



André Fernando Pessoa Silva
Licenciatura em Ciências de Engenharia do Ambiente

**Optimização do doseamento de uma fonte
de carbono a um processo de
desnitrificação biológica**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente

Orientador: Prof. Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar do
DCTB, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral
Arguente: Eng.^a Filipa Vaz
Vogal: Prof. Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes



André Fernando Pessoa Silva
Licenciatura em Ciências de Engenharia do Ambiente

Optimização do doseamento de uma fonte de carbono a um processo de desnitrificação biológica

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente

Orientador: Prof. Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar do
DCTB, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral
Arguente: Eng.^a Filipa Vaz
Vogal: Prof. Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes

DIREITOS DE CÓPIA

De acordo com os Regulamentos dos cursos de 2.º, 3.º ciclos e Mestrados Integrados, eu, André Fernando Pessoa Silva, concedo à Faculdade de Ciências e Tecnologia e à Universidade Nova de Lisboa, respeitado um possível prazo de embargo, e nos termos dos regulamentos aplicáveis, o direito de divulgar e distribuir cópias da dissertação.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

DEDICATÓRIA E AGRADECIMENTOS

Ao meu Avô Fernando e à minha Avó Fernanda, com o meu profundo reconhecimento por todo o amor que me deram e pelo exemplo que representam na minha vida.

Ao meu Avô Aníbal e à minha Avó Manuela, aos quais não posso deixar de dedicar este trabalho.

Ao meu Pai e à minha Mãe, pelo amor, carinho, apoio e valores que nunca cessam de me transmitir todos os dias.

À menina Ana Alves, por todo o amor, ajuda e motivação que me transmite, pois com ela este percurso académico foi mais fácil de percorrer.

Aos meus primos, que são também irmãos, por todos os momentos de alegre disparate.

Aos meus tios e tias, que sempre me incentivaram.

Ao Professor Doutor Nuno Lapa pela oportunidade que me deu em desenvolver este trabalho sob a sua orientação, pela ajuda e conhecimento que me transmitiu sempre que solicitei, pelo rigor, empenho e compreensão que me exigiu e demonstrou no decurso do trabalho laboratorial e pelo acompanhamento nas campanhas de amostragem.

À Professora Doutora Benilde Mendes, Coordenadora do DCTB da FCT/UNL, pela oportunidade e condições de trabalho proporcionadas, para levar a bom termo este trabalho.

À ETVO-Valorsul, por intermédio da Engenheira Filipa Vaz, pela oportunidade de trabalho através da qual me foi possível desenvolver a presente dissertação.

Ao Engenheiro João Morais, por toda a ajuda que ofereceu no decorrer do trabalho laboratorial, e conhecimentos transmitidos.

Ao Engenheiro Rui Barbosa, por toda a assistência que me deu no laboratório.

À Sr^a D^a Rita Braga e Sr^a D^a Rosa Pinto, por todo o apoio que prontamente me deram no laboratório.

Ao DCTB, pelo ambiente familiar que me foi proporcionado e que me deu mais alento para levar a bom termo este trabalho.

Aos meus amigos e colegas de curso pelo ânimo e apoio nos momentos de maior stress e nervosismo.

A todos os que me acompanharam e contribuíram para a minha formação, deixo aqui o meu agradecimento.

RESUMO

A presente dissertação pretendeu estudar a eficiência do Hidrolisado (efluente do tanque de Hidrólise), enquanto fonte de carbono, na melhoria do rendimento de desnitrificação numa unidade piloto que simulava, à escala laboratorial, a ETAR da ETVO.

O efluente final da ETAR da ETVO, apresentava dificuldade no cumprimento das concentrações limite de alguns parâmetros de controlo, constantes na licença de descarga. Os parâmetros de controlo nos quais se identificaram incumprimentos foram os seguintes: nitritos, nitratos e azoto total.

Neste contexto, pretendeu-se que o presente estudo, fosse capaz de otimizar o processo de desnitrificação, que ocorre no sistema, por recurso ao Hidrolisado, enquanto fonte de carbono a aplicar na etapa de desnitrificação. Nesta dissertação, o trabalho foi desenvolvido numa unidade piloto, que foi desenvolvida propositadamente para este trabalho e que estava instalada no laboratório de ensaios biológicos do DCTB/FCT/UNL.

A unidade piloto operou em fluxo contínuo com a água residual a tratar, designada por Centrifugado, e com a fonte de carbono ensaiada (Hidrolisado). Ambas as águas residuais foram colhidas na ETVO e resultam dos processos de valorização orgânica aplicados à fracção orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos que são recepcionados na ETVO. A unidade piloto foi sujeita a cinco ensaios. Em cada ensaio foram testadas diferentes condições de operação da unidade piloto. Dos resultados obtidos foi possível concluir que o Hidrolisado possui propriedades que o tornam capaz de ser utilizado como fonte de carbono para a desnitrificação biológica, já que, no ensaio II, onde se registou o melhor desempenho por parte da unidade piloto, obtiveram-se elevadas remoções de nitritos, nitratos, azoto amoniacal e azoto orgânico.

PALAVRAS CHAVE

Remoção biológica de Azoto; Desnitrificação biológica; Fonte de carbono; ETVO.

ABSTRACT

This thesis aims to study the efficiency of the effluent of Hydrolysis tank (Hydrolysis effluent) as a Carbon-source to improve the denitrification yield in a lab scale plant that has simulated the Wastewater Treatment Plant (WWTP) of ETVO.

The final effluent of ETVO WWTP showed difficulties in the accomplishment of the limit values defined for some quality control parameters, which are defined in the discharging license. The quality control parameters for which non-compliance values were recorded were the following: nitrite, nitrate and total nitrogen.

In this framework, it was intended that the present study would be able to optimize the denitrification process that is performed in the ETVO WWTP, by using the Hydrolysis effluent as Carbon-source in the denitrification step. In this thesis, the work was performed in a lab scale plant purposely developed for this study, which was installed at the DCTB/FCT/UNL lab of biological assays.

The lab scale plant was operated in continuous flow with the wastewater to be treated, named as Centrifuged, and with the Carbon-source to be tested (Hydrolysis effluent). Both wastewaters were collected in ETVO plant and are resulting from the organic valorization processes to which the organic fraction of the Urban Solid Wastes received in ETVO are submitted to. The lab scale plant was submitted to five different assays. In each assay, the lab scale plant was submitted to different operational conditions. From the experimental data it was concluded that the Hydrolysis effluent has good conditions to be used as Carbon-source for denitrification processes, since in the second assay, in which the lab scale plant had shown the best performance, high removal rates of nitrite, nitrate, ammonium and organic nitrogen were achieved.

KEYWORDS

Biological nitrogen removal; Biological denitrification; Carbon-source; ETVO.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1.Introdução	1
1.1.Valorsul – Estação de Tratamento e Valorização Orgânica	1
1.1.1.Instalações e Processos	1
1.1.2.Estação de Tratamento de Águas Residuais da ETVO	4
1.1.3.Licença de descarga do Permeado no colector municipal	4
1.1.4.Problemática	5
1.2.Remoção Biológica de Azoto numa água residual	6
1.2.1.Nitrificação Biológica	6
1.2.2.Desnitrificação Biológica	9
1.2.3.Configurações básicas de sistemas de nitrificação/desnitrificação	12
1.3.Objectivos da presente dissertação	14
2.Material e Métodos	15
2.1.Estação Piloto	15
2.1.1.Instalações e Operação	15
2.1.2.Pontos de colheita de amostras na unidade piloto	25
2.2.Água residual afluyente à unidade piloto – Centrifugado	25
2.2.1.Origem	25
2.2.2.Armazenamento	25
2.3.Fonte de carbono utilizada – Hidrolisado	26
2.3.1.Origem	26
2.3.2.Pré-tratamento	26
2.3.3.Doseamento da fonte de carbono	27
2.4.Ensaio realizados na unidade piloto	28
2.5.Métodos analíticos dos parâmetros de controlo	28
2.5.1.Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV) e Sólidos Fixos (SF)	28
2.5.2.Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Fixos (SSF) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	29
2.5.3.Nitratos (N-NO_3^-) e Nitritos (N-NO_2^-)	30
2.5.4.Carência Química de Oxigénio (CQO)	30
2.5.5.Azoto Kjeldahl	31
2.5.6.Azoto Amoniacal na fracção dissolvida (N-NH_4^+ dissolvido)	31

2.5.7. Azoto Orgânico (N-orgânico).....	32
2.5.8. Azoto Total (N-total).....	32
2.5.9. Fracção dissolvida	32
2.5.10. Carência Bioquímica de Oxigénio, após cinco dias de incubação, a 20°C.	32
2.6. Metodologia de cálculo nos balanços de massa	33
3. Resultados e Discussão	37
3.1. Parâmetros de controlo no Centrifugado e Hidrolisado.....	37
3.2. Evolução dos parâmetros pH, temperatura e potencial redox ao longo dos ensaios.	42
3.3. Ensaio 0	44
3.4. Ensaio I	45
3.5. Ensaio II	50
3.6. Ensaio III	56
3.7. Ensaio IV.....	61
3.8. Comparação dos quatro ensaios.....	67
4. Conclusões	69
5. Sugestões de trabalho futuro.....	71
6. Referências Bibliográficas	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema geral da linha de valorização orgânica da ETVO/Valorsul	3
Figura 1.2 - Diagrama do processo de tratamento do Centrifugado instalado na ETAR da ETVO	4
Figura 1.3 - Representação esquemática de um processo de nitrificação biológica	6
Figura 1.4 - Processo de desnitrificação pré-anóxica	13
Figura 1.5 - Processo de desnitrificação pós-anóxica	13
Figura 1.6 - Processo de Bardenpho (Quatro – Etapas)	14
Figura 2.1 - Banho de água termostaticado a 4°C, contendo os recipientes de Centrifugado e Hidrolisado crivado e diluído	15
Figura 2.2 - Reactor anóxico.	16
Figura 2.3 - Reactor aeróbio.	16
Figura 2.4 - Sistema de filtração por membranas.	17
Figura 2.5 - Bomba de retirada do Nitrificado, marca Watson-Marlow, modelo 313 S.	17
Figura 2.6 - Bomba de recirculação do Nitrificado, marca Gilson, modelo Minipuls 3.	17
Figura 2.7 - Bomba de recirculação das Lamas, marca Watson-Marlow, modelo MHRE 22.	17
Figura 2.8 - Banho de água termostaticado a 33°C, contendo os permutadores de pré-aquecimento do Centrifugado e do Hidrolisado.	17
Figura 2.9 - Bomba de adição do Hidrolisado, marca LKB Bromma, modelo Varioperpex® Pump 2120.	18
Figura 2.10 - Bomba de adição do Centrifugado e sistema de controlo da temperatura do reactor anóxico, marca Edison NJ, modelos FP1000 e TC1000, respectivamente.	19
Figura 2.11 - Bomba de retirada do Permeado, marca Watson-Marlow, modelo 302 S.	20
Figura 2.12 - Bomba de retirada de Lama, marca Watson-Marlow, modelo MHRE 200.	20
Figura 2.13 - Fotografia Panorâmica da Unidade Piloto	21
Figura 2.14 - Diagrama da unidade piloto e dos fluxos de águas residuais e lamas no seu interior, no ensaio 0.	22
Figura 2.15 - Diagrama da unidade piloto e dos fluxos de águas residuais e lamas no seu interior nos ensaios I, II e III (fonte de Carbono: Hidrolisado crivado a 150 µm)	23
Figura 2.16 - Diagrama da unidade piloto e dos fluxos de águas residuais e lamas no seu interior no ensaio IV (fonte de Carbono: Hidrolisado crivado a 150 µm)	24
Figura 2.17 - Pontos de colheita de amostras e de controlo do pH, temperatura e do potencial redox na unidade piloto	25

Figura 2.18 – Diagrama da unidade piloto, fluxos e respectivas concentrações em ST no ensaio I....	33
Figura 3.1 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF no Centrifugado.	37
Figura 3.2 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de Nitritos e Nitratos no Centrifugado.	37
Figura 3.3 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de Azoto Amoniacal, Azoto Kjeldahl e Azoto Total no Centrifugado.	38
Figura 3.4 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de CQO total, CQO dissolvida, CBO5 c/inibidor, CBO5 s/inibidor no Centrifugado.....	38
Figura 3.5 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF no Hidrolisado crivado e diluído a 1:05.....	39
Figura 3.6 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de Nitritos e Nitratos no Hidrolisado crivado e diluído a 1:05.....	40
Figura 3.7 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de Azoto Amoniacal, Azoto Kjeldahl e Azoto Total no Hidrolisado crivado e diluído a 1:05.	40
Figura 3.8 - Valores médios e desvios padrão das concentrações da CQO total, CQO dissolvida, CBO5 c/inibidor e CBO5 s/inibidor no Hidrolisado crivado e diluído a 1:05.....	41
Figura 3.9 - Valores médios e desvios padrão relativos ao pH, potencial redox e temperatura no tanque anóxico durante os ensaios I a IV.....	42
Figura 3.10 - Valores médios e desvios padrão relativos ao pH, potencial redox e temperatura no tanque aeróbio durante os ensaios I a IV.....	43
Figura 3.11 - Permeado da unidade piloto no ensaio 0, versus valores médios e desvios-padrão para o Permeado da ETAR da ETVO, no ano de 2010, para quatro parâmetros de controlo.....	44
Figura 3.12 - Valores médios e desvios-padrão das concentrações de ST, SV e SF nos efluentes dos reactores biológicos da unidade piloto, nas Lamas e no Permeado, no ensaio I.....	45
Figura 3.13 - Valores médios e desvios-padrão das concentrações de SST, SSV e SSF nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio I.....	46
Figura 3.14 - Valores médios e desvios-padrão das concentrações de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto Kjeldahl e azoto total nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio I.	47
Figura 3.15 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de CQO total e CQO dissolvida para os efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio I.....	49
Figura 3.16 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de ST, SV e SF para os efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio II.....	50

Figura 3.17 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de SST, SSV e SSF para os efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio II.	51
Figura 3.18 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de Nitritos, Nitratos, Azoto Amoniacal, Azoto Kjeldahl e Azoto Total para os efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio II.	53
Figura 3.19 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de CQO total e CQO dissolvida nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio II.	55
Figura 3.20 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de ST, SV e SF nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio III.	56
Figura 3.21 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de SST, SSV e SSF nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio III.	57
Figura 3.22 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de Nitritos, Nitratos, Azoto Amoniacal, Azoto Kjeldahl e Azoto Total nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio III.	59
Figura 3.23 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de CQO total e CQO dissolvida nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio III.	60
Figura 3.24 - Valores das concentrações de ST, SV e SF para os efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio IV.	62
Figura 3.25 - Valores das concentrações de SST, SSV e SSF nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio IV.	62
Figura 3.26 - Valores das concentrações de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto Kjeldahl e azoto total nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio IV.	64
Figura 3.27 - Valores das concentrações de CQO total e CQO dissolvida nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio IV.	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Valores Máximos Admissíveis impostos pelos SMAS para os parâmetros de controlo do Permeado produzido na ETAR da ETVO.....	5
Tabela 1.2 - Valores mínimos, médios e desvios padrão de quatro parâmetros de controlo que devem ser cumpridos na ETAR da ETVO no ano de 2010, no Permeado da ETAR da ETVO (Valorsul, 2011).	5
Tabela 2.1 - Ensaio realizados na unidade piloto.....	28
Tabela 3.1 - Proporções da CBO ₅ (20) total, com inibidor de nitrificação, relativamente à CQO total e dissolvida no Centrifugado.	39
Tabela 3.2 - Proporções da CBO ₅ (20) total, com inibidor de nitrificação, relativamente à CQO total e dissolvida no Hidrolisado.	41
Tabela 3.3 - Percentagens de remoção/incremento de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio I.....	47
Tabela 3.4 - Percentagens de remoção/incremento de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto kjealdahl e azoto total no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio I.....	48
Tabela 3.5 - Percentagens de remoção/incremento de CQO total e CQO dissolvida no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio I.....	49
Tabela 3.6 - Percentagens de remoção/incremento de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio II.....	52
Tabela 3.7 - Percentagens de remoção/incremento de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto kjealdahl e azoto total no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio II.....	54
Tabela 3.8 - Percentagens de remoção/incremento de CQO total e CQO dissolvida no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio II.....	55
Tabela 3.9 - Percentagens de remoção/incremento de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio III.....	58
Tabela 3.10 - Percentagens de remoção/incremento de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto kjealdahl e azoto total no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio III.....	60
Tabela 3.11 - Percentagens de remoção/incremento de CQO total e CQO dissolvida no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio III.....	61
Tabela 3.12 - Percentagens de remoção/incremento de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio IV.	63
Tabela 3.13 - Percentagens de remoção/incremento de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto kjeldahl e azoto total no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio IV.	65
Tabela 3.14 - Percentagens de remoção/incremento de CQO total e CQO dissolvida no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio IV.	66

