xsemana
Pressão Membrana	KPa				Diário		
Fluxo	L/(m <sup>2</sup> .h)				Diário		
Permeabilidade	L/(m <sup>2</sup> .h.bar)				Diário		

## Anexo 2 Fundamentos e procedimentos experimentais para a determinação dos parâmetros operacionais

### Fundamentos e procedimento experimental para a determinação pH, temperatura e a concentração de oxigénio dissolvido (OD)

#### ➤ pH

O pH mede a actividade do ião hidrogénio, ou seja, a acidez do meio. Define-se pH como sendo a relação numérica que expressa o equilíbrio entre os iões  $H^+$  e os iões  $OH^-$ . A letra “p” significa potência, assim sendo, pH é a potência hidrogeniónica. A expressão para o cálculo de pH é:  $pH = -\log [H^+]$ . Os valores da escala de pH vão de 0 a 14, sendo que para  $pH > 7$  as águas são designadas alcalinas, para  $pH < 7$  as águas são ácidas e para  $pH = 7$  esta corresponde a uma água neutra.

Os valores de pH das águas residuais são essenciais para a avaliação de diversos parâmetros e fases do processo. Os valores de pH podem mudar conforme a hora do dia devido a processos bioquímicos que ocorrem na água no momento. O controlo deste parâmetro é muito importante no processo de digestão anaeróbia de lamas. Os valores de pH que se afastam da neutralidade tendem a afectar as taxas de crescimento de microrganismos importantes no processo de digestão anaeróbia do lodo.

A análise do pH é importante em diversas etapas do tratamento. Deve-se medir este parâmetro no momento da recolha de cada amostra, com o auxílio de um eléctrodo de pH.

#### Procedimento experimental para determinação de pH

As medições de pH realizam-se utilizando um eléctrodo Ingold U-455 conectado a um medidor de pH/mV Crison 506. É de salientar que para a realização das medições deste parâmetro se deve proceder previamente à calibração do

aparelho de medição de pH utilizando soluções tampão de pH 4,0 e 7,0 a 20 °C. A sensibilidade do medidor é de  $\pm 1$  mV.

### ➤ Temperatura

A temperatura é um importante parâmetro de controlo no tratamento de águas residuais que sofre influências de diversos factores potencialmente ambientais que a fazem variar continuamente. Esta influência o retardamento ou a aceleração da actividade biológica, na absorção de oxigénio, na precipitação de compostos, na formação de depósitos, na filtração, etc.

A temperatura das águas é um parâmetro muito importante pelos seus efeitos nas reacções químicas e taxas de reacção. O oxigénio é menos solúvel em águas quentes do que em águas frias. O aumento na taxa de reacção química acompanhado de um aumento na temperatura, combinado com um decréscimo na quantidade de oxigénio presente na água, pode resultar uma diminuição na concentração de oxigénio dissolvido nos meses de verão e causar sérios desequilíbrios ecológicos.

### ➤ Oxigénio dissolvido (OD)

Oxigénio dissolvido (OD) é a concentração de oxigénio contido na água. A concentração de oxigénio dissolvido é um dos parâmetros que mais influenciam o tratamento biológico de águas residuais. Por isso, a sua determinação precisa é muito importante. A quantidade de oxigénio presente numa água em condições normais depende da temperatura.

O nível de oxigénio dissolvido nas águas é um indicador de qualidade. As concentrações de OD normalmente são expressas em mg/L, mas também podem ser registadas em percentagem de saturação OD-% (quantidade de oxigénio contido em 1 L de água, relativo ao nível total de oxigénio que a água pode reter naquela temperatura).

A determinação da concentração de OD é de importância fundamental na avaliação da qualidade das águas, uma vez que o oxigénio está envolvido praticamente em todos os processos químicos e biológicos.

## Procedimento experimental

A temperatura e a concentração de oxigénio dissolvido foram sempre medidas em simultâneo pelo menos duas vezes por semana com um oxímetro WTW Oxi 340 fornecido com uma sonda Oxical. A sensibilidade do medidor é de 0,01 ppm de O<sub>2</sub>. O intervalo de medida do oxímetro em concentração é de 0,00 a 19,99 mg/L. O rango de temperatura de medida do oxímetro é entre -19,9 °C a 149,9 °C. É também calibrado o oxímetro à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, antes de se realizar cada medição.

## Fundamentos e procedimento experimental para determinação da alcalinidade

Entre as várias impurezas encontradas nas águas, existem algumas que são capazes de reagir com ácidos, podendo neutralizar uma certa quantidade desses reagentes, essas impurezas conferem às águas a característica denominada de alcalinidade. A alcalinidade de uma água, por definição, é a sua capacidade quantitativa de neutralizar um ácido forte, até um dado pH (capacidade de tamponização). Esta é, assim, um indicador da capacidade que uma determinada água tem de neutralizar ácidos e daí ser tão importante o controlo do pH. (APHA, 1999)

A alcalinidade é devida principalmente à presença de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos. Os compostos mais comuns são os hidróxidos de cálcio ou de magnésio, carbonatos de cálcio ou de magnésio, bicarbonatos de cálcio ou magnésio e bicarbonatos de sódio ou de potássio. Dependendo do pH da água, podem ser encontrados os seguintes compostos:

- Valores de pH acima de 9,4: hidróxidos e carbonatos (alcalinidade cáustica);
- Valores de pH entre 8,3 e 9,4: carbonatos e bicarbonatos;
- Valores de pH entre 4,4 e 8,3: apenas bicarbonatos.