Tabela 3.15 - Comparação das concentrações médias obtidas para os parâmetros físico-químicos determinados no Permeado da unidade piloto, com os VMA definidos pelos SMAS de Oeiras e Amadora na licença de descarga do efluente tratado da ETAR da ETVO-Valorsul. 67

SIMBOLOGIA E NOTAÇÕES

Azoto Amoniacal – **N-NH₄⁺**

Azoto Amoniacal na fracção dissolvida – **N-NH₄⁺ dissolvido**

Azoto Kjeldahl – **N-Kjeldahl**

Azoto Orgânico – **N-Org**

Azoto Total – **N-Tot**

Carência biológica de oxigénio total por um período de cinco dias a 20°C – **CBO₅ total (20)**

Carência biológica de oxigénio total, em cinco dias, a 20°C, com inibidor de nitrificação – **CBO₅ (20) total com inib nitrif**

Carência biológica de oxigénio total, em cinco dias, a 20°C, sem inibidor de nitrificação – **CBO₅ (20) total sem inib nitrif**

Carência química de oxigénio – **CQO**

Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa – **DCTB**

Estação de tratamento de águas residuais – **ETAR**

Estação de tratamento e valorização orgânica – **ETVO**

Nitrato – **NO₃⁻**

Nitrito – **NO₂⁻**

Óxido de azoto – **N₂O**

Óxido nítrico - **NO**

Oxigénio dissolvido – **OD**

Rotações por minuto – **rpm**

Serviços municipalizados de águas e saneamento – **SMAS**

Sólidos Fixos – **SF**

Sólidos Totais – **ST**

Sólidos Voláteis – **SV**

Sólidos Suspensos Fixos – **SSF**

Sólidos Suspensos Totais – **SST**

Sólidos Suspensos Voláteis – **SSV**

Tempo de retenção hidráulico – **TRH**

Valores máximos admissíveis – **VMA**

1. Introdução

1.1. Valorsul – Estação de Tratamento e Valorização Orgânica

1.1.1. Instalações e Processos

A Estação de Tratamento e Valorização Orgânica (ETVO) é uma das unidades operacionais da Valorsul, situada em São Brás, na Amadora. Esta unidade recebe resíduos alimentares resultantes das actividades de restaurantes, cantinas e mercados que aderiram ao programa “+ Valor” lançado pela Valorsul. Este programa visa uma recolha selectiva de matéria orgânica de grandes produtores, para de seguida se proceder à sua valorização, e abrange os municípios da Amadora, Lisboa, Loures e Odivelas.

Aos produtores que aderem ao programa, a Valorsul solicita que se separe a matéria orgânica existente nos resíduos que produzem, e que seja colocada num contentor específico. Assim, o produtor começa a contribuir para o desenvolvimento do projecto.

Como forma de apoio aos produtores seleccionados, o programa fornece contentores e lavagem periódica dos mesmos. As recolhas dos resíduos são efectuadas diariamente, em dias úteis, bem como a entrega de materiais informativos. Existe ainda, para cada área de recolha, um contacto telefónico dedicado, para os produtores aderentes obterem mais informações ou efectuarem solicitações.

Algumas acções de informação são prestadas pela Valorsul aos produtores aderentes ao programa, antes do início da recolha em cada área, por meio de técnicos, devidamente credenciados pela Valorsul e pelo Município, que apresentam o programa, fornecem materiais informativos e procuram obter os elementos indispensáveis ao sucesso das operações de recolha.

A instalação da ETVO, que contou com um investimento de 26,5 milhões de euros, tem capacidade de processamento de 40.000 toneladas/ano de resíduos, passível de ser expandida até às 60.000 toneladas/ano.

A ETVO possui, na sua linha de valorização, uma recepção de resíduos secos e uma recepção para resíduos húmidos. Estas duas fracções seguem em linhas dedicadas recebendo tratamentos diferentes entre si. A linha de húmidos, que recebe essencialmente resíduos de mercados, considerados de melhor qualidade por conterem menos contaminantes e um maior teor de humidade, encaminha os resíduos para um moinho de martelos, onde estes são moídos e daí seguem para o tanque de Hidrólise. Na linha de secos, os resíduos são sujeitos a um tratamento mecânico, onde os resíduos sofrem uma triagem manual, passam por um separador magnético e são encaminhados para o “Pulper”. Os metais retidos no separador magnético são enviados para reciclagem. No “Pulper”, os resíduos secos são humedecidos e homogeneizados com lama recirculada da ETAR existente na ETVO. À saída do “Pulper”, os resíduos passam por um crivo rotativo e a fracção não retida é encaminhada para o tanque de Hidrólise. Este tanque funciona como ponto de junção das duas linhas. A fracção retida pelo crivo rotativo, constituída essencialmente por impurezas, é enviada para incineração.

No final dos dois dias de hidrólise, os resíduos são encaminhados para digestão anaeróbia, onde permanecem 21 dias, a 52°C. Deste processo de digestão anaeróbia resulta o primeiro produto de valorização, o biogás. Este produto é encaminhado para armazenamento no gasómetro, de 2150 m³ de capacidade, sendo posteriormente queimado num moto-gerador para produção de energia eléctrica, que é vendida à rede. A Valorsul dá assim um contributo para o cumprimento das metas europeias de utilização de fontes de energia renovável. Uma característica interessante deste processo de produção de energia eléctrica através do biogás é o aproveitamento dado ao calor produzido pelo moto-gerador, para aquecimento dos digestores anaeróbios.

Os resíduos sujeitos a digestão anaeróbia, são então encaminhados para desidratação numa centrífuga. Deste processo resulta uma fracção sólida que, uma vez misturada com material estruturante, designado por estilha, é encaminhada para compostagem, de onde resulta o segundo produto de valorização, um composto orgânico sem qualquer tipo de aditivos químicos, susceptível de ser utilizado em campos agrícolas, desviando assim este tipo de resíduos orgânicos da sua deposição em aterro. De referir que no final do processo de compostagem, a estilha é susceptível de ser recuperada e reutilizada. Da desidratação resulta ainda uma fracção líquida, designada por Centrifugado, a qual é encaminhada para tratamento na ETAR existente nas instalações da ETVO.

Relativamente ao processo de compostagem, este ocorre em duas fases. Na primeira fase, o material sofre um processo de pré-compostagem em cinco túneis fechados com arejamento forçado, onde permanece durante 15 dias. Posteriormente, o material é encaminhado para a segunda fase, sendo colocado em pilhas, num parque coberto, durante cerca de 10 semanas, com revolvimento semanal. Após este período, o material é afinado a partir de um crivo e de uma mesa densimétrica para remoção de impurezas. Após esta fase de afinação, o material encontra-se em condições de ser comercializado como composto orgânico fertilizante. Desde que são recepcionados até à obtenção do composto final, os resíduos ficam quatro meses no interior da ETVO. De referir ainda que a qualidade final deste composto fertilizante para a agricultura depende, da correcta separação dos resíduos orgânicos depositados nos contentores de recolha pelos produtores. Assim, é fundamental que os produtores respeitem as regras da separação, depositando os resíduos orgânicos nos contentores próprios e nunca outro tipo de resíduos que possam contaminar e afectar a qualidade final do composto.

Com esta linha de valorização orgânica, a ETVO produziu, em 2009, 6 GWh de energia eléctrica, tendo injectado na rede nacional 3 GWh. Por tonelada de resíduos valorizados são produzidos 160 KWh de energia eléctrica e 37 kg de composto orgânico.

O principal subproduto da operação da ETVO, o Centrifugado, contabilizou, em 2010, um caudal médio diário de 150 m³, o qual foi encaminhado para a ETAR das instalações para que aí fosse sujeito a tratamento secundário e terciário, visando a remoção de carbono e azoto, encontrando-se este último presente em concentrações elevadas (Valorsul, 2011).

A **Figura 1.1** representa os processos acima descritos que ocorrem na ETVO.

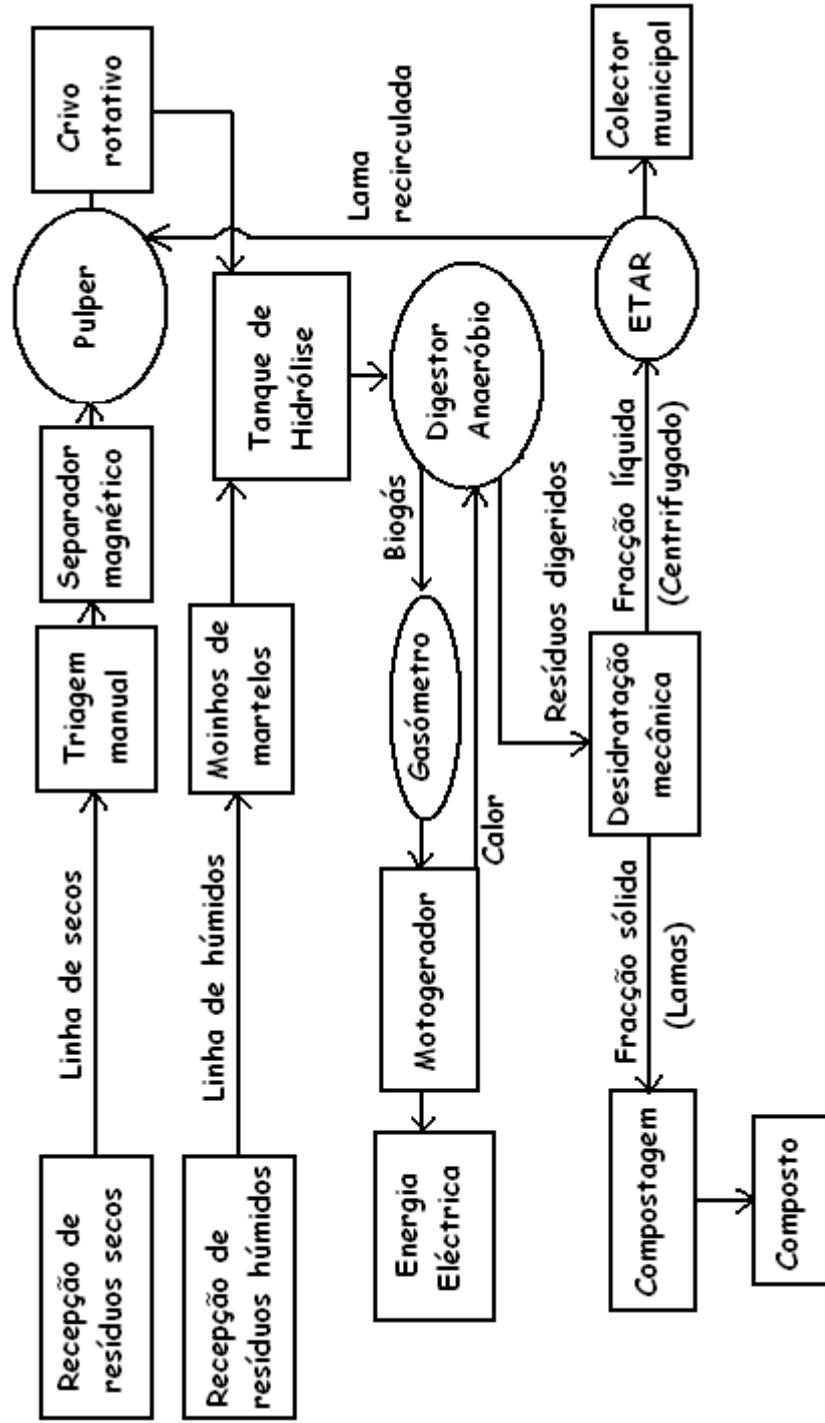


Figura 1.1 - Esquema geral da linha de valorização orgânica da ETVON Valorsul (Valorsul, 2011)

1.1.2. Estação de Tratamento de Águas Residuais da ETVO

A ETAR existente na ETVO tem como objectivo proceder ao tratamento do principal subproduto resultante da actividade desta unidade operacional da Valorsul: a fracção líquida resultante da desidratação dos resíduos digeridos, a qual é designada por Centrifugado.

O Centrifugado, que teve em 2010 um caudal médio de 150 m³/d, é sujeito, na ETAR, a uma linha de tratamento de nitrificação/desnitrificação. Este tipo de tratamento terciário justifica-se, dada a natureza dos resíduos que lhe dão origem e que conferem ao Centrifugado elevados teores de azoto.

Na ETAR, o Centrifugado é encaminhado para um tanque anóxico, com um volume de 800 m³, onde se processa a desnitrificação. O efluente do tanque anóxico, é designado por Desnitrificado. O Desnitrificado é descarregado graviticamente para o tanque aeróbio, com um volume de 1200 m³ para ser sujeito a nitrificação, produzindo assim o Nitrificado. O Nitrificado é, por sua vez, parcialmente recirculado para o tanque anóxico, a um caudal de cerca de nove vezes superior ao caudal de Centrifugado. A restante fracção do Nitrificado é encaminhada para o sistema de filtração por membranas, com um volume de 30 m³. Deste sistema de filtração resultam as lamas biológicas e o filtrado, designado por Permeado, que é descarregado no colector municipal. Uma fracção das lamas biológicas é recirculada para o tanque anóxico e a outra fracção é encaminhada para o "Pulper" existente na linha de resíduos secos, para aí ser homogeneizada com os resíduos secos.

A **Figura 1.2** representa esquematicamente a ETAR da ETVO.

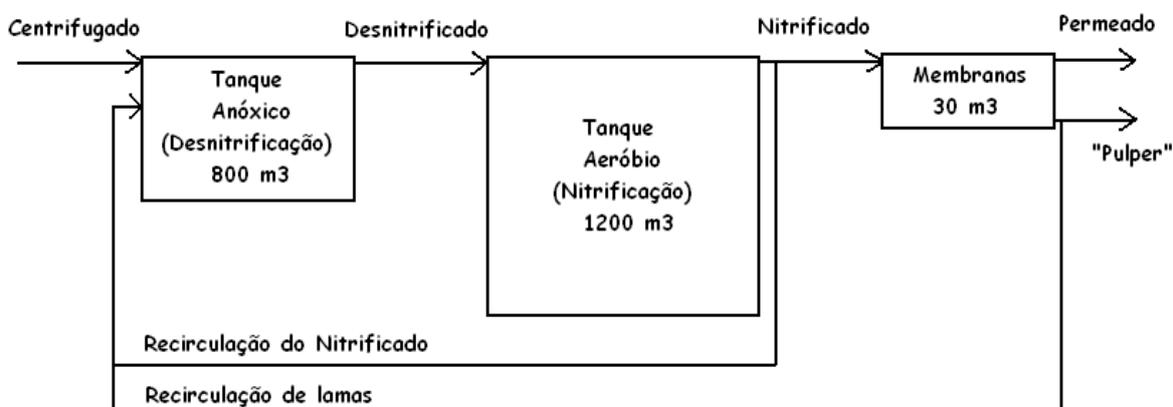


Figura 1.2 - Diagrama do processo de tratamento do Centrifugado instalado na ETAR da ETVO (Valorsul, 2011)

1.1.3. Licença de descarga do Permeado no colector municipal

A ETVO possui uma licença de descarga do Permeado no colector municipal, a qual foi emitida pelos SMAS de Oeiras e Amadora. Esta licença impõe limites a vários parâmetros de controlo do Permeado. Na **Tabela 1.1** são apresentados os parâmetros de controlo e os respectivos limites de emissão.

Tabela 1.1 - Valores Máximos Admissíveis impostos pelos SMAS para os parâmetros de controlo do Permeado produzido na ETAR da ETVO.

Parâmetro químico	Nitritos (mg NO ₂ /L)	Nitratos (mg NO ₃ /L)	Azoto Amoniacal (mg N/L)	Azoto Total (mg N/L)	CQO (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)
VMA	10	80	47	90	1500	1000

1.1.4. Problemática

A ETAR existente na ETVO apresenta problemas ao nível da sua capacidade em cumprir os VMA impostos pelos SMAS no Permeado que é descarregado no colector municipal, em especial no que diz respeito aos compostos azotados.

Na **Tabela 1.2** apresentam-se os valores obtidos no Permeado da ETAR, para os quatro parâmetros de controlo, relativamente ao ano de 2010.

Tabela 1.2 – Valores mínimos, médios e desvios padrão de quatro parâmetros de controlo que devem ser cumpridos na ETAR da ETVO no ano de 2010, no Permeado da ETAR da ETVO (Valorsul, 2011).