Para além do efeito de tampão, minimizando as variações de pH, a alcalinidade reduz a toxicidade dos metais pesados, formando complexos com estes.

A alcalinidade total (AT) é determinada por titulação até pH 4,3. Pode-se considerar, aproximadamente, como a soma de alcalinidade devida ao bicarbonato e

aos ácidos gordos voláteis. A alcalinidade parcial (AP) é determinada até pH 5,75 e esta corresponde à alcalinidade do bicarbonato. A alcalinidade intermédia (AI) é determinada pelo cálculo da diferença entre as alcalinidades total (AT) e parcial (AP). Esta representa, de uma forma aproximada, a contribuição de alcalinidade devido aos ácidos gordos voláteis (AGV).

### Materiais e reagentes

- Gobelé de 50 mL;
- Proveta de 25 mL;
- Barra magnética;
- Placa de agitação;
- Leitor de pH;
- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) de normalidade conhecida, no caso, 0,05 N;
- Pipeta volumétrica de 100-1000  $\mu$ L.

### Procedimento

- a) Obter uma amostra da saída do reactor anaeróbio;
- b) Colocar 25 mL de amostra num gobelé de 50 mL com a barra magnética;
- c) Colocar o gobelé sobre a placa de agitação e medir o pH inicial;
- d) De imediato ir adicionando pequenos volumes de ácido e registar o pH de cada vez que se adiciona um novo volume até atingir o pH 5,75 (correspondendo à Alcalinidade Parcial) e de seguida até atingir o pH de 4,3 (que corresponde à Alcalinidade Total).

### Cálculos para determinação da Alcalinidade:

Os valores da Alcalinidade são calculados da seguinte forma:

$$AP = \frac{A \cdot N \cdot 50000}{V}$$

$$AT = \frac{B \cdot N \cdot 50000}{V}$$

em que:

- A- Volume de  $H_2SO_4$ , em mL, necessários para se atingir pH 5,75;
- B- Volume de  $H_2SO_4$ , em mL, necessários para se atingir pH 4,3;

N- Normalidade de  $H_2SO_4$ ;

V- Volume de amostra (que neste caso são 25 mL).

É de notar que os valores de alcalinidade estão expressos em unidades de mg  $CaCO_3/L$ .

### **Fundamentos e procedimento experimental para a determinação de ácidos gordos voláteis (AGV)**

A capacidade de conversão de ácidos gordos voláteis aos produtos finais da digestão anaeróbia, gás metano e gás carbónico, consiste em informação de vital importância para o controlo operacional de reactores anaeróbios.

Os ácidos graxos voláteis (AGV) são produzidos e acumulados em reatores anaeróbios e sua recuperação, para posterior reuso, tem cada vez mais importância. Dessa forma, estudos a respeito de técnicas de separação desses ácidos, assim como da cinética do processo, são necessários para a viabilização do procedimento de recuperação. É de notar que os ácidos gordos voláteis devem estar em equilíbrio com a alcalinidade do sistema.

Classificam-se como ácidos gordos voláteis (AGV) os ácidos acético, propiónico, ibutírico, n-butírico, i-valérico e n-valérico. Na reacção anaeróbia da matéria orgânica, os AGV são produtos intermédios, provenientes da acidificação de hidratos de carbono e de outras moléculas.

A concentração de ácidos gordos voláteis determina-se por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo Hewlett Packard 5890A dotado de um detector de ionização de chama (FID), conectado a um injector automático Hewlett Packard 7673<sup>a</sup>. A gama de medida da concentração de ácidos gordos voláteis para este método é de 50 mg/L a 1000 mg/L. Para a separação dos AGV utiliza-se uma coluna de vidro preenchida de Chromosorb WAW (malha 100/200) impregnado com NPGA 25 % e  $H_3PO_4$  2 %. As temperaturas do injector, da coluna e do detector são, respectivamente, 105°C, 260°C, e 280 °C. é utilizado como gás portador nitrogénio saturado com ácido fórmico antes de entrar no injector, com um caudal, respectivamente, de 24 mL/min e 30 mL/min. Como padrão interno é utilizado o ácido piválico (ácido trimetilacético).

## Procedimento

Num frasco de vidro próprio para a determinação de AGV por cromatografia gasosa, juntar 400 µL de amostra com 400 µL de ácido piválico. De seguida fecha-se o frasco com o auxílio de um aparelho próprio e agita-se bem o conteúdo. Por fim procede-se à cromatografia gasosa.

## Fundamentos e procedimento experimental para a determinação da turbidez

A turbidez é definida como a dificuldade da água para transmitir a luz devido a materiais que se apresentam principalmente em águas superficiais. São difíceis de decantar e filtrar, e podem dar lugar à formação de depósitos nas condutas de água, equipamentos do processo, etc. Além disso interfere com a maioria de processos a que possa vira destinar a água.

A turbidez de uma água é causada pelos variados materiais que existem em suspensão (de diferentes tamanhos e naturezas) como lamas, areias, matéria orgânica e inorgânica fina, compostos corados solúveis e outros organismos microscópicos.

A presença destes materiais em suspensão numa amostra de água causa a dispersão e a absorção da luz que atravessa a amostra, em vez de uma transmissão em linha recta. A turbidez é a expressão desta propriedade óptica e tem como unidades de turbidez NTU - Nephelometric Turbidity Unit.

Existem diversos métodos de determinação da turbidez, tais como visuais (comparando directamente a amostra com soluções-padrão de diferente turvação previamente preparada), instrumentais (método nefelométrico - utilização de um dispositivo óptico (turbidímetro) que mede a razão entre as intensidades da luz dispersa numa determinada direcção (normalmente perpendicular à incidência), e de luz transmitida, e o método espectrofotométrico (medição da razão entre as intensidades de luz transmitida e de luz emitida, através de um espectrofotómetro. A turbidez elimina-se através de processos de coagulação, filtração e decantação.

## Procedimento experimental

A turbidez de uma amostra deve ser determinada no próprio dia da sua recolha, caso contrário, deve-se armazenar a amostra no escuro, num período máximo de 24h.

- **Método nefelométrico:**

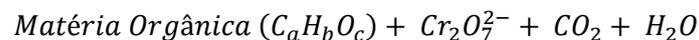
Calibração do turbidímetro - seguir as instruções do manual do equipamento. Se não existir uma escala pré-calibrada, preparar curvas de calibração para as várias gamas do turbidímetro. Verificar a calibração utilizando um padrão em cada gama do instrumento.

Leitura da turbidez - para amostras com turbidez menos que 40 NTU, agitar a amostra e libertar as bolhas de ar. Colocar a amostra na posição correcta do turbidímetro e ler a turbidez directamente da escala do aparelho ou através da calibração apropriada. Para amostras com turbidez maior, deve-se proceder a diluições de modo que a turbidez se situe entre 30 e 40 NTU.

## Anexo 3 Fundamentos e procedimentos experimentais para a determinação dos parâmetros químicos

### Fundamentos e procedimento experimental para a determinação da matéria orgânica – Carência Química de Oxigénio (DQO)

A Carência Química de Oxigénio baseia-se no fato de alguns compostos orgânicos serem oxidados por agentes químicos oxidantes considerados fortes, como o Dicromato de potássio em meio ácido, sendo o resultado final desta oxidação o dióxido de carbono e água. (Melo L., (2009)) A DQO é a quantidade necessária para oxidar a matéria orgânica presente na lama ou na água através de a um agente químico forte. Esta mede-se utilizando um forte agente químico oxidante (Dicromato de Potássio), em meio ácido e a temperatura elevada (150 °C). A reacção principal é:



No final da oxidação pode-se medir o  $Cr_2O_7^{2-}$  em excesso ou a quantidade de  $Cr_3^+$  formado. No caso de amostras provenientes de uma fonte específica, a DQO pode-se relacionar empiricamente com a DBO (Carência Biológica de Oxigénio), Carbono orgânico, ou a matéria orgânica no caso de amostras líquidas e com os SSV ou o conteúdo em proteína no caso de amostras de biomassa. A prova é útil para monitorizar e controlar unidades de tratamento de águas depois de estabelecida a correlação.

#### **Materiais:**

- Tubos de digestão: têm de ser de vidro Pyrex de 16 x100 mm, com tampas de rosca de teflon;
- Pipetas automáticas;
- Barra magnética;
- Matraz de 25 mL;
- Bloco de digestão quadrado a 150 °C;

- Bureta com precisão de  $\pm 0,02$  mL;
- Fita de teflon.

**Reactivos:**

- 1- Solução digestora para águas com CQO entre 100 e 900 mg CQO/L:
  - Dissolver 10,216 g de  $K_2Cr_2O_7$  e 33 g de  $HgSO_4$  em 500 mL de  $H_2O$ ;
  - Adicionar 167 mL de  $H_2SO_4$  comercial;
  - Completar o volume final de 1000 mL.
- 2- Solução digestora para águas com CQO entre 0 e 200 mg CQO/L:
  - Dissolver 2,44 g de  $K_2Cr_2O_7$  e 17 g de  $HgSO_4$  em 500 mL de  $H_2O$ ;
  - Adicionar 167 mL de  $H_2SO_4$  comercial;
  - Completar o volume final de 1000 mL.
- 3- Solução catalítica:
  - Dissolver 10,7 g de  $Ag_2SO_4$  em 1 L de  $H_2SO_4$  concentrado;
  - Deixar em repouso durante dois dias.
- 4- Solução de Sulfato de Amónio Ferroso (FAS) 0,035 N para águas com CQO entre 100 e 900 mg CQO/L:
  - Dissolver 13,72 g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  em água destilada;
  - Adicionar 20 mL de  $H_2SO_4$  concentrado;
  - Perfazer o volume de 1000 mL.
- 5- Solução de Sulfato de Amónio Ferroso (FAS) 0,016 N para águas com CQO entre 0 e 200 mg CQO/L:
  - Dissolver 6,28 g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  em água destilada;
  - Adicionar 20 mL de  $H_2SO_4$  concentrado;
  - Perfazer o volume de 1000 mL.
- 6- Solução padrão de Dicromato de Potássio,  $K_2Cr_2O_7$  (0,05 N):

- Dissolver 1,2258 g de  $K_2Cr_2O_7$ , previamente seco a 105 °C durante um período de duas horas, em 500 mL de água destilada.