Parâmetro químico	Unidades	Valor Máximo Admissível	Valor Mínimo	Valor Médio	Desvio Padrão
Nitritos	mg NO ₂ /L	10	130	471	178
Nitratos	mg NO ₃ /L	80	217	889	385
Azoto Total	mg N/L	90	185	359	81

O Permeado apresenta desvios consideráveis ao nível dos VMA estabelecidos pelos SMAS para as concentrações de nitritos, nitratos e azoto total.

A ETVO tem demonstrado uma elevada preocupação no que concerne aos parâmetros acima apresentados, uma vez que a redução destes compostos pode contribuir ainda para uma maior remoção de CQO.

Segundo um estudo efectuado pela empresa SISAQUA, atendendo ao facto da maior parte do caudal afluente à ETAR corresponder ao centrifugado da desidratação de lamas realizada após a digestão anaeróbia, é expectável que a CQO existente seja de difícil biodegradação. Este facto pode originar descargas de CQO acima do valor limite previsto e certamente irá condicionar a eficiência do processo de desnitrificação.

Significa isto que o Centrifugado afluente à ETAR da ETVO poderá não possuir carbono facilmente oxidável em quantidade suficiente para que o processo de desnitrificação decorra com a devida eficácia, e esse facto poderá traduzir-se nas elevadas concentrações de nitratos presentes no Permeado que é descarregado no colector municipal.

1.2. Remoção Biológica de Azoto numa água residual

A remoção biológica de nutrientes, nomeadamente azoto, de uma água residual, é um processo cada vez mais implementado nas ETARs. Este tipo de tratamento impõe-se pois: um tratamento que abranja apenas a remoção de carbono resolve apenas uma parte do problema; a legislação em vigor exige este tipo de tratamento às águas residuais; a tecnologia para efectuar este tipo de tratamento encontra-se disponível (Mano, 2009). Previnem-se assim possíveis danos que a descarga de águas residuais, sem este tipo de tratamento, provoca nos ecossistemas receptores, entre eles, fenómenos de eutrofização de elevado impacte na qualidade da água.

Para que a remoção biológica de azoto ocorra são necessários dois processos biológicos, a nitrificação e a desnitrificação da água residual a tratar.

1.2.1. Nitrificação Biológica

A nitrificação biológica de uma água residual consiste num processo de dois passos. No primeiro passo, o azoto amoniacal ($N-NH_4$) é oxidado a nitrito ($N-NO_2$) e, no segundo passo, o nitrito é oxidado a nitrato ($N-NO_3$). A abordagem mais comum para a nitrificação biológica engloba ainda uma remoção de CQO. Para que este processo tenha lugar, é necessário providenciar as condições apropriadas. Assim, as condições englobam a necessidade de um tanque de arejamento, um decantador e um sistema de recirculação de lamas a partir do decantador para o tanque de arejamento. A **Figura 1.3** pretende representar um processo de nitrificação biológica.

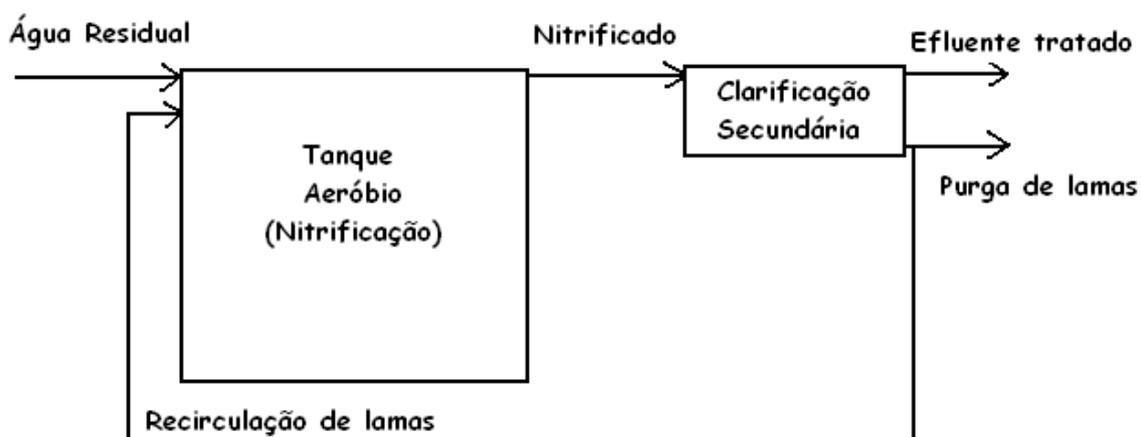
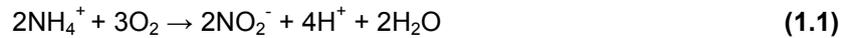


Figura 1.3 - Representação esquemática de um processo de nitrificação biológica (Metcalf & Eddy, 2004).

As bactérias responsáveis pelo processo de nitrificação são seres estritamente aeróbios e autotróficos que obtêm a energia necessária ao crescimento bacteriano através da oxidação dos compostos de azoto e utilizando carbono inorgânico para a síntese de novas células. Contudo, são diferentes os grupos de bactérias responsáveis pelos dois processos envolvidos na nitrificação. De acordo com estudos desenvolvidos por Winogradsky (1981), as bactérias envolvidas na conversão de azoto amoniacal a nitritos são do género *Nitrosomonas*, e as bactérias envolvidas na conversão de nitritos a nitratos são do género *Nitrobacter*. Ainda assim, vários géneros de bactérias têm sido

identificados desde então como capazes de realizar estes processos de nitrificação de uma água residual (Metcalf & Eddy, 2004).

Do ponto de vista químico, o processo que ocorre na oxidação do azoto amoniacal a nitrito encontra-se descrito na **equação (1.1)**:



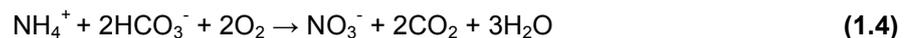
E o que ocorre na oxidação do nitrito a nitrato encontra-se descrito na **equação (1.2)**:



A reacção completa de oxidação do azoto amoniacal a nitrato é, portanto, a que se apresenta na **equação (1.3)**:



Com base na **equação (1.3)** é possível concluir que, por cada grama de azoto amoniacal oxidado a nitrato, são consumidos 4,57 gramas de oxigénio. A **equação (1.3)** pode ser reescrita de forma a determinar o consumo de alcalinidade que ocorre na reacção de oxidação, tal como se apresenta na **equação (1.4)**:



A **equação (1.4)** permite concluir que, por cada grama de azoto amoniacal oxidado a nitrato, são consumidos 7,14 gramas de alcalinidade, expressa em CaCO_3 .

Uma outra análise estequiométrica é possível de ser efectuada. Recorrendo às meias reacções para sistemas biológicos (Metcalf & Eddy 2004) é possível obter a **equação (1.5)** que, com um $f_s=0.05$, indicador da fracção de substrato utilizado na síntese celular e expresso em moles de electrões de substrato consumido para síntese celular por moles de electrões de substrato consumido, representa, de um ponto de vista mais realista, o que ocorre no processo de nitrificação,



Da equação acima resulta que, por cada grama de azoto amoniacal oxidado a nitrato, são consumidos 4,25 gramas de oxigénio e 7,07 gramas de alcalinidade, expressa em CaCO_3 . São ainda formadas 0,16 gramas de novas células que utilizam 0,08 gramas de carbono inorgânico na sua síntese. As diferenças obtidas para o consumo de oxigénio e alcalinidade entre as equações justificam-se pelo facto de as equações anteriores à **equação (1.5)** não terem em conta uma parte do azoto amoniacal que é desviado para a síntese celular e para conversão em azoto orgânico, tornando-as equações que fornecem resultados conservativos, mas práticos para as estimativas de dimensionamento. Ainda as **equações (1.3)** e **(1.4)** utilizam um f_s diferente do adoptado para a **equação (1.5)**. Werzernak e Gannon (1967), nos estudos que desenvolveram, foram capazes de aferir que o consumo total de oxigénio no processo de nitrificação é de 4,33 gramas, sendo que 3,22 gramas são consumidos na oxidação do azoto amoniacal a nitritos e 1,11 gramas são utilizados para a oxidação de nitritos a nitratos (Metcalf & Eddy, 2004; USEPA, 2010).

As reacções de oxidação do azoto amoniacal a nitratos são sequenciais. Se o sistema estiver a

operar sob condições estáveis, a taxa máxima de crescimento dos organismos que oxidam o nitrito a nitrato será significativamente superior à dos organismos que oxidam o azoto amoniacal a nitrito, e assim praticamente não se acumula nitrito no processo. Contudo, sistemas sujeitos a variações nas condições de operação podem acumular nitritos no efluente final, pois essa variabilidade nas condições de operação pode fazer com que a taxa de crescimento da população de *Nitrobacter* não acompanhe a taxa de crescimento das *Nitrosomonas*. Esta situação provoca uma exigência superior de cloro a aplicar na etapa de desinfecção do efluente final (WEF *et al.*, 2005).

Na nitrificação biológica temos, portanto, o azoto amoniacal e os nitritos como dadores de electrões, o oxigénio como receptor de electrões e como produtos finais os nitritos e os nitratos. (WEF *et al.*, 2005).

Existem vários factores limitantes da nitrificação biológica. Uma instalação que pretenda obter uma água residual nitrificada deverá assegurar os seguintes factores:

- Uma idade de lamas correcta que evite a perda de microrganismos autotróficos do sistema. A título de exemplo, uma idade de lamas de pelo menos dez dias é considerada o valor de referência para águas residuais urbanas, sem factores de inibição presentes e a temperaturas na ordem dos 15°C (USEPA, 1993);
- Alcalinidade suficiente na água residual a tratar, pois, caso não a tenha, os valores de pH poderão descer para valores que inibem o processo, sendo que o pH deverá situar-se entre 7,2 e 9,0, isto é, ligeiramente alcalino (Mano, 2009);
- Ausência de factores de toxicidade. As bactérias nitrificantes têm provado ser bons indicadores da presença de compostos orgânicos tóxicos a baixas concentrações e a sua actividade é altamente influenciada pela presença destes tóxicos. A lista de factores de toxicidade é extensa e, devido a esse facto, a detecção do factor responsável por episódios de toxicidade nem sempre é fácil e exige um vasto trabalho de amostragem. Entre os compostos tóxicos incluem-se aminas, proteínas, compostos fenólicos, alcóois, cianetos, éteres e benzeno. Os metais também são um factor de toxicidade para as bactérias nitrificantes. Inibições completas da oxidação do azoto amoniacal na presença de concentrações de 0,25 mg/L de Níquel, 0,25 mg/L de Crómio e 0,1 mg/L de Cobre têm sido identificadas (Metcalf & Eddy, 2004; USEPA, 2010);
- A salinidade não deverá ultrapassar os 13,7 g NaCl/L pois, até essa concentração, as bactérias nitrificantes conseguem manter a sua actividade em pleno (USEPA, 2010);
- Variações de temperatura mínimas. Os organismos autotróficos são mais sensíveis a variações de temperatura comparativamente aos microrganismos desnitrificantes (Mano, 2009);

Vários autores efectuaram ensaios de nitrificação sobre águas residuais domésticas e industriais, alguns desses estudos englobaram efluentes com substâncias inibidoras do processo de nitrificação.

- Um processo de nitrificação a baixas temperaturas foi ensaiado por Ducey *et al.* (2009) para efectuar uma caracterização da comunidade microbiana existente. As temperaturas ensaiadas variaram entre os 5°C e os 20°C. Os resultados demonstraram que foram atingidas elevadas taxas de nitrificação em toda a gama de temperaturas. A caracterização da comunidade microbiana revelou que a maioria dos organismos pertenciam ao géneros *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*;
- Bassin *et al.* (2010) estudaram a eficiência da nitrificação de dois efluentes salinos. Um efluente de uma indústria química contendo 8000 mg Cl⁻/L e um efluente doméstico cuja salinidade foi gradualmente elevada até aos 8000 mg Cl⁻/L. Ambos os efluentes foram sujeitos a um tratamento por lamas activadas para então alimentarem reactores de biofilme onde ocorreu a nitrificação. A nitrificação do efluente industrial foi fortemente inibida devido à presença residual de substâncias inibidoras. Este efluente industrial foi então sujeito a ozonização e adsorção por carvão activado. Com estes pré-tratamentos, a nitrificação do efluente industrial revelou-se eficaz. O efluente doméstico apresentou elevadas taxas de nitrificação para todas as salinidades testadas, até ao máximo de 8000 mg Cl⁻/L.

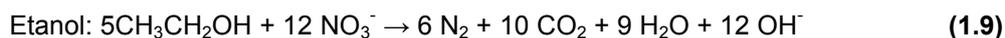
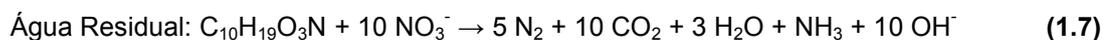
1.2.2.Desnitrificação Biológica

A remoção de nitratos de uma água residual pode ser efectuada de duas formas por via biológica. São elas a redução assimilativa e a redução desassimilativa de nitratos. A redução assimilativa de nitratos consiste na redução de nitrato a azoto amoniacal, a ser usado em síntese celular, e só ocorre quando não existe azoto amoniacal disponível. Por outro lado, a redução desassimilativa, também designada por desnitrificação, está ligada à cadeia respiratória de transporte de electrões. Neste caso, os nitratos e os nitritos são utilizados como receptores finais de electrões resultantes da oxidação de dadores orgânicos e inorgânicos. A maioria das bactérias heterotróficas responsáveis pela desnitrificação biológica são aeróbias facultativas. Estas bactérias encontram-se vulgarmente em processos de tratamento biológico típicos, ainda que não visem a remoção de azoto. Significa isto que estas bactérias possuem a capacidade de utilizar não só o oxigénio, como receptor final de electrões para a oxidação dos substratos orgânicos, mas também os nitritos e os nitratos. Quando o oxigénio se encontra presente, estas bactérias utilizam-no como receptor final de electrões, mas quando o mesmo se encontra em baixas concentrações ou mesmo ausente, são induzidas enzimas específicas que levam à utilização dos nitritos e nitratos como receptores finais de electrões. A redução de nitratos envolve uma série de produtos intermédios, sendo eles, nitritos, óxido nítrico (NO) e óxido de azoto (N₂O) até chegar ao azoto molecular (N₂). Cada passo utiliza uma enzima redutora específica na cadeia respiratória de transporte de electrões. (WEF *et al.*, 2005; USEPA, 2010).

Do ponto de vista químico, a redução de nitratos envolve os passos apresentados na **equação (1.6)**:



Os electrões doados para a redução de nitratos e nitritos podem provir de três fontes principais, sendo elas: o CQO presente na água residual a tratar, o CQO que resulta de fenómenos de metabolismo endógeno que podem ocorrer nas lamas, ou o CQO de uma fonte externa, como sejam o metanol, o etanol ou o acetato. As reacções para cada um dos possíveis dadores são apresentadas nas **equações (1.7) a (1.10)**,



Das equações acima apresentadas é possível concluir que, em todas elas, um equivalente de alcalinidade é produzido por cada três equivalentes de nitratos reduzidos, o que equivale a 3,57 gramas de alcalinidade, expressa em $CaCO_3$, produzidos, por cada grama de nitratos reduzidos, recuperando cerca de metade da alcalinidade destruída na etapa de nitrificação. Cada grama de nitratos reduzidos equivale a 2,86 gramas de oxigénio e cada grama de nitritos reduzidos equivale a 1,71 gramas de oxigénio. Este equivalente de oxigénio é um factor de dimensionamento útil aquando do cálculo das necessidades totais de oxigénio para um sistema biológico de nitrificação/desnitrificação (Metcalf & Eddy, 2004; USEPA, 2010).

Na desnitrificação biológica temos portanto como dador de electrões os compostos orgânicos, como receptor de electrões os nitratos e nitritos, e os principais produtos da desnitrificação são o azoto molecular (N_2), alcalinidade (HCO_3^-) e água (H_2O) (WEF *et al.*, 2005).

Para que esta etapa de desnitrificação possa ocorrer sem limitações de carbono facilmente oxidável, regra geral é estimado um consumo de 4 gramas de CBO_5 por cada grama de nitratos reduzidos. Ainda assim, o valor exacto deste consumo está inteiramente dependente das condições de operação do sistema e do tipo de dador de electrões utilizado (Metcalf & Eddy, 2004; USEPA 2010).