7- Solução de Ferroína:

- Dissolver 1,485 g de monohidrato de fenontralina ( $C_{18}H_8H_2.H_2O$ ) e 0,695 g de  $FeSO_4.7H_2O$  em 100 mL de água.

**Procedimento:**

- a) Colocar 2,5 mL de amostra (com um valor de DQO menor de 900 mg/L, para o qual se dilui de for necessário) num tubo de digestão. Paralelamente se prepara um branco de 2,5 mL de água destilada. Todas as operações descritas a seguir, deverão realizar-se com a amostra e o branco.
- b) Adicionar a cada tubo 1,2 mL de solução digestora.
- c) Adicionar 3,5 mL de solução catalítica. Deve fazer-se cuidadosamente deixando escorrer lentamente pela parede do tubo, que se manterá inclinado, de forma que se mantenham separados.
- d) Fechar os tubos com teflon (cinta) e tampa. Homogeneizar o conteúdo por agitação vigorosa (cuidado, produz-se um aumento de temperatura). Colocar os tubos no bloco de digestão mantendo-o a 150°C durante duas horas. Finalmente retirar os tubos e deixar arrefecer à temperatura.
- e) Para realizar a titulação passa-se o conteúdo dos tubos para um matraz (gobelé) de 2,5 mL, lavando o tubo com 2/3 de água destilada. Se adicionar uma gota de ferroína e se titula com a solução de FAZ, detectando o ponto final da titulação mediante a passagem de azul para vermelho.

**Cálculos para determinação de DQO:**

A concentração de DQO pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$DQO \left( \frac{mg O_2}{L} \right) = \frac{(B - A) \times N_{FAS} \times 8000}{2,5}$$

onde:

B- mL de solução valorada consumida pelo branco;

A- mL de solução valorada consumida pela amostra;

N- Normalidade da solução valorada calculada segundo a equação:

$$N_{FAS} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} \times N_{K_2Cr_2O_7}}{V_{FAS}}$$

$$N_{K_2Cr_2O_7} = 0,05$$

$$V_{K_2Cr_2O_7} = 5 \text{ mL}$$

$$V_{FAS} \text{ - mL consumidos na valoração}$$

de FAS (para  $V_{FAS}$  concentrado (0,035 N) = 7,7 mL e para  $V_{FAS}$  diluído (0,016 N) = 17,05 mL)

É de notar que a determinação da DQO total realiza-se sobre a amostra bruta, enquanto a solúvel realiza-se depois de se efectuar a filtração da amostra através de um filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

**Fundamentos e procedimento experimental para a determinação do Carbono Total (CT), Inorgânico (CI) e Orgânico Total (COT)**

O carbono orgânico em amostras líquidas pode incluir uma variedade de compostos orgânicos em diferentes estados de oxidação. O carbono orgânico total é uma medida directa do conteúdo de matéria orgânica total na água residual (APHA, 1999). A determinação de COT é uma análise mais rápida que a CQO (carência química de oxigénio), mas esta determinação requer um equipamento de custo mais elevado e mais complexo. Também é de salientar que esta análise não fornece a mesma informação que a CQO. Ao contrário da CQO, a análise de COT é independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não mede outros elementos organicamente ligados como o nitrogénio, o hidrogénio e os compostos inorgânicos que podem contribuir para a carência de oxigénio medida pelo método de CQO e CBO.

Normalmente, pode-se estabelecer uma correlação entre os dados de COT e CQO, mas trata-se de uma correlação empírica para cada composto. (APHA, 1999)

Para determinar a quantidade de carbono ligado organicamente, as moléculas orgânicas devem ser quebradas e convertidas numa forma única de carbono molecular que pode ser medido quantitativamente.

### **Procedimento**

A concentração de COT é determinada por um analisador Shimadzu (TOC-5000) que calcula a concentração de COT como sendo a diferença entre o carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) de uma dada amostra. É utilizado ar de alta pureza como gás portador a 150 mL/min. O equipamento determina o carbono total (CT) através do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que se produz durante a combustão catalítica da amostra a 680 °C, utilizando como catalisador de oxidação de platina imobilizado sobre esfera de alumina. O carbono inorgânico obtém-se a partir do dióxido de carbono que se produz por reacção com ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a 25 %. O dióxido de carbono mede-se opticamente, depois de se ter removido a humidade, num detector de infravermelho não dispersivo (NDIV).

### **Fundamentos e procedimento experimental para a determinação de compostos azotados**

- Azoto Total (TN), azoto inorgânico (IN) e azoto Kjeldhal total (TKN)

O azoto ligado inorgânica e organicamente oxida-se a nitrato mediante a digestão com peroxidissulfato. Os iões nitrato reagem numa solução de ácido sulfúrico e fosfórico com 2,6-Dimetilfenol formando um nitrofenol.

#### **Procedimento:**

O TKN é determinado no analisador de azoto orgânico total (Rosemount-Dohrmann DN-1900) equipado com um detector de quimioluminescência com dois canais. Um canal determina o Azoto Total (TN), por oxidação a alta temperatura, e o outro determina o Azoto inorgânico (IN), por redução química. O TKN é assim determinado pela diferença entre o TN e o IN.

➤ Azoto amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

O Azoto amoniacal determina-se utilizando um método que se baseia na reacção do amoníaco com hipoclorito e fenol formando um composto, de cor azul intensa, chamado indofenol, o qual se pode determinar colorimetricamente utilizando um espectrofotómetro Cecil CE 7200 a 640 nm.

Neste método são utilizadas diferentes soluções:

- Fenol-Nitroprusiato: consiste em adicional 15 g de fenol e 0,05 g de nitroprusiato de sódio a 250 mL de solução tampão (30 g de  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$  e 3 g de EDTA por litro, ajustando o pH a 12).
- Hipoclorito: Misturam-se 15 mL de lixívia comercial com 200 mL de NaOH 1N e perfaz-se até um volume final de 500 mL.

A 2,5 mL de amostra devidamente diluída (de modo a que a concentração máxima de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> seja de 1ppm), adiciona-se 1 mL da solução de fenol e 1,5 mL da solução de hipoclorito. De seguida, espera-se durante 45 minutos para que a reacção, à temperatura ambiente, se complete. Para se proceder à quantificação da concentração de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é realizado uma calibração com amostras padrão de NH<sub>4</sub>Cl no rango de 0 e 1 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L. (Figura 37)

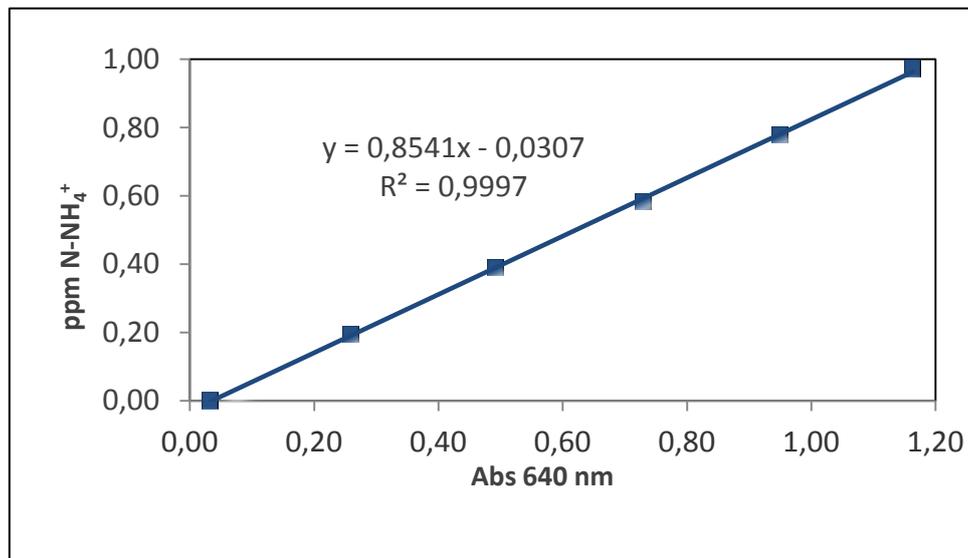


Figura 37: Curva de calibração de amónio (N- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

➤ Nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

A determinação de nitrato consiste na medição da absorção da radiação UV pelo ião nitrato a 220 e 275 nm (Método 418-A do Standard Methods APHA, 1999).

Para este, retiram-se 5 mL de amostra, diluída até um máximo de 4 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L, e adicionam-se 0,1 mL de HCl 1N. De seguida realiza-se a medição de absorvância, num espectrofotómetro Cecil CE 7200, a 220 nm correspondendo aos nitratos e a 275 nm para obter a interferência devida à matéria orgânica dissolvida. A absorvância devida ao nitrato obtém-se pela seguinte diferença: A (220nm) - 2 x A (275nm). A recta de calibração obtém-se com os padrões de KNO<sub>3</sub> em concentrações compreendidas entre 0 e 4 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L. (Figura 38)

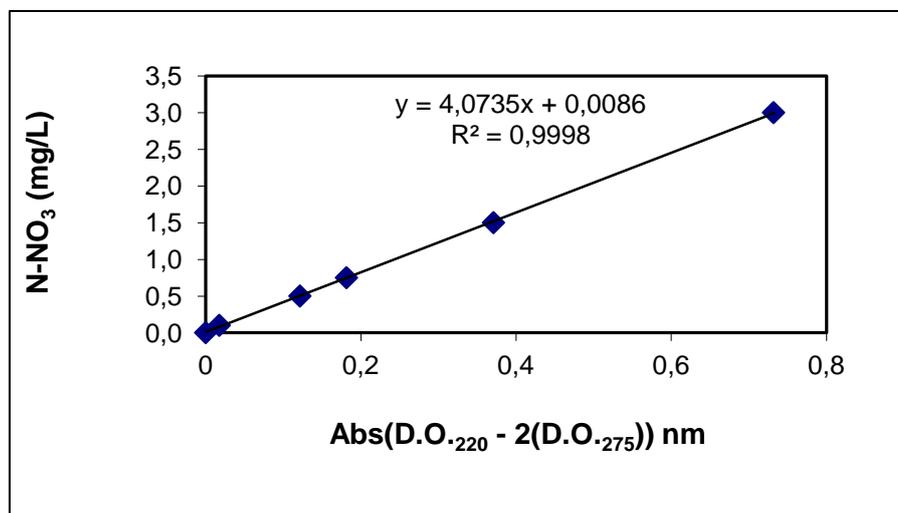


Figura 38: Curva de calibração de amónio (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

➤ Nitrito (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

O método seguido é o 419 do Standard Methods (APHA, 1999). Este baseia-se numa técnica colorimétrica que consiste na reacção de diazotização entre a sulfanilamida e o ião nitrito, seguida de uma reacção com N-(1-naftil)etilendiamina, para desenrolar a cor rosa, cuja intensidade é directamente proporcional à quantidade de nitrogénio em forma de nitrito.