Tal como na nitrificação, a eficiência da desnitrificação, ou redução desassimilativa, pode ser influenciada por várias causas. No caso da ETAR da ETVO, foi apontado, pela empresa SISAQUA, uma deficiência no que respeita à disponibilidade de CBO_5 na água residual a tratar (Centrifugado) para que a desnitrificação possa ocorrer a uma escala significativa para a remoção de nitratos da mesma. Apesar de se privilegiar a utilização de carbono presente na própria água residual ou do carbono disponível pelo metabolismo endógeno (Mano, 2009), é por vezes necessário recorrer-se a uma fonte de carbono externa para que o processo possa ocorrer. Vários têm sido os estudos desenvolvidos onde foram testadas várias fontes de carbono:

- Timmermans *et al.* (1983) utilizaram o metanol como fonte de carbono num processo de desnitrificação biológica. Os resultados do ensaio demonstraram que a redução dos nitritos ocorreu a uma taxa duas vezes superior à taxa de redução de nitratos. A desnitrificação ocorreu a uma taxa 25% superior à obtida sem a utilização de fontes de carbono externas, ainda assim o rácio metanol/nitrato indicou uma adição de

metanol insuficiente;

- Loniewska *et al.*(1985) levaram a cabo um estudo da utilização de glicerol como fonte de carbono na desnitrificação. Os resultados demonstraram uma aptidão do glicerol, enquanto dador de electrões, para este processo, sendo que pode ser doseado em quantidades inferiores às utilizadas para o metanol para obter a mesma eficiência de remoção de nitratos;
- Isaacs *et al.*(1994) levaram a cabo ensaios utilizando acetato como fonte de carbono, que aumentou significativamente a qualidade do efluente tratado. Foi identificada uma relação directamente proporcional entre as taxas de desnitrificação e a taxa de adição de acetato;
- O uso de etanol e ácido acético como fontes de carbono, foi testado por Constantin *et al.* (1997) para um estudo comparativo destas fontes a um processo de desnitrificação de uma água residual industrial. A desnitrificação foi considerada completa para ambas as fontes de carbono, sendo que o ácido acético obteve uma taxa de desnitrificação específica mais elevada e o etanol obteve um crescimento de microrganismos mais acelerado. Estas diferenças justificam-se pelo facto de o etanol ter de ser convertido primeiro a acetato e o acetato ser directamente assimilado como fonte de carbono para o processo;
- Também Foglar *et al.*(2003) testaram a influência do metanol, enquanto fonte de carbono para a etapa de desnitrificação. Foi utilizada uma água residual sintética com teores de nitratos na ordem dos 200 mg N-NO₃/L, em ensaios “batch” e ensaios em fluxo contínuo. Os resultados demonstraram ter sido possível atingir uma desnitrificação completa em todos os ensaios;
- Melaço hidrolizado submetido a uma acidificação prévia ao processo de hidrólise a que foi sujeito para aumentar a sua biodegradabilidade, foi a fonte externa de carbono utilizada por Quan *et al.* (2005) num ensaio de desnitrificação levado a cabo. Foi utilizada uma água residual sintética num reactor “batch” sequencial. Os resultados do ensaio apontam para uma desnitrificação mais eficaz quando comparada com os resultados obtidos com metanol e assim o melaço hidrolisado demonstrou ser uma fonte de carbono eficaz para a desnitrificação biológica;
- Bodík *et al.* (2009) testaram como fonte de carbono orgânica, para a remoção de nitratos num processo de desnitrificação de uma ETAR, um produto residual de biodiesel designado glicerina da fase de separação gravítica. A investigação teve início em laboratório, utilizando o resíduo como fonte externa de carbono. Após a obtenção de resultados favoráveis na utilização deste resíduo em laboratório, o mesmo foi aplicado na ETAR. A eficiência de remoção de nitratos na ETAR subiu significativamente com a aplicação deste resíduo do biodiesel;
- Lamas activadas desintegradas foram a fonte de carbono em teste para a remoção

de nutrientes de uma água residual, nos ensaios desenvolvidos por Kampas *et al.* (2009). Nos ensaios de remoção de nitratos, as eficiências de remoção por recurso às lamas activadas desintegradas foram comparadas com os mesmos resultados obtidos para a utilização de acetato. A utilização de lamas activadas desintegradas obtiveram taxas de desnitrificação de $14,9 \text{ mg N-NO}_3 \text{ g}^{-1} \text{ VSS h}^{-1}$, um valor bastante superior quando comparado com a taxa de desnitrificação do acetato de apenas $7 \text{ mg N-NO}_3 \text{ g}^{-1} \text{ VSS h}^{-1}$. Para esta aplicação, os autores recomendam um tempo de desintegração das lamas de dois a cinco minutos;

- Um exemplo do aproveitamento do carbono disponível pelo metabolismo endógeno foi o trabalho desenvolvido por Biradar *et al.* (2010), onde a CQO dissolvida, libertada pela disrupção física de lamas activadas em excesso, foi testada como possível fonte de carbono para a desnitrificação biológica, em comparação com o acetato de sódio. As conclusões indicaram que a CQO dissolvida libertada pelo metabolismo endógeno pode ser eficazmente utilizada em alternativa ao acetato de sódio para a desnitrificação biológica;
- A fracção líquida resultante da oxidação de lamas activadas, considerada como um subproduto, foi comparada com acetato, metanol, formato e etanol por Strong *et al.* (2011). Reactores “batch” sequenciais foram utilizados para adaptar a biomassa utilizada nos ensaios. Os resultados demonstraram que o acetato e a fracção líquida resultante da oxidação das lamas activadas foram mais eficientemente utilizados por todos os tipos de biomassa, ao contrário do metanol e formato. No panorama global, os ensaios levados a cabo revelaram que a fracção líquida testada pode atingir elevadas remoções de nitratos, facto justificado pela presença de vários substratos orgânicos nesse subproduto.

A presença de oxigénio dissolvido também influencia a desnitrificação, pois pode inibir a enzima redutora de nitratos e assim todo o processo (Metcalf & Eddy, 2004). À escala laboratorial, a penetração de oxigénio dissolvido provou ter o mesmo efeito de inibição (Jobbágy *et al.*, 2000).

1.2.3. Configurações básicas de sistemas de nitrificação/desnitrificação

Existem duas configurações básicas possíveis para uma instalação que pretenda recorrer à remoção biológica de azoto da água residual a tratar. Na **Figura 1.4** é apresentado esquematicamente a configuração para uma instalação cuja água residual a tratar possua carbono facilmente oxidável em quantidade suficiente para a desnitrificação, designado por desnitrificação pré-anóxica. A **Figura 1.5** apresenta a configuração mais vulgar para instalações que necessitam de recorrer a fontes externas de carbono para a desnitrificação, designada por desnitrificação pós-anóxica.

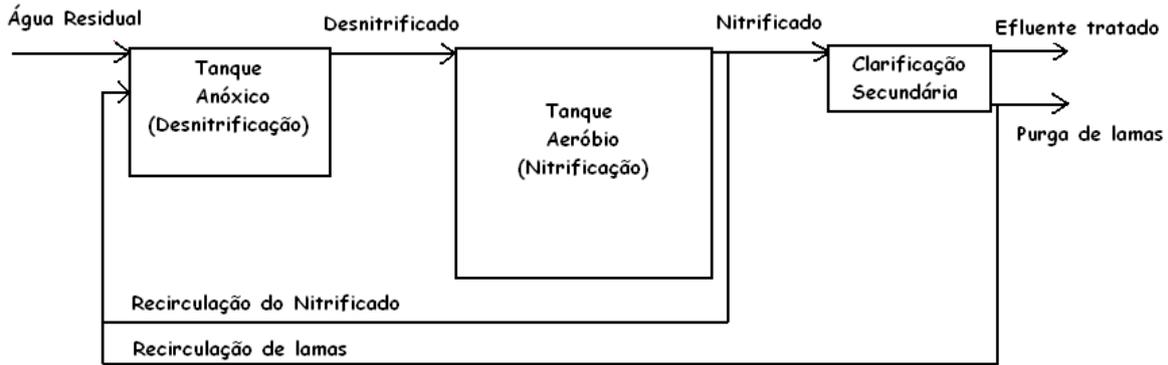


Figura 1.4 - Processo de desnitrificação pré-anóxica (Metcalf & Eddy, 2004).

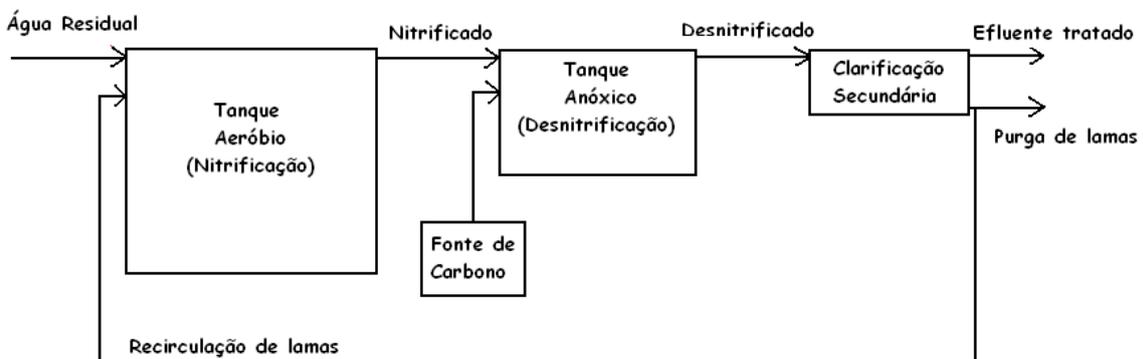


Figura 1.5 - Processo de desnitrificação pós-anóxica (Metcalf & Eddy, 2004).

Para que ocorra uma remoção biológica de azoto de uma água residual é assim necessário que as instalações possuam uma sequência de tratamento que englobe um reactor anóxico, um reactor aeróbio com recirculação do efluente nitrificado, disponibilidade de substrato no reactor anóxico, um pH ligeiramente alcalino e oxigénio dissolvido na zona aeróbia para que a nitrificação ocorra (Mano, 2009).

Existiram contudo sugestões de sistemas combinados de nitrificação/desnitrificação que conduziram aos dois processos básicos apresentados anteriormente. Uma das sugestões originais para a remoção de azoto, o processo de Wuhmann, tinha uma configuração idêntica à apresentada na **Figura 1.5**, mas sem fonte de carbono externa, o que lhe conferia uma grande limitação ao nível das taxas de desnitrificação atingidas nesta configuração. Surgiram, entretanto, dois melhoramentos ao processo, a adição da fonte de carbono externa ao tanque anóxico e a implementação de um tanque aeróbio de dimensões reduzidas, entre o tanque anóxico e a etapa de clarificação secundária, para que o azoto gasoso escapasse para a atmosfera e a matéria orgânica presente fosse oxidada. O processo de Ludzack – Ettinger foi outra sugestão de configuração idêntica à apresentada na **Figura 1.4**, mas sem a recirculação de nitrificado ao tanque anóxico. A ausência dessa recirculação limitava a eficiência de remoção de azoto total, que ficava dependente da quantidade nitratos recirculada

conjuntamente com as lamas biológicas. Barnard sugeriu então uma modificação ao processo, incorporando a recirculação do nitrificado, designado o mesmo por processo de Ludzack – Ettinger modificado, idêntico ao da **Figura 1.4**. O processo de quatro etapas de Bardenpho surgiu para combinar os processos de Wuhrmann e Ludzack – Ettinger modificado num só. A **Figura 1.6** apresenta esquematicamente o referido processo que pretende obter elevados níveis de remoção de azoto (WEF *et al.*, 2005)

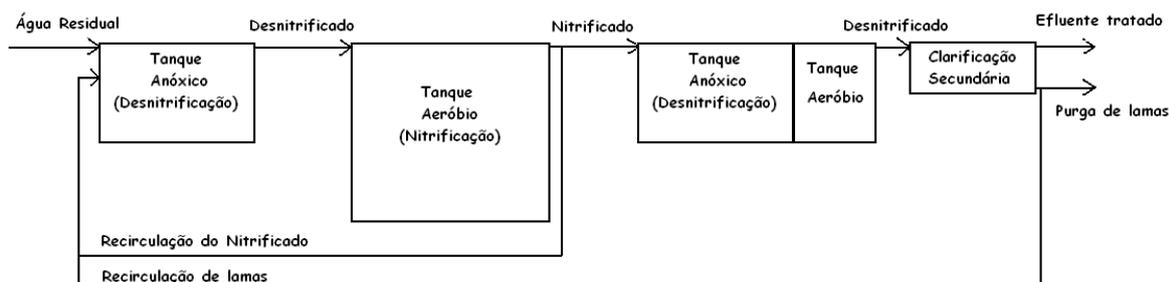


Figura 1.6 – Processo de Bardenpho (Quatro – Etapas) (WEF *et al.*, 2005).

1.3. Objectivos da presente dissertação

O trabalho desenvolvido na presente dissertação teve como principal objectivo aumentar a eficiência da desnitrificação por adição de uma fonte externa de carbono, com vista à redução dos teores das diferentes fracções oxidadas de azoto no efluente final e sem comprometer os limites de descarga definidos para os demais parâmetros químicos. Para o sucesso deste objectivo, foi implementada no laboratório de ensaios biológicos do DCTB/FCT/UNL uma unidade piloto que simulou, à escala laboratorial, a ETAR da ETVO, sobre a qual se realizaram todos os ensaios deste trabalho.

No trabalho elaborado e para se atingir o objectivo principal acima indicado recorreu-se a uma fonte de carbono aplicada no tanque anóxico da unidade piloto, para então se verificar se o Permeado respeitaria ou ficaria mais perto de respeitar os VMA impostos pelos SMAS de Oeiras e Amadora.

A fonte de carbono a utilizar foi de origem interna à ETVO e designa-se por Hidrolisado. Este Hidrolisado provém do efluente do tanque de hidrólise existente na linha de valorização orgânica da ETVO.

Outro objectivo a atingir foi uma optimização do doseamento da fonte de carbono de forma a atingir uma aplicação mínima dessa fonte, tentando não comprometer as condições necessárias à etapa de desnitrificação. Esta optimização justifica-se pelo facto de a fonte de carbono possuir um teor de azoto total superior ao do Centrifugado, o que poderia influenciar negativamente o balanço de azoto no sistema.

Pretendeu-se ainda verificar se um aumento no caudal de purga de lama, relativamente ao praticado na ETAR da ETVO, traria benefícios no que respeita ao balanço de azoto em circulação no sistema. Este objectivo justifica-se com a suspeita de que uma fracção das lamas biológicas poderia estar sujeita a metabolismo endógeno, libertando azoto novamente para o sistema.

2. Material e Métodos

2.1. Estação Piloto

2.1.1. Instalações e Operação

No laboratório de ensaios biológicos do DCTB-FCT/UNL foi instalada uma unidade piloto que pretendeu reproduzir, do ponto de vista operacional, a ETAR da ETVO. A unidade piloto foi sujeita a um total de cinco ensaios, descritos mais adiante na subsecção 2.4.

Entre os dias 2-Abril-2011 e 20-Junho-2011, foram efectuadas diversas campanhas de colheita de amostras pontuais de Hidrolisado (fonte de carbono) e Centrifugado (água residual afluyente) na ETVO-Valorsul, de modo a fazer funcionar a unidade piloto. Esta unidade piloto foi adaptada de um trabalho realizado anteriormente na mesma (Neto, 2011). Nesse trabalho, a unidade piloto era constituída por dois passos de nitrificação/desnitrificação e uma unidade de filtração por membrana de papel. Na presente dissertação, a unidade piloto passou a ser constituída por apenas um passo de nitrificação/desnitrificação e a unidade de filtração por membrana de papel, a qual, num dos ensaios da presente dissertação, foi alterada para uma membrana de cordão.

Em todas as campanhas realizadas na ETAR da ETVO, as amostras foram sempre colhidas de acordo com a metodologia de amostragem pontual e foram conservadas a 4°C numa câmara frigorífica e num banho termostaticado (**Figura 2.1**), até à sua caracterização físico-química ou durante a sua utilização na unidade piloto, respectivamente.