Os reactivos necessários para a determinação de nitritos são:

- Sulfanilamida: dissolvem-se 10 g de sulfanilamida cristalizada em 100 mL de HCl concentrado e 600 mL de água destilada. Deixar arrefecer a solução e perfazer 1L com água destilada.
- NED (N-(1-naftil)etilendiamina dihidrocloro): dissolvem-se 0,5 g de NED em 500 mL de água destilada.

Adicionam-se 0,1 mL de cada um dos reactivos a 5 mL de amostra a analisar convenientemente diluída. Aguardam-se 20 minutos para que a cor se estabilize. De seguida procede-se à leitura da absorvância a 543 nm no espectrofotómetro Cecil CE 7200. Para a quantificação realiza-se a calibração com amostras padrão de  $\text{NaNO}_3$  em concentrações compreendidas no intervalo entre 0 e 0,24 mg  $\text{N-NO}_2^-$ /L. (Figura 39)

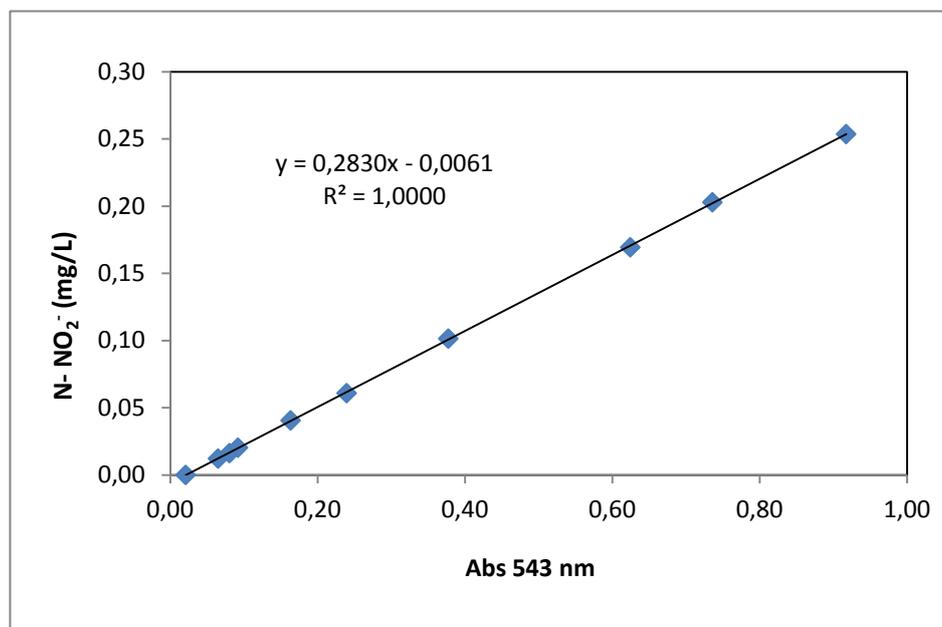


Figura 39: Curva de calibração de amónio ( $\text{N-NO}_2^-$ ).

### Fundamentos e procedimento experimental para a determinação de compostos fosfatados

Este método é baseado no fundamento de medida de fosfato presente nas águas residuais, que consiste na medição da absorção da radiação UV a 880 nm (Método 4500-P E do Standard Methods APHA, 1999). O molibdato amónico e o tartrato antimonilítico potássico reagem em meio ácido com ortofosfato para formar um ácido heteropoliácido fosfomolibdico que se reduz a azul de molibdeno, de cor intensa por causa do ácido ascórbico.

Os reactivos necessários para a determinação de fosfatos são:

- Reactivo A: Ácido sulfúrico 5 N.

- Reactivo B: Solução de tartrato antimonílico potássico. Dissolvem-se 1,3715 g de  $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$  em 500 mL de água destilada. Conservar num frasco com tampa de vidro.

- Reactivo C: Solução de molibdato amónico. Dissolvem-se 20 g de  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  em 500 mL de água destilada. Conservar num frasco de vidro.

- Reactivo D: Ácido ascórbico 0,01 M. Esta solução é estável, somente, durante uma semana.

- Reactivo combinado: Para 100 mL, misturam-se os reactivos anteriores nas seguintes proporções: 50 mL de reactivo A, 5 mL de reactivo B, 15 mL de reactivo C e 30 mL de reactivo D. deve-se agitar antes da adição de cada reactivo, seguindo a ordem citada. Este reactivo é estável durante 4 horas.

Recolhem-se 5 mL de amostra e adiciona-se 0,8 mL de reactivo combinado e agita-se bem no vortex. Ao fim de 10 minutos, mas antes de 30, mede-se a absorvância a 880 nm no espectrofotómetro Cecil 7200, com brancos dos reactivos referência. (Figura 40)

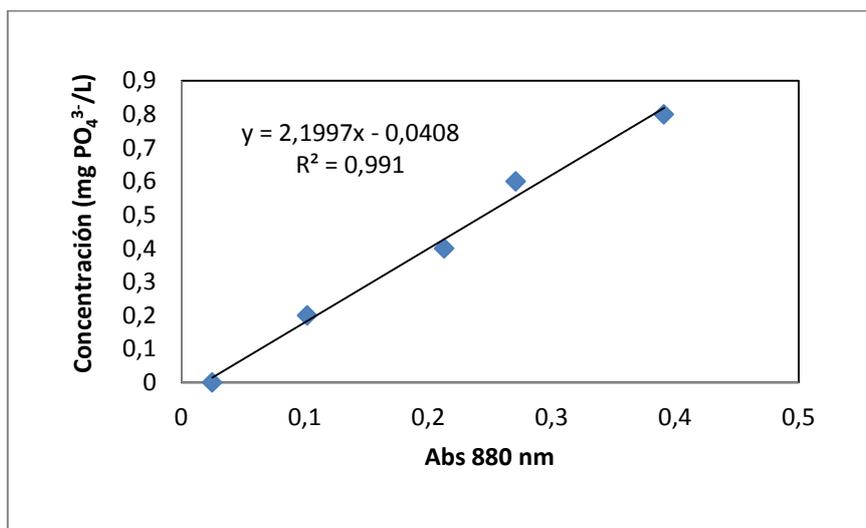


Figura 40: Curva de calibração de fosfatos (P-  $PO_4^{3-}$ ).

## **Anexo 4 Fundamentos e procedimentos experimentais para a determinação dos métodos analíticos na fase sólida**

### **Fundamentos e procedimento experimental para a determinação de sólidos em suspensão totais (SST) e sólidos em suspensão voláteis (SSV)**

Os sólidos contidos na água podem encontrar-se em solução ou suspensos, e estes podem, por sua vez, classificarem-se em orgânicos e inorgânicos. Os sólidos em suspensão totais (SST) determinam-se mediante a filtração da amostra eliminando a água que permanece na amostra. Os sólidos em suspensão voláteis (SSV) definem-se como aqueles que se volatilizam a uma temperatura inferior a 505 °C e estes correspondem bem aos sólidos orgânicos. As diferenças podem ser devidas a alguns sais minerais que volatilizam ou que se decompõem a estas temperaturas. (APHA, 1999)

Os sólidos em suspensão voláteis se determinam mediante a ignição da amostra seca a alta temperatura, 550 °C, na mufla. Para estas análises foram utilizados os métodos 209 A, 209C e 209D descritos no Standard Methods. (APHA, 1999)

#### **Procedimento**

Os sólidos em suspensão totais determinam-se por filtração de um determinado volume conhecido de amostra com filtros de vidro Whatman do modelo GF/C de 4,7 cm de diâmetro. Posteriormente os filtros são colocados na estufa a 103-105 °C para secarem. A diferença de peso dos filtros antes e depois de secos permite calcular o conteúdo em SST. Os sólidos em suspensão voláteis determinam-se por diferença de peso antes e depois da calcinação a 550 °C.

**Cálculos:**

$$SST \text{ (g/L)} = \frac{m2-m1}{V_{amostra}}$$

$$SSV \text{ (g/L)} = \frac{m2-m3}{V_{amostra}}$$

onde:

m1 - massa do filtro;

m2 - massa de filtro com amostra, depois de seca na estufa a 105 °C;

m3 - massa de filtro com amostra, depois da calcinação a 550 °C;

Vamostra - volume de amostra utilizada na filtração.

**Fundamentos e procedimento experimental para a determinação do índice volumétrico de lamas (IVL)**

A determinação do índice volumétrico de lamas (IVL) é definida no Standard Methods for the Treatment of Water and Wastewater (APHA-AWWA-WPCF, 1999) como o volume em mililitros ocupados por unidade de massa (mL/gSSV) de lodo a decantar. O IVL é então a relação entre o volume final e a quantidade de biomassa na proveta.

**Procedimento**

- 1- Retirar uma amostra representativa de biomassa do reactor aeróbio (1 L);
- 2- Medir o volume de lodo após 30 minutos de decantação;
- 3- Calcular o IVL usando a seguinte equação:

$$IVL \text{ (mL/gSSV)} = \frac{V_{lodo(mL)}}{V_{total(L)}} \cdot \frac{1}{SSV_{(gSSV/L)}}$$

## **Anexo 5 Fundamentos e procedimentos experimentais para a determinação dos métodos analíticos na fase gasosa**

Para a medição da composição de biogás foi usada uma coluna cromatográfica de biogás HP 5890 Serie II. É injectado 1 mL de amostra bem misturada através do septo nas seguintes condições: temperatura do forno (coluna) - 35 °C, injector e detector de temperatura - 110 °C. São, então obtidos os picos que correspondem ao percentual da quantidade do conteúdo da amostra de N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

A produção de biogás foi medida através de um contador Ritter Milligascounter® Type MGC-10.