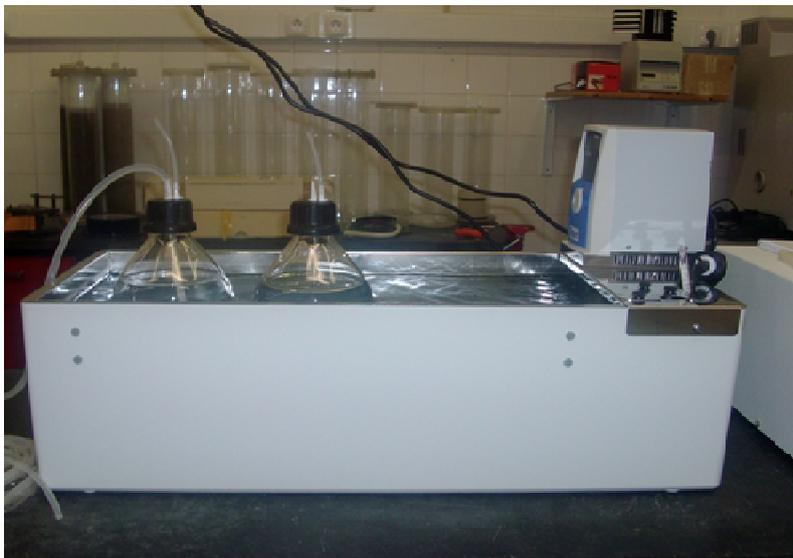


Figura 2.1 - Banho de água termostaticado a 4°C, contendo os recipientes de Centrifugado e Hidrolisado crivado e diluído.

A unidade piloto era constituída por um reactor de desnitrificação e um reactor de nitrificação, dispostos do seguinte modo: reactor anóxico (**Figura 2.2**) – reactor aeróbio (**Figura 2.3**). O efluente do reactor anóxico, designado por Desnitrificado, era descarregado no reactor aeróbio e o efluente do reactor aeróbio, designado por Nitrificado, era parcialmente recirculado para o reactor anóxico e o restante caudal era descarregado num sistema de filtração constituído por uma membrana de papel

cuja porosidade era de 10 μm (Ensaio 0 e I), e que posteriormente foi alterada para uma membrana de cordão, com 5 μm de porosidade (Ensaio II a IV) (**Figura 2.4**).

A unidade piloto foi operada em fluxo contínuo, sendo a passagem da água residual entre os reactores anóxico e aeróbio, efectuada por escoamento gravítico. Entre o reactor aeróbio e o sistema de filtração, a passagem da água residual foi realizada por recurso a uma bomba peristáltica da marca Watson Marlow, modelo 313 S (**Figura 2.5**), que aspirava a água residual a partir da superfície do reactor aeróbio e a descarregava no sistema de filtração. Os fluxos de recirculação foram realizados por recurso a bombas peristálticas da marca Gilson, modelo Minipulse 3 (**Figura 2.6**), para a recirculação do Nitrificado, e da marca Watson-Marlow Limited, modelo MHRE 22 (**Figura 2.7**), para a recirculação das Lamas.



Figura 2.2 - Reactor anóxico.



Figura 2.3 - Reactor aeróbio.

De modo a simular a temperatura à qual o processo de desnitrificação/nitrificação ocorre na ETAR da ETVO, o reactor anóxico foi aquecido permanentemente a 33°C, por recurso a uma cinta eléctrica de aquecimento com controlo de temperatura (**Figura 2.2**). Uma vez que o Centrifugado e o Hidrolisado se encontravam armazenados no banho termostaticado a 4°C, de modo a evitar-se um impacte térmico no reactor anóxico, a água residual e a fonte de carbono passavam por permutadores de calor, em cobre, que se encontravam imersos num banho de água, da marca Julabo, modelo SW-20C, que se encontrava a 33°C (**Figura 2.8**).



Figura 2.4 - Sistema de filtração por membranas.



Figura 2.5 – Bomba de retirada do Nitrificado, marca Watson Marlow, modelo 313 S.



Figura 2.6 – Bomba de recirculação do Nitrificado, marca Gilson, modelo Minipulse 3



Figura 2.7 – Bomba de recirculação das Lamas, marca Watson Marlow, modelo MHRE 22.

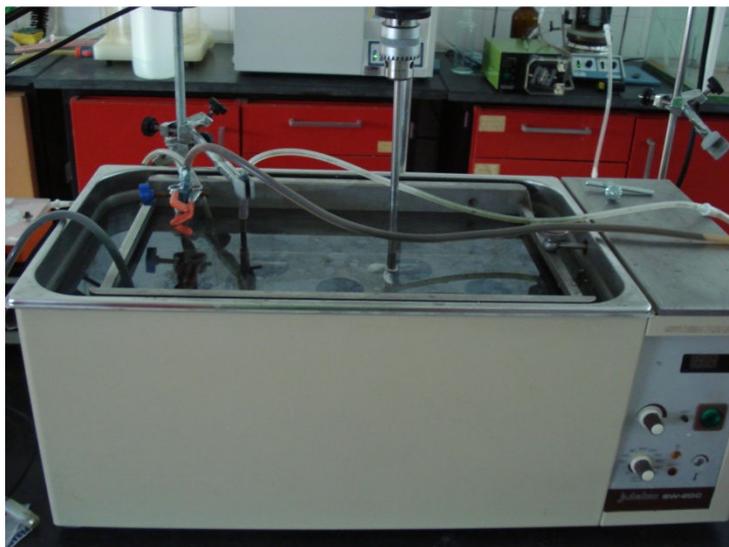


Figura 2.8 - Banho de água termostaticado a 33°C, contendo os permutadores de pré-aquecimento do Centrifugado e do Hidrolisado.

No ensaio 0, a unidade piloto foi operada de modo a simular os caudais e os tempos de retenção praticados na ETAR da ETVO, no ano de 2010. As bombas peristálticas, existentes na unidade piloto, foram calibradas, de modo a debitarem os caudais necessários à simulação dos caudais reais da ETAR da ETVO, em função dos volumes dos reactores. Essa calibração foi efectuada com as águas residuais, de modo a evitar-se efeitos de variação do caudal devidos a diferenças de densidade das águas residuais que passavam em cada bomba peristáltica.

De notar que, após o ensaio 0, a adição da fonte de carbono nos ensaios I a IV provocou uma alteração dos tempos de retenção da unidade piloto, devido ao elevado caudal da fonte de carbono que foi aplicado na unidade piloto.

O Centrifugado, pré-aquecido no banho de água a 33°C, era bombado para o reactor anóxico, por recurso a uma bomba peristáltica da marca Edison NJ U.S.A., modelo FP1000 (**Figura 2.10**), com um caudal diário de 150 ml/d.

A fonte de Carbono (Hidrolisado crivado a 150 µm e diluído), pré-aquecida no banho de água a 33°C, era bombada para o interior do reactor anóxico, através de uma bomba peristáltica da marca LKB Bromma, modelo Varioperpex® Pump 2120 (**Figura 2.9**), a um caudal de 176 ml/d. A utilização deste caudal será justificada mais adiante, na subsecção 2.3.



Figura 2.9 – Bomba de adição de Hidrolisado, marca LKB Bromma, modelo Varioperpex® Pump 2120.

O reactor anóxico (**Figura 2.2**) era constituído por um vaso de polietileno, de secção circular, com um volume útil de 800 ml e um Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) de 0,56 dias, no ensaio 0, e de 0,50 dias, nos ensaios I a IV, possuindo um sistema de agitação para manter condições de mistura completa no seu interior. O sistema de agitação era constituído por um agitador magnético, colocado na base do reactor anóxico, e por uma barra magnética de 10 cm, colocada no interior do reactor. A agitação foi mantida permanentemente ligada ao longo de todo o trabalho, de modo a promover a agitação do líquido contido no interior do reactor, mas evitando a formação de vórtice que promovesse a dissolução de oxigénio no líquido. O reactor era também constituído por uma tampa hermética que evitava a entrada de ar para o seu interior, com três entradas circulares devidamente

seladas: uma para o Centrifugado e para o Hidrolisado, uma para o efluente Nitrificado recirculado do reactor aeróbio, e uma para as Lamas recirculadas a partir do sistema de membranas.

A cinta eléctrica, que aquecia o reactor anóxico, dispunha de um sistema de controlo de temperatura (**Figura 2.10**) que se encontrava ligado a uma sonda de temperatura, a qual, por sua vez, estava imersa no líquido contido no interior do reactor anóxico, através da tampa do mesmo. Este reactor era o único em que a temperatura era regulada e mantida a 33°C. Os restantes foram mantidos à temperatura que resultava da temperatura do laboratório (23±2°C) e das águas residuais que circulavam na unidade piloto.



Figura 2.10 – Bomba de adição do Centrifugado e sistema de controlo da temperatura do reactor anóxico, marca Edison NJ, modelos FP1000 e TC1000, respectivamente.

A saída do reactor anóxico ocorria através da parede lateral, por um tubo em L invertido, que evitava a entrada de ar no interior do líquido existente no seu interior.

Ao reactor anóxico afluía o Centrifugado, o Hidrolisado, o Nitrificado recirculado a partir do reactor aeróbio e as Lamas recirculadas a partir do sistema de filtração por membrana, em proporções de 9,32%, 10,93%, 52,79% e 26,96%, respectivamente, do caudal total afluente a esse reactor.

O Nitrificado foi recirculado a um caudal de 850 ml/d e as Lamas a um caudal de 434 ml/d.

O reactor aeróbio (**Figura 2.3**) era constituído por um vaso de vidro, de secção circular, com um volume útil de 1,2 litros, e por um sistema de agitação, constituído por um veio com dois sistemas de hélices que se encontravam colocados no interior do vaso, a 1/3 e 2/3 da altura da coluna da água residual. O veio de movimentação das pás era accionado e controlado por um sistema motor-relé, com comando digital, situado na parte superior do sistema de apoio do vaso de vidro. Todo este reactor era da marca New Brunswick Scientific, modelo Bioflo 1000.

O arejamento da água residual foi realizado pela injeção de ar comprimido, a um caudal médio de 3,0 L/h, em água a 20°C. Este caudal foi estabelecido com o objectivo de se manter condições aeróbias, isto é, manter um teor de oxigénio dissolvido mínimo de 2,0 mg O₂/l no líquido contido no interior do reactor aeróbio. O sistema de agitação, juntamente com o sistema de arejamento, permitiu

manter a água residual em mistura completa. As entradas e saídas do reactor aeróbio situavam-se na tampa do vaso, a qual era produzida em inox. As entradas e saídas do reactor biológico ocorriam através de portas circulares, herméticas, com rosca e *o-rings* de borracha.

Este reactor recebia a água residual proveniente do reactor anóxico, a um caudal de 1434 ml/d (ensaio 0) e 1610 ml/d (ensaios I a IV). Como já foi referido, do reactor aeróbio era recirculada uma parte deste caudal, após a sua nitrificação, para o reactor anóxico, a um caudal de 850 ml/d. O caudal excedente de Nitrificado, 584 ml/d no ensaio 0 e 760 ml/d nos ensaios I a IV, seguia para o sistema de filtração. O TRH no reactor aeróbio foi de 0,84 dias, no ensaio 0, e de 0,75 dias, nos ensaios I a IV.

No sistema de filtração por membranas, com um volume útil de 2,8 litros (**Figura 2.4**), ocorria a separação das Lamas da água residual tratada. O caudal de filtração da água residual tratada, designada por Permeado, foi de 95 ml/d, no ensaio 0, 271 ml/d, nos ensaios I a III, e de 216 ml/d, no ensaio IV. A filtração era realizada por sucção da água residual afluyente ao sistema de membranas, através de uma bomba peristáltica da marca Watson-Marlow, modelo 302S (**Figura 2.11**).

Uma parte das Lamas retidas no interior do sistema de filtração era recirculada para o reactor anóxico, a com um caudal de 434 ml/d. A outra parte das Lamas era removida da unidade piloto, a um caudal de 55 ml/d, nos ensaios 0 a III, e de 110 ml/d, no ensaio IV. A remoção das lamas foi realizada por uma bomba peristáltica, da marca Watson-Marlow, modelo MHRE 200 (**Figura 2.12**). Esta última fracção das Lamas representa a fracção que na ETVO é recirculada para o “Pulper”.



Figura 2.11 – Bomba de retirada do Permeado, marca Watson-Marlow, modelo 302 S.



Figura 2.12 – Bomba de retirada das Lamas, marca Watson Marlow, modelo MHRE 200.

Nas **Figuras 2.13 a 2.16** apresentam-se: uma vista geral da unidade piloto e os diagramas globais da unidade piloto e respectivos caudais de águas residuais e lamas.

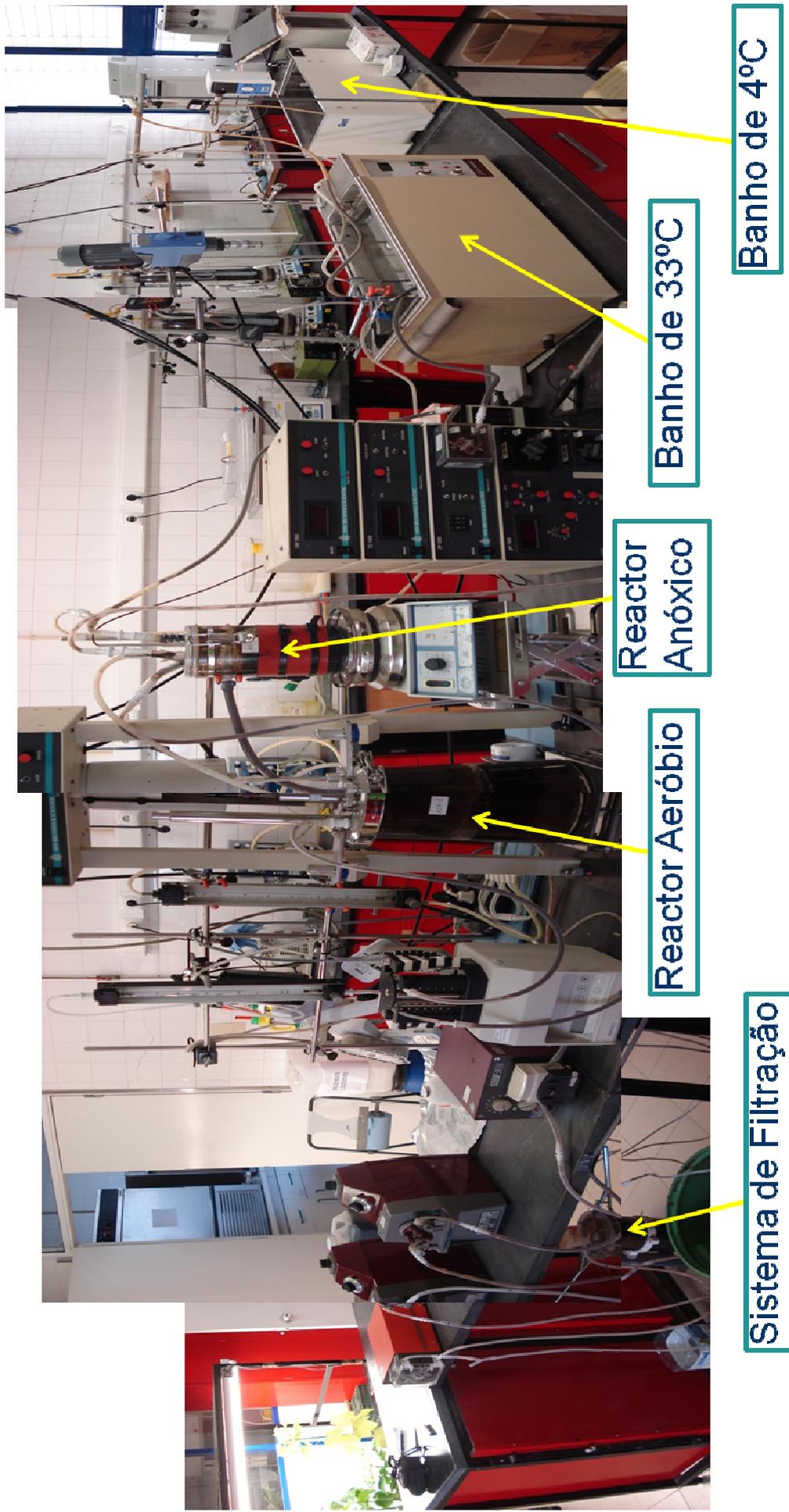


Figura 2.13 – Fotografia Panorâmica da Unidade Piloto.

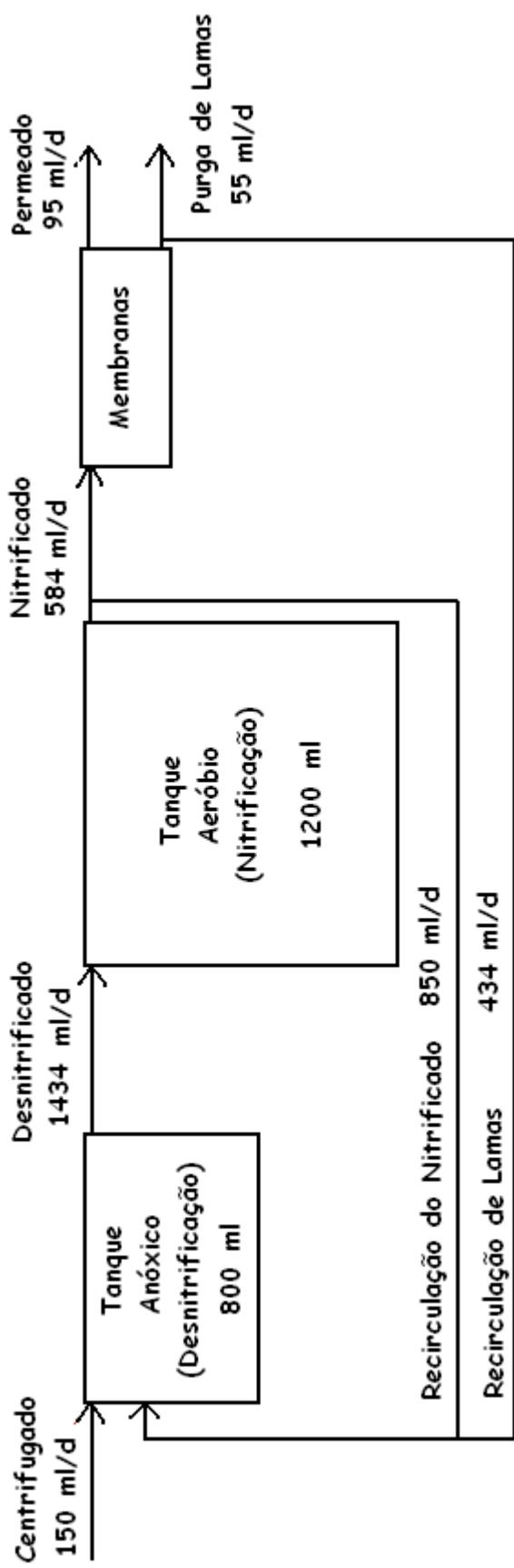


Figura 2.14 - Diagrama da unidade piloto e dos fluxos de águas residuais e lamas no ensaio 0.

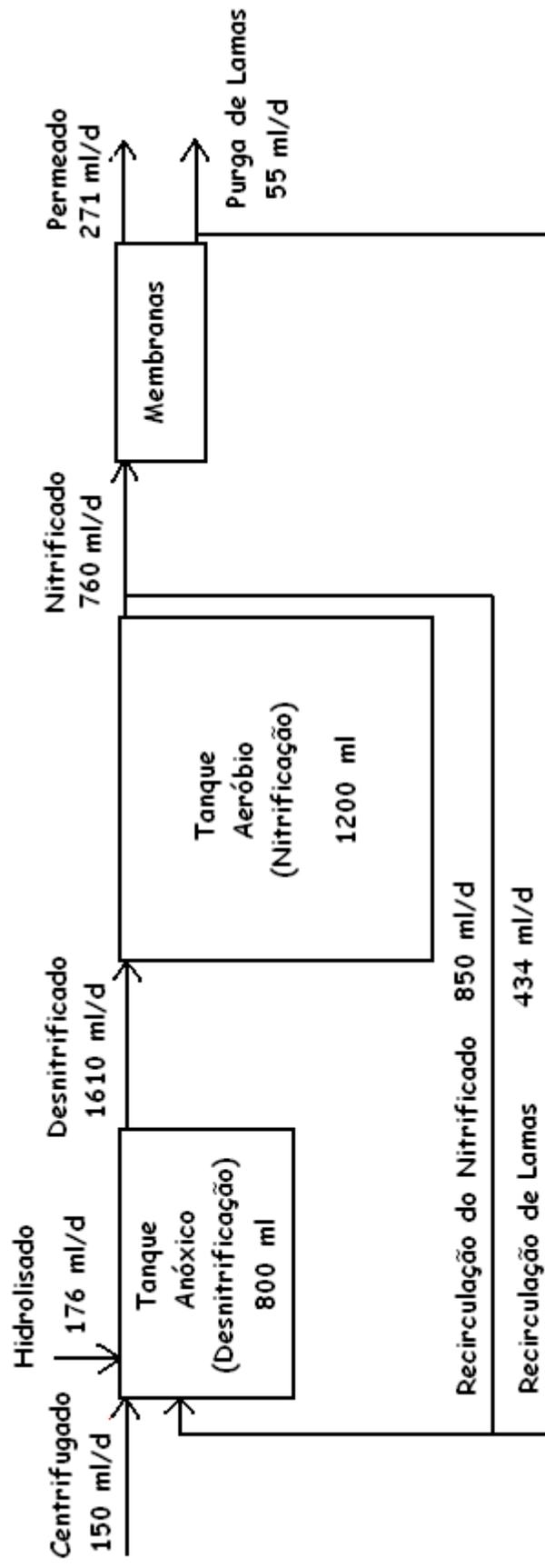


Figura 2.15 - Diagrama da unidade piloto e dos fluxos de águas residuais e lamas nos ensaios I, II e III (fonte de Carbono: Hidrolisado crivado a 150 µm).

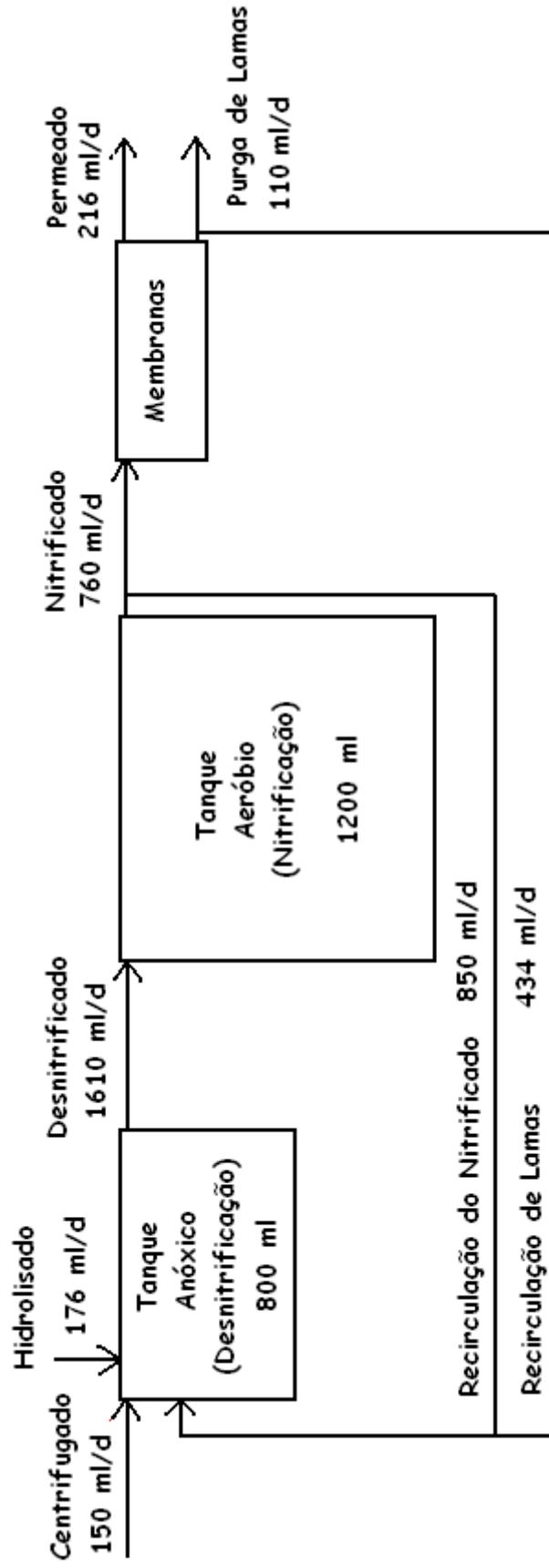


Figura 2.16 - Diagrama da unidade piloto e dos fluxos de águas residuais e lamas no ensaio IV (fonte de Carbono: Hidrolisado crivado a 150 µm).

2.1.2. Pontos de colheita de amostras na unidade piloto

Ao longo do período de operação da unidade piloto (12-4-2011 a 23-7-2011) procedeu-se à recolha de amostras no Centrifugado, Hidrolisado, efluentes dos reactores biológicos e no sistema de membranas (Lamas e Permeado). A amostragem foi realizada de forma pontual e periódica.

As amostras foram colhidas com o intuito de serem caracterizadas quimicamente para avaliar, em cada ensaio, a eficiência da operação da unidade relativamente à remoção de carbono e azoto.

Na **Figura 2.16** são apresentados, a vermelho, os pontos de colheita de amostras na unidade piloto e os parâmetros químicos que nelas foram determinados. A verde indicam-se os pontos de controlo do pH, temperatura e do potencial redox.

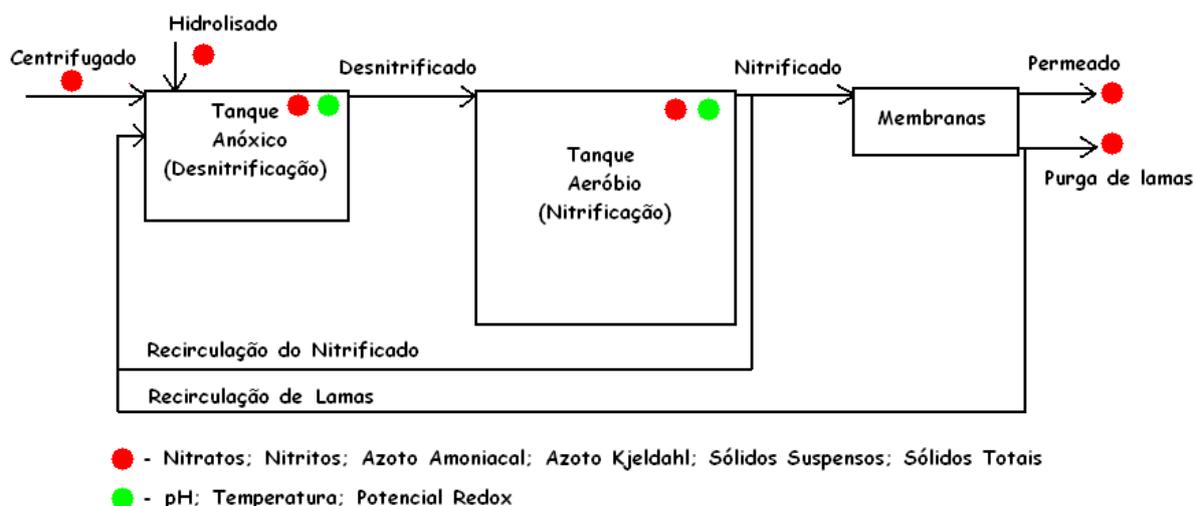


Figura 2.17 - Pontos de colheita de amostras e de controlo do pH, temperatura e do potencial redox na unidade piloto.

2.2. Água residual afluyente à unidade piloto – Centrifugado

2.2.1. Origem

O Centrifugado correspondia à fase líquida resultante da desidratação mecânica, por centrifugação, das lamas anaeróbias produzidas nos digestores da ETVO.

Dada a natureza dos resíduos orgânicos que lhe dão origem, o Centrifugado é uma água residual com elevadas concentrações de azoto. Contudo, devido à digestão anaeróbia a que fracção orgânica dos RSU é submetida na ETVO, o Centrifugado é uma água residual pobre em carbono facilmente oxidável e, por isso, com uma elevada limitação em desempenhar a função de fonte de carbono no processo de desnitrificação que ocorre na ETAR da ETVO.

As amostras de Centrifugado utilizadas na unidade piloto foram colhidas entre Abril e Junho de 2011, em campanhas de colheita de amostras pontuais na ETAR da ETVO.

2.2.2. Armazenamento

O Centrifugado não foi sujeito a qualquer pré-tratamento antes da sua utilização na unidade piloto. Os recipientes contendo as amostras de Centrifugado foram mantidos num banho termostaticado, da

marca Grant, modelo GD100, a 4°C (**Figura 2.1**), onde permaneciam durante todo o ensaio. A unidade piloto era alimentada com o Centrifugado contido nesses recipientes, a um caudal constante. Procurou-se assim reduzir a degradação biológica das amostras de Centrifugado, resultante do seu armazenamento durante o período de alimentação da unidade piloto.

Desde a sua amostragem até à sua utilização, o Centrifugado permaneceu sempre no mesmo recipiente e foi utilizado na unidade piloto sem qualquer diluição.

2.3. Fonte de carbono utilizada – Hidrolisado

2.3.1. Origem

A fonte de carbono (Hidrolisado) aplicada no tanque anóxico da unidade piloto era de proveniência interna à ETVO. A mesma corresponde ao efluente do tanque de hidrólise existente na linha de valorização orgânica da ETVO e foi sugerida pela própria Valorsul como possível fonte de carbono, em vez de substâncias químicas mais comumente utilizadas, como é o caso do metanol. Esta fonte de carbono não acarretará custos acrescidos significativos para a operação da ETAR, ao contrário do metanol que teria de ser adquirido comercialmente, representando um acréscimo significativo para os custos de operação da ETAR.

Dada a natureza do Hidrolisado, o mesmo possui um teor médio de azoto total superior ao do Centrifugado. Este facto poderá limitar a capacidade do Hidrolisado enquanto fonte de carbono, pois a sua utilização implica também a adição de uma carga suplementar de azoto orgânico e amoniacal para a ETAR. Apesar desta possível limitação, esta fonte de carbono foi testada na presente dissertação.

As amostras de Hidrolisado utilizadas nos ensaios foram colhidas entre Abril e Junho de 2011 em campanhas de colheita de amostras pontuais na ETAR da ETVO. Estas amostras foram conservadas a 4°C até à sua caracterização química ou até à sua utilização na unidade piloto.

2.3.2. Pré-tratamento

As amostras de Hidrolisado foram submetidas a um pré-tratamento no qual foram crivadas por um crivo, da marca Retsch, com uma malha de 150 µm. A dimensão de crivagem desta água residual resultou do estudo efectuado previamente pelo DCTB (2011) para a Valorsul, sobre o efeito da crivagem na qualidade do Hidrolisado, tendo em vista a sua utilização como fonte de Carbono. Os crivos testados foram de 100 µm, 150 µm e 200 µm. Os resultados obtidos não demonstraram diferenças significativas entre as referidas malhas. Foi adoptada a malha de 150 µm devido à maior facilidade em encontrar tamisadores comerciais com uma malha de dimensão idêntica a esta. Os recipientes contendo as amostras de Hidrolisado crivado foram colocados numa câmara frigorífica a 4°C, onde permaneciam até serem sujeitos a caracterização química ou sofrerem uma diluição e posterior utilização na unidade piloto. Durante todos os ensaios, os recipientes contendo o Hidrolisado crivado e diluído foram mantidos no banho termostaticado a 4°C (**Figura 2.1**), a partir dos quais se efectuava a alimentação da fonte da Carbono ao tanque anóxico da unidade piloto. Procurou-se, deste modo, reduzir a degradação biológica das amostras de Hidrolisado, devido ao seu armazenamento durante a realização dos ensaios.