## Anexo 6 Fundamentos e procedimentos experimentais para a determinação do desempenho da membrana

### Fundamentos e procedimento experimental para a determinação da concentração de aglomerados de biopolímero (BPC)

Recentes pesquisas indicam que o lodo do MBR contém uma grande quantidade de solutos orgânicos livres denominados aglomerados de biopolímero (BPC - Biopolymer clusters) e que pode ser maior que a quantidade de produtos microbianos solúveis (SMP). Os BPCs diferem dos SMP, pois estes são compostos essencialmente por polímeros abióticos, ao contrário dos SMP que são microrganismos. O fouling da membrana é devido então, em grande parte, ao papel negativo dos BPCs que provocam a formação de uma camada de incrustação. É de notar que se coloca em hipótese que uma membrana de MBR fornece um ambiente adequado para a formação e crescimento de BPCs. (Sun et al., 2008; Sun et al., 2011; Wang et al., 2008)

### Procedimento

Centrifugação dos ensaios durante 30 minutos a uma rotação de 3200 rpm. De seguida procede-se à determinação de TOC (carbono orgânico total) do sobrenadante filtrado. A diferença entre os valores de TOC da membrana e dos valores de TOC do permeado é então a concentração de BPC.

### Fluxo e Permeabilidade

A membrana usada durante o período experimental tinha uma área de 0,9 m<sup>2</sup>. Sabendo isto, o fluxo pode ser calculado da seguinte forma:

$$J = \frac{Q}{S}$$

onde:

J - Fluxo expresso em L/m<sup>2</sup>·h;

Q - Caudal expresso em L/h;

S - Área da membrana expressa em m<sup>2</sup>.

No que respeita à permeabilidade, esta pode ser calculada através do seguinte cálculo:

$$P = \frac{J}{PTM}$$

onde:

P - Permeabilidade expressa em L/ m<sup>2</sup>·h·bar;

PTM - Pressão transmembranar em bar.

### Fluxo crítico

O fundamento deste procedimento é a determinação *in situ* do fluxo crítico de operação de uma membrana graças ao método de aumento de fluxo por etapas (flux step method).

O fluxo (J) é definido como o caudal de permeado que atravessa a membrana por unidade de superfície. O fluxo crítico é aquele abaixo do qual não existe variação da pressão transmembranar (PTM) com o tempo, operando a um caudal constante, ou, a variação do fluxo com o tempo quando se opera a pressão constante. Ou seja, é considerado o fluxo crítico quando se estiver a operar acima desse fluxo ocorrendo fouling (sujidade) da membrana.

A pressão transmembranar (PTM) é um parâmetro muito importante na operação de um bioreactor de membranas (BRM). Trata-se da força impulsora no tratamento de filtração.

O incrustamento (fouling) é o principal parâmetro quando se trata da aplicação da tecnologia de biorreactores de membrana. Este incrustamento tem associado um aumento da resistência hidráulica, que se manifesta num declínio do fluxo de permeado ou num aumento da pressão transmembranar (PTM) dependendo se o sistema é operado a pressão constante ou a fluxo constante.

Um factor chave para a identificação das condições de operação adequadas nos bioreactores de membranas (MBR) é o chamado “fluxo crítico”. A teoria do fluxo crítico para a microfiltração é que existe um fluxo abaixo do qual não há diminuição do fluxo com o tempo, mas acima do qual tem lugar o incrustamento.

Representando o fluxo com o tempo é possível observar quando a permeabilidade deixa de ser constante um determinado fluxo. Este fluxo será o crítico, uma vez que a PTM não se mantém constante. Uma prática comum é a de aumentar gradualmente o fluxo durante um determinado tempo, fixo para cada aumento, observando os valores da PTM para esses intervalos.

### Procedimento

Realizam-se etapas de fluxo com períodos de pré-filtração, no qual se aplicam sucessivos aumentos de fluxo até um máximo, para de seguida se diminuir de novo até ao fluxo inicial.

1. Estabelece-se como fluxo inicial um fluxo de  $5 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ .
2. Estabelece-se como período de duração de uma etapa o período correspondente a 3 ciclos de operação com os seus correspondentes contralavados. Se o ciclo é de 7 minutos de permeado e 30 segundos de contralavado, a duração da etapa seria de 22,5 minutos (para membranas de fibra oca).
3. Os incrementos sucessivos do fluxo fixam-se em  $5 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ .
4. Entre cada etapa de ensaio, intercalam-se períodos de relaxamento de 2 minutos.
5. O critério para a determinação do fluxo crítico será um aumento na PTM ( $dP/dt$ ) de mais  $0,1 \text{ mbar/min}$  durante a etapa. Para ele terá que se ter em conta as PTM retiradas no mesmo momento dos 3 ciclos de permeado - contralavado que formam cada etapa (última PTM de cada ciclo).
6. Uma vez chegado ao fluxo máximo realiza-se o caminho inverso até chegar ao fluxo inicial de  $5 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ .

Devido ao arejamento da membrana, o contralavado e o período de relaxamento, o incrustamento reversível da membrana pode-se eliminar ou diminuir, operando ao fluxo de referência, o transporte convectivo através da membrana reduz-se e pode-

se observar quando aumenta a PTM. Quando isto ocorre, será sinal de que o fluxo da etapa anterior corresponde ao incrustamento irreversível da membrana.

Pelo contrário, quando se observa um aumento da PTM durante os 2 minutos de operação ao fluxo de referência no início da etapa de fluxo, será sinal de que o incrustamento produzido na membrana a fluxos inferiores ao dessa etapa é um incrustamento reversível.

### **Manutenção do módulo de membranas**

Foram realizadas lavagens da membrana através de lavagens mecânicas com água da torneira, ou uma manutenção mais vigorosa, de limpeza química.