2.3.3. Doseamento da fonte de carbono

O caudal da fonte de Carbono foi definido com base nas concentrações em nitratos e nitritos presentes no Desnitrificado obtido no ensaio 0, as quais eram de 365 mg N-NO₃/L e 3 mg N-NO₂/L respectivamente, e com base no valor médio da CBO₅ das amostras de Hidrolisado crivado recolhidas até à data de início do Ensaio 1 (37000 mg O₂/L). De acordo com a subsecção 1.2. da presente dissertação por cada 1 mg de N-NO₃ a reduzir são necessárias 4 mg de CBO₅ para que a desnitrificação ocorra sem limitação de Carbono. Apesar desta relação, da qual resulta um valor de adição de CBO₅ de 1460 mg O₂/L, adoptou-se a **equação (2.1)**, que apresenta a fórmula de cálculo através da qual é possível obter o CBO₅ a adicionar a um processo de desnitrificação biológica, sob a forma de metanol, e foi com base nela que se desenvolveram os cálculos uma vez que tem em linha de conta os três factores determinantes no consumo de CBO₅, ao contrário da relação 1mg NO₃:4 mg CBO₅, que apenas considera os nitratos como factor no consumo de CBO₅. (USEPA, 1993; WEF *et al.*, 2005):

$$\text{Metanol (mg O}_2\text{/L)} = 2.47 \times \text{NO}_3 \text{ (mg N/L)} + 1.53 \times \text{NO}_2 \text{ (mg N/L)} + 0.87 \times \text{OD (mg O}_2\text{/L)} \quad (2.1)$$

Por substituição das concentrações dos nitratos, nitritos e oxigénio dissolvido presentes no Desnitrificado, no ensaio 0, de 365,8 mg N-NO₃/L, 3,04 mg N-NO₂/L e 0 mg O₂/L, respectivamente, o resultado obtido pela **equação (2.1)** foi de 908,2 mg O₂/L. Sabendo que o caudal de Desnitrificado, Q_D, foi de 1434 ml/d, se 1 L de Desnitrificado precisava de um CBO₅ de 908,2 mg O₂ para remover por completo os nitratos e nitritos nele presentes, 1,434 L de Desnitrificado precisavam de 1302,3 mg O₂ (**X**) como fica abaixo demonstrado na **equação (2.2)**:

$$\mathbf{X} \text{ (mg O}_2\text{/d)} = Q_D \times \text{CBO}_5 \quad (2.2)$$

$$\mathbf{X} = 1,434 \times 908,2 = 1302,3 \text{ mg O}_2\text{/d}$$

Sabendo agora, que o Hidrolisado puro possuía um CBO₅ médio (CBO_{5,H}) de 37000 mg O₂/L, os 1302,3 mg O₂/d que deviam ser adicionados estavam em 0,0355 l/d ou 35 ml/d de Hidrolisado crivado puro (**Y**), conforme se apresenta de seguida na **equação (2.3)**:

$$\mathbf{Y} \text{ (L/d)} = \mathbf{X} / \text{CBO}_{5,H} \quad (2.3)$$

$$\mathbf{Y} = 1302,3 / 37000 = 0,0035 \text{ L/d} = 35 \text{ ml/d}$$

Como o caudal de 35 ml/d a adicionar ao reactor anóxico era muito pequeno, a adopção de um factor de diluição aplicado ao Hidrolisado, veio tornar a adição mais contínua ao longo do dia, de forma a minimizar variações nas condições no interior do tanque anóxico. O factor de diluição adoptado foi de 1:05, o que correspondia a um CBO₅ de 7400 mg O₂/L (CBO_{5,Hd}). Assim, os 1302,3 mg O₂/d estavam em 176 ml/d de Hidrolisado diluído (**Y'**), como fica abaixo demonstrado na **equação (2.4)**:

$$\mathbf{Y}' \text{ (ml/d)} = \mathbf{X} / \text{CBO}_{5,Hd} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{Y}' = 1302,3 / 7400 = 0,176 \text{ L/d} = 176 \text{ ml/d}$$

2.4. Ensaio realizados na unidade piloto

A Tabela 2.1 apresenta os ensaios realizados na unidade piloto.

Tabela 2.1 – Ensaio realizados na unidade piloto.

	Caudal de Centrifugado (ml/d)	Caudal de Hidrolisado (ml/d)	Factor de diluição do Hidrolisado	Porosidade da membrana do órgão de filtração (µm)	Caudal de purga de lama (ml/d)
Ensaio 0	150	0	-	10	55
Ensaio I	150	176	1:05	10	55
Ensaio II	150	176	1:05	5	55
Ensaio III	150	176	1:10	5	55
Ensaio IV	150	176	1:05	5	110

O objectivo do ensaio 0 foi proceder-se à avaliação da eficiência da nitrificação/desnitrificação da unidade piloto, em condições de funcionamento semelhantes às da ETAR da ETVO.

No ensaio I pretendeu-se estudar a aptidão do Hidrolisado como fonte de carbono, através da sua adição no tanque anóxico e atingir o objectivo principal da dissertação de obter uma solução capaz de otimizar o processo de desnitrificação.

O ensaio II teve por objectivo testar se uma diminuição na porosidade nas membranas do sistema de filtração teria efeito ao nível de redução da concentração de parâmetros de controlo no efluente final. A adição de Hidrolisado manteve-se igual à do ensaio I.

O aumento do factor de diluição do Hidrolisado, no ensaio III, teve como objectivo minimizar a adição de fonte de carbono e a capacidade do sistema em manter as condições redutoras no tanque anóxico e, em simultâneo, baixar os níveis de azoto total no sistema.

Por fim, o ensaio IV pretendeu testar o objectivo da dissertação referente à verificação da relação entre um aumento da purga de lama e a consequente redução do nível de sólidos a circular no sistema, procurando assim eliminar uma fracção de sólidos em excesso no sistema que estariam possivelmente sujeitos a fenómenos de respiração endógena.

2.5. Métodos analíticos dos parâmetros de controlo

Todas as amostras colhidas foram submetidas à caracterização dos seguintes parâmetros químicos tendo-se utilizado as metodologias abaixo descritas.

2.5.1. Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV) e Sólidos Fixos (SF)

Os ST foram determinados por evaporação em banho de água, secagem em estufa, da marca WTB, modelo Binder, a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, e pesagem em balança analítica, da marca Denver Instrument Company, modelo TR-204, até obtenção de um peso com uma variação inferior a 5% (m/m) do peso anterior. Os

SF foram obtidos por calcinação dos ST em mufla, da marca Heraeus, modelo KR 170 E, a $550\pm 10^{\circ}\text{C}$, e pesagem em balança analítica, da marca Denver Instrument Company, modelo TR-204, até obtenção de um peso com uma variação inferior a 5% (m/m) do peso anterior. Os SV foram determinados por diferença entre os ST e os SF. As **equações (2.5), (2.6) e (2.7)** foram utilizadas no cálculo destes parâmetros (ISO 11923:1997):

$$\text{ST}(\text{mg/L}) = \frac{(\text{B}-\text{A}) \times 10^6}{\text{V}} \quad (2.5)$$

$$\text{SV}(\text{mg/L}) = \frac{(\text{B}-\text{C}) \times 10^6}{\text{V}} \quad (2.6)$$

$$\text{SF}(\text{mg/L}) = \frac{(\text{C}-\text{A}) \times 10^6}{\text{V}} \quad (2.7)$$

Onde,

A – tara do cadinho (g);

B – Peso do cadinho com amostra após secagem em estufa (g);

C – Peso do cadinho com amostra após calcinação em mufla (g);

V – volume de amostra (ml).

2.5.2.Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Fixos (SSF) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

Os SST foram obtidos por filtração das amostras através de através de um filtro de fibra de vidro da marca Whatman, com a referência 934-AH (porosidade nominal: $1,5 \mu\text{m}$), secagem em estufa, da marca WTB, modelo Binder, a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, e pesagem em balança analítica, da marca Denver Instrument Company, modelo TR-204, até obtenção de um peso com uma variação inferior a 5% (m/m) do peso anterior. Os SSF foram obtidos por calcinação dos SST em mufla, da marca Heraeus, modelo KR 170 E, a $550\pm 10^{\circ}\text{C}$, e pesagem em balança analítica, da marca Denver Instrument Company, modelo TR-204, até obtenção de um peso com uma variação inferior a 5% (m/m) do peso anterior. Os SSV foram determinados por diferença entre os SST e os SSF. As **equações (2.8), (2.9) e (2.10)** foram utilizadas no cálculo destes parâmetros (ISO 11923:1997):

$$\text{SST}(\text{mg/L}) = \frac{(\text{B}-\text{A}) \times 10^6}{\text{V}} \quad (2.8)$$

$$\text{SSV}(\text{mg/L}) = \frac{(\text{B}-\text{C}) \times 10^6}{\text{V}} \quad (2.9)$$

$$\text{SSF}(\text{mg/L}) = \frac{(\text{C}-\text{A}) \times 10^6}{\text{V}} \quad (2.10)$$

Onde,

A – tara do cadinho com o papel de filtro (g);

B – Peso do cadinho com o papel de filtro e amostra após secagem em estufa (g);

C – Peso do cadinho com o papel de filtro e amostra após calcinação em mufla (g);

V – Volume de amostra (ml).

2.5.3. Nitratos (N-NO_3^-) e Nitritos (N-NO_2^-)

Estes parâmetros representam as duas formas oxidadas de azoto mais importantes em meio líquido (Nitratos e Nitritos). De modo a conseguir-se uma redução dos custos associados às determinações destes parâmetros, a metodologia dos eléctrodos específicos, utilizada por Neto (2011), foi alterada nesta dissertação para a metodologia de quantificação por refracção. O ião N-NO_3^- e o ião N-NO_2^- foram assim determinados com o auxílio de um refractómetro da marca Merck, modelo RQflex plus 10, e com as tiras de amostragem, da marca Merck, modelo Reflectoquant, específicas para nitratos e nitritos. O valor da concentração destes parâmetros foi lido directamente do aparelho e multiplicado pelo factor de diluição administrado à amostra, nos casos em que tal diluição foi realizada.

As metodologias de quantificação por eléctrodos específicos e por refracção foram previamente testadas no DCTB, tendo-se concluído que, para a gama de concentrações que foram encontradas por Neto (2011) na unidade piloto, o método de refracção produz resultados equivalentes aos resultados dos eléctrodos específicos.

2.5.4. Carência Química de Oxigénio (CQO)

O método de determinação da CQO baseia-se na ebulição com refluxo, na presença de sulfato de mercúrio, de uma amostra para ensaio à qual se adiciona uma quantidade conhecida de dicromato de potássio, em meio fortemente acidificado pelo ácido sulfúrico, durante um período de tempo durante o qual uma parte do dicromato é reduzida pelas matérias oxidáveis presentes. Após a ebulição com refluxo, o excesso de dicromato é titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal, de título conhecido, na presença do indicador ferroína. O cálculo da CQO é efectuado a partir da quantidade de dicromato reduzido, sabendo-se que 1 mole de dicromato é equivalente a 1,5 moles de oxigénio. O dicromato utilizado tinha uma normalidade de 0,25 N, o ácido sulfúrico era concentrado a 96%, e o sulfato ferroso amoniacal possuía uma normalidade de 0,25 N. A ebulição teve lugar a 160°C durante 30 minutos no bloco de aquecimento da marca Behrotest, modelo TRS 200. Foram determinadas a CQO total, onde se incluem as fracções da matéria orgânica dissolvida, coloidal e suspensa, e a CQO dissolvida onde se inclui apenas a fracção da matéria orgânica dissolvida e cuja forma de obtenção se encontra descrita mais adiante na subsecção 2.5.9. As **equações (2.11) e (2.12)** foram utilizadas no cálculo da CQO (ISO 6060:1989):

$$\text{CQO}(\text{mg O}_2 / \text{L}) = \frac{8000 \times c \times (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (2.11)$$

$$c = \frac{N_d \times V_d}{V_t} \quad (2.12)$$

Onde,

V1 – Volume de titulante consumido na titulação do branco (ml);

V2 – Volume de titulante consumido na titulação da amostra (ml);

V0 – Volume de amostra (ml);

c – Título do dicromato de potássio (N);

Nd – Normalidade do dicromato (N);

Vd – Volume de dicromato (ml);

Vt – Volume de titulante (ml).

2.5.5. Azoto Kjeldahl

A determinação do Azoto Kjeldahl baseia-se numa mineralização, a quente, na presença de um catalisador de selénio, por acção do ácido sulfúrico, dos compostos orgânicos contidos na amostra, com formação de sulfato de amónio. Após a mineralização, a amostra é alcalinizada e sofre uma etapa de destilação por arrastamento de vapor, sendo o destilado recolhido numa solução indicadora de ácido bórico. Durante a destilação, o azoto amoniacal é libertado sob a forma de amónia e transportada pelo vapor. Por sua vez a amónia, na presença de ácido bórico, reage para formar iões borato. O indicador de ácido bórico passa de roxo a verde. Após a destilação, a solução contendo o ião borato é titulada com ácido sulfúrico, até que o indicador de ácido bórico retorne à cor original. A quantidade de titulante adicionada é equivalente à quantidade de azoto amoniacal previamente existente.

O digestor onde se procedeu à mineralização das amostras era da marca Tecator, modelo 2006 Digestor, o ácido sulfúrico utilizado na mineralização, era concentrado a 96%. O ácido bórico possuía uma concentração de 20 g/L. O aparelho de destilação utilizado era da marca Tecator, modelo Kjelttec System 1002 Distilling Unit. O ácido sulfúrico utilizado na titulação possuía uma normalidade de 0,02 N. A **equação (2.13)** foi utilizada no cálculo deste parâmetro (ISO 5663:1984):

$$\text{Azoto Kjeldahl (mg N/L)} = 280 \times V_t \times \frac{V_b \times V_c}{V_a} \quad (2.13)$$

Onde,

Vt – Volume de titulante gasto na titulação (ml);

Va – Volume de amostra digerida utilizada na destilação (ml);

Vb – Volume do balão que contém a amostra digerida (ml);

Vc – Volume de amostra para digestão (ml).

2.5.6. Azoto Amoniacal na fracção dissolvida (N-NH₄⁺ dissolvido)

Este parâmetro representa a fracção do Azoto Amoniacal que se encontra presente na fracção dissolvida das amostras analisadas. A obtenção desta fracção dissolvida encontra-se descrita mais adiante na subsecção 2.5.9. O N-NH₄⁺ dissolvido foi determinado recorrendo à destilação das amostras por corrente de vapor, em ambiente alcalino (pH≥9,5) através da adição de NaOH (6 N). O aparelho de destilação utilizado era da marca Tecator, modelo Kjelttec System 1002 Distilling Unit. Os

destilados foram recolhidos numa solução de ácido bórico. Os iões borato formados durante a destilação, os quais são proporcionais ao azoto amoniacal presente nas amostras, foram depois quantificados por titulação com ácido sulfúrico (0,02 N). A **equação (2.14)** foi utilizada na quantificação deste parâmetro (ISO 5664:1984),

$$\text{Azoto Amoniacal (mg N/L)} = 280 \times \frac{V_1}{V_a} \quad (2.14)$$

Onde,

V1 – volume de titulante gasto na titulação (ml);

Va – volume de amostra destilada (ml).

2.5.7. Azoto Orgânico (N-orgânico)

Este parâmetro representa a fracção do Azoto que se encontra incorporado nos sólidos orgânicos presentes nas amostras analisadas. O N-orgânico foi determinado pela diferença entre o Azoto Kjeldahl e o Azoto Amoniacal.

2.5.8. Azoto Total (N-total)

Este parâmetro representa a soma das seguintes fracções de Azoto: N-Kjeldahl; N-NO₃⁻; N-NO₂⁻. O N-total foi determinado matematicamente pela soma destas fracções de Azoto.

2.5.9. Fracção dissolvida

Dada a dificuldade em se obter uma fracção dissolvida de algumas das amostras que foram analisadas neste trabalho devido ao elevado teor de sólidos que possuíam, a fracção dissolvida de alguns dos parâmetros anteriormente indicados foi obtida por centrifugação das amostras em dois ciclos consecutivos: 600 rpm, durante 10 minutos seguido de um ciclo de 1000 rpm, durante 10 minutos. Os sobrenadantes dos centrifugados foram depois submetidos a uma filtração diferencial com a seguinte sequência de filtros: Schleicher & Schuell 589/2 (4-12 µm); Schleicher & Schuell 589/3 (2 µm); Whatman 934-AH (1,5 µm).

Os parâmetros químicos referidos seguidamente foram determinados apenas nas amostras de Centrifugado e Hidrolisado crivado.

2.5.10. Carência Bioquímica de Oxigénio, após cinco dias de incubação, a 20°C.

Foi utilizado o método respirométrico na determinação da CBO₅(20). Este método baseia-se no registo das variações de pressão a que a atmosfera no interior de um respirómetro está sujeita. O método consiste em isolar uma amostra num frasco hermeticamente fechado, com agitação, a uma temperatura de 20°C e na ausência de luz durante cinco dias. A tampa do respirómetro está equipada com um medidor de pressão, que regista as variações de pressão que ocorrem no seu interior, em cada dia de ensaio. Pretende-se assim determinar o desaparecimento de O₂ da atmosfera interior do respirómetro. Esse desaparecimento ocorrerá, com um decréscimo na pressão parcial do O₂, se o substrato presente na amostra for biodegradável. À medida que o substrato for sendo oxidado, começa por ser consumido o oxigénio dissolvido na amostra. Por consequência da redução da

concentração de OD, ocorre uma transferência de oxigénio da atmosfera do interior do respirómetro para o líquido, registando-se um decréscimo na pressão parcial de O₂. O inverso ocorre para o CO₂, que vai sendo libertado do líquido para a atmosfera, devido aos processo de oxidação do substrato. O CO₂, é contudo neutralizado por uma base forte (NaOH), para que não haja reposição de pressão na atmosfera do respirómetro e para que a variação de pressão registada, resulte apenas do desaparecimento do O₂. Os valores de variação de pressão registados podem ser depois traduzidos em CBO₅.

No presente trabalho foi determinada a CBO₅(20) total com inibidor de nitrificação e sem inibidor de nitrificação. A CBO₅(20) total, inclui as fracções da matéria orgânica dissolvida, coloidal e suspensa. O inibidor de nitrificação utilizado foi a n-aliltiureia. A diferença dos valores obtidos para os parâmetros CBO₅(20) total s/ inibidor de nitrificação e CBO₅(20) total c/ inibidor de nitrificação, permite determinar a extensão da nitrificação no consumo de oxigénio em cada uma das amostras analisadas. A **equação (2.15)** foi utilizada para a quantificação deste parâmetro (ISO 5815:2003),

$$CBO_5 \text{ (mg O}_2\text{/L)} = \partial P_5 \times FT \times FDA \quad (2.15)$$

Onde,

∂P_5 – Variação de pressão no interior do respirómetro ao quinto dia de incubação;

FT – Factor multiplicativo tabelado, função do volume de amostra tomada para ensaio;

FDA – Factor de diluição da amostra.

2.6. Metodologia de cálculo nos balanços de massa

Nos balanços de massa são apresentados resultados referentes a variações percentuais dos parâmetros de controlo, nos fluxos que ocorreram na unidade piloto. Os valores percentuais positivos são indicativos de remoção do parâmetro analisado no fluxo, e os valores percentuais negativos são indicativos de incrementos do parâmetro analisado no fluxo. A **Figura 2.17** apresenta os fluxos de entrada e saída de cada processo existente na unidade piloto, bem como as concentrações de ST em cada fluxo, no ensaio I, para auxiliar a explicação do modo como foram efectuados os balanços de massa apresentados na secção 3.

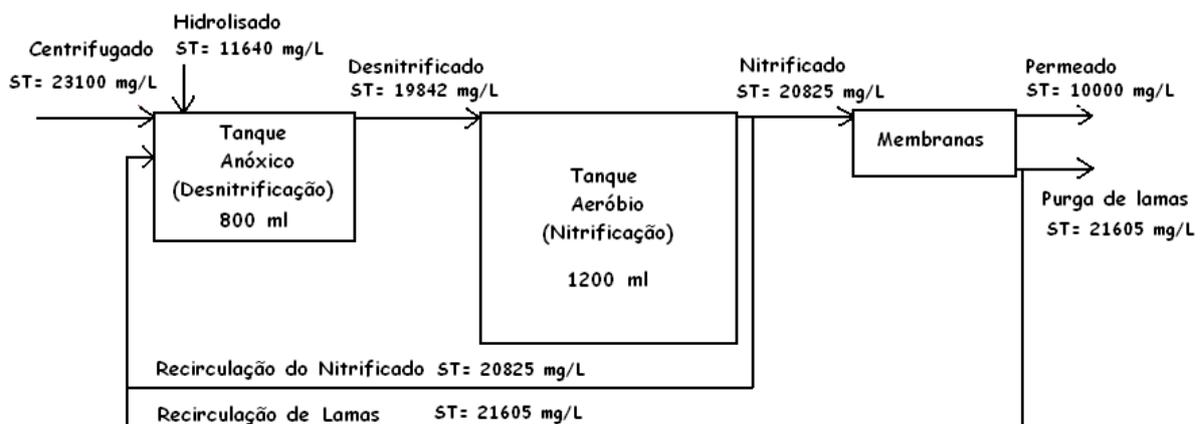


Figura 2.18 – Diagrama da unidade piloto, fluxos e respectivas concentrações em ST no ensaio I.

Os fluxos alvos desta análise são o Desnitrificado, o Nitrificado, as Lamas e o Permeado. Para o cálculo do balanço mássico do parâmetro analisado no fluxo, foram consideradas todas as contribuições dos fluxos que o precedem. Assim, para o Desnitrificado, os fluxos que contribuíram para o balanço foram o Centrifugado, o Hidrolisado, as Lamas recirculadas e o Nitrificado recirculado. O Nitrificado teve como contribuição somente o fluxo correspondente ao Desnitrificado. As Lamas tiveram como contribuição o fluxo correspondente ao Nitrificado. E o Permeado teve como contribuição fluxo correspondente às Lamas.

Tomando agora como exemplo, os valores médios de sólidos totais registados no ensaio I, os cálculos do balanço mássico deste parâmetro nos fluxos da unidade piloto, foram efectuados do seguinte modo:

- Para o fluxo Desnitrificado,

Caudal total afluente: $Q_T = 1610$ ml/d

Dados da contribuição de ST por via do Centrifugado:

$$S_C = 23100 \text{ mg/L} \quad Q_C = 150 \text{ ml/d} \quad Q_C/Q_T = 9,32\%$$

Dados da contribuição de ST por via do Hidrolisado (1:05):

$$S_H = 11640 \text{ mg/L} \quad Q_H = 176 \text{ ml/d} \quad Q_H/Q_T = 10,93\%$$

Dados da contribuição de ST por via do Nitrificado recirculado:

$$S_{NR} = 20825 \text{ mg/L} \quad Q_{NR} = 850 \text{ ml/d} \quad Q_{NR}/Q_T = 52,79\%$$

Dados da contribuição de ST por via das Lamas recirculadas:

$$S_{LR} = 21605 \text{ mg/L} \quad Q_{LR} = 434 \text{ ml/d} \quad Q_{LR}/Q_T = 26,96\%$$

A contribuição total de ST, S, foi calculada de acordo com a **equação 2.16**:

$$S = (S_C \times Q_C/Q_T) + (S_H \times Q_H/Q_T) + (S_{NR} \times Q_{NR}/Q_T) + (S_{LR} \times Q_{LR}/Q_T) \quad (2.16)$$

$$S = (23100 \times 0,0932) + (11640 \times 0,1093) + (20825 \times 0,5279) + (21605 \times 0,2696) = 20243,4 \text{ mg/L}$$

Teor de ST presentes no Desnitrificado, S_D :

$$S_D = 19842 \text{ mg/L}$$

A percentagem de variação, ∂ (%), foi calculada de acordo com a **equação 2.17**:

$$\partial (\%) = 100 - (S_D / S) \times 100 \quad (2.17)$$

$$\partial (\%) = 100 - (19842 / 20243,4) \times 100 = 1,8\%$$

O resultado obtido de 1,8%, significa que, no Desnitrificado, a concentração de ST foi 1,8% inferior à registada para o caudal total afluente ao reactor anóxico.

- Para o fluxo Nitrificado,

Contribuição de ST por via do Desnitrificado: $S_D = 19842$ mg/L

Contribuição Total de ST, S:

$$S = S_D = 19842 \text{ mg/L}$$

Teor de ST presentes no Nitrificado, S_N :

$$S_N = 20825 \text{ mg/L}$$

A percentagem de variação, ∂ (%), foi calculada de acordo com a **equação 2.18**:

$$\partial (\%) = 100 - (S_N / S) \times 100 \quad (2.18)$$

$$\partial (\%) = 100 - (20825 / 19842) \times 100 = - 5\%$$

O resultado obtido de -5%, significa que, no Nitrificado, a concentração de ST foi 5% superior à registada para o Desnitrificado.

- Para o fluxo Lamas,

Contribuição de ST por via do Nitrificado: $S_N = 20825 \text{ mg/L}$

Contribuição Total de ST, S:

$$S = S_N = 20825 \text{ mg/L}$$

Teor de ST presentes nas Lamas, S_L :

$$S_L = 21605 \text{ mg/L}$$

A percentagem de variação, ∂ (%), foi calculada de acordo com a **equação 2.19**:

$$\partial (\%) = 100 - (S_L / S) \times 100 \quad (2.19)$$

$$\partial (\%) = 100 - (21605 / 20825) \times 100 = - 3,7\%$$

O resultado obtido de -3,7%, significa que, nas Lamas, a concentração de ST foi 3,7% superior à registada para o Nitrificado.

- Para o fluxo Permeado,

Contribuição de ST por via das Lamas: $S_L = 21605 \text{ mg/L}$

Contribuição Total de ST, S:

$$S = S_L = 21605 \text{ mg/L}$$

Teor de ST presentes no Permeado, S_P :

$$S_P = 10000 \text{ mg/L}$$

A percentagem de variação, ∂ (%), foi calculada de acordo com a **equação 2.20**:

$$\partial (\%) = 100 - (S_P / S) \times 100 \quad (2.20)$$

$$\partial (\%) = 100 - (10000 / 21605) \times 100 = 53,7\%$$

O resultado obtido de 53,7%, significa que, no Permeado, a concentração de ST foi 53,7% inferior à registada para as Lamas.

3. Resultados e Discussão

3.1. Parâmetros de controlo no Centrifugado e Hidrolisado

Os resultados obtidos para as concentrações médias dos parâmetros de controlo analisados no Centrifugado são apresentados nas Figuras 3.1 a 3.4.

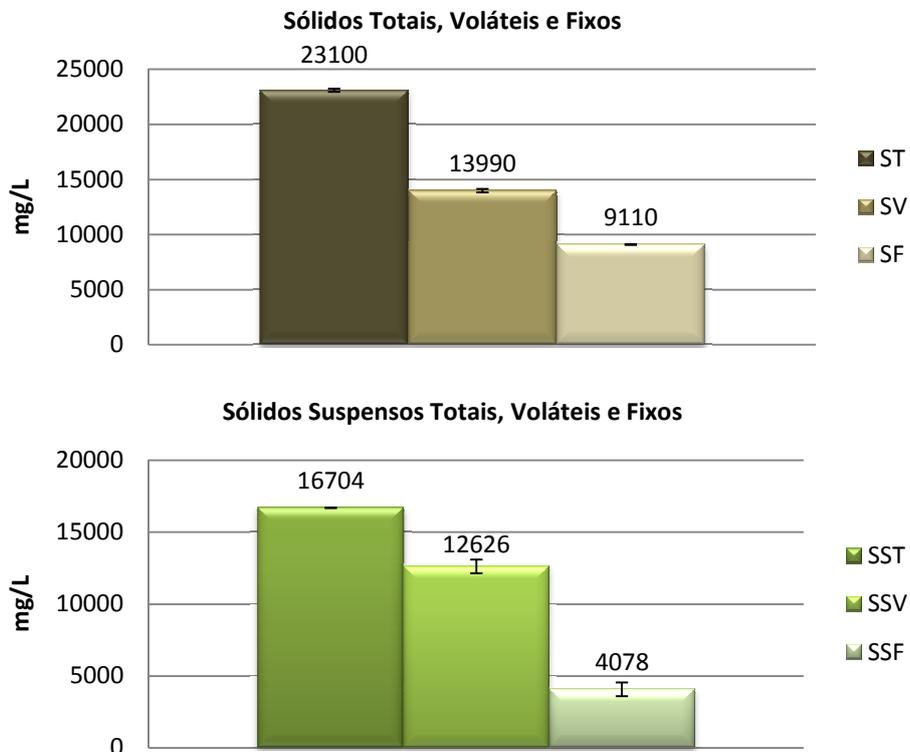


Figura 3.1 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF no Centrifugado.

O Centrifugado, enquanto água residual, contribuiu com teores médios de sólidos para o sistema na ordem dos 23100 mg/L em ST, 13990 mg/L em SV e 9110 mg/L em SF. Cerca de 60,6% dos ST eram constituídos por SV e os remanescentes 39,4% dos ST eram constituídos pelos SF. No que diz respeito aos sólidos suspensos, estes apresentaram concentrações médias na ordem dos 16704 mg/L de SST, 12626 mg/L de SSV e 4078 mg/L de SSF. Cerca de 75,6% dos SST eram constituídos por SSV e os remanescentes 24,4% dos SST eram constituídos pelos SSF.

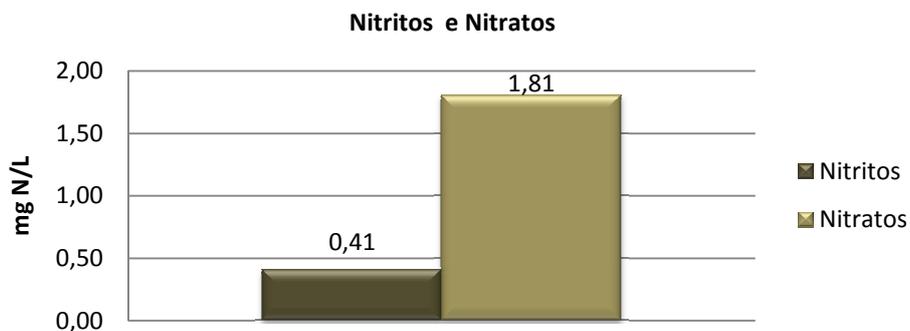


Figura 3.2 – Valores médios e desvios padrão das concentrações de Nitritos e Nitratos no Centrifugado.

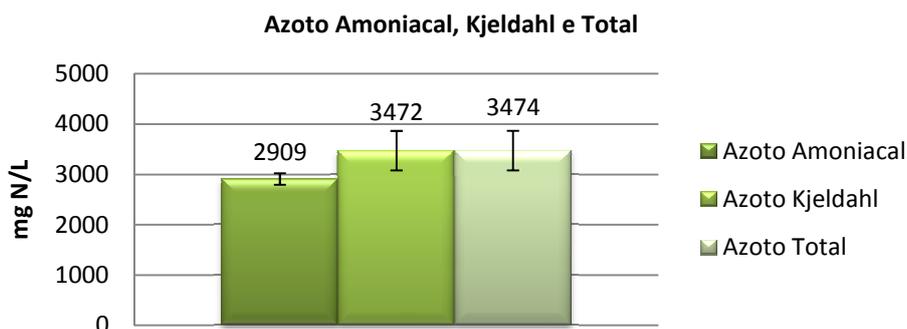


Figura 3.3 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de Azoto Amoniacal, Azoto Kjeldahl e Azoto Total no Centrifugado.

A contribuição de nitritos e nitratos por parte do Centrifugado para a unidade piloto foi bastante reduzida, já que, dada a natureza dos resíduos que lhe dão origem, a maioria do azoto apresentava-se na forma de azoto orgânico e azoto amoniacal. O azoto amoniacal e o azoto orgânico estiveram presentes no Centrifugado com concentrações médias de 2909 mg N/L e 563 mg N/L, respectivamente. Somadas todas as frações de azoto, a concentração média de azoto total presente no Centrifugado foi de 3474 mg N/L. Estes teores são muito elevados comparativamente, por exemplo, aos das águas residuais domésticas. Para o azoto total, as ARD apresentam, em média, concentrações na ordem dos 70 mg N/L para um caudal médio de 240 L/capita.d (Metcalf & Eddy, 2004).

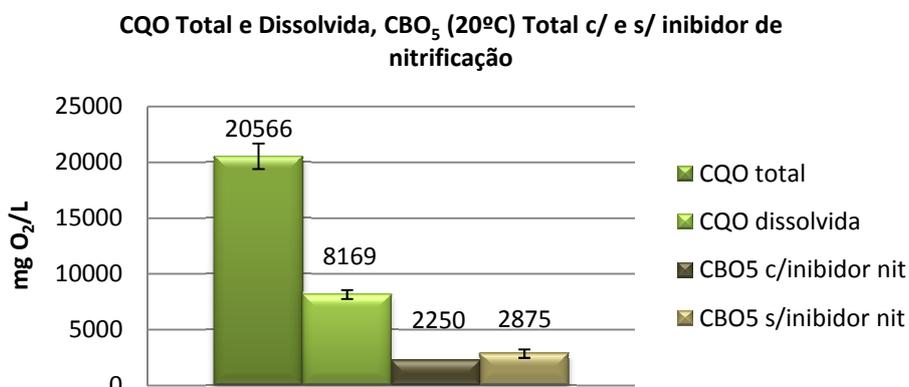


Figura 3.4 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de CQO total, CQO dissolvida, CBO₅ c/inibidor, CBO₅ s/inibidor no Centrifugado.

Por análise da **Figura 3.4**, é possível verificar que a relação CQO dissolvida/CQO total demonstra que a CQO dissolvida constituía 39,7% da CQO total, sendo que os restantes 60,3% estavam associados à matéria particulada existente no Centrifugado. De uma CQO total média de 20566 mg O₂/L, apenas 2250 mg O₂/L se apresentam sob a forma de CBO₅. Na **Tabela 3.1** apresentam-se as proporções das concentrações médias da CBO₅(20°C) total relativamente às concentrações médias da CQO total e dissolvida no Centrifugado. Estas relações permitem avaliar a biodegradabilidade desta água residual, isto é, a sua aptidão para fornecer substratos orgânicos facilmente biodegradáveis à população microbiana (Metcalf & Eddy, 2005).

Tabela 3.1 - Proporções da CBO₅(20) total, com inibidor de nitrificação, relativamente à CQO total e dissolvida no Centrifugado.

Amostra	CBO ₅ total com inib nitrif / CQO total	CBO ₅ total com inib nitrif / CQO dissolvida
Centrifugado	0,11	0,27

A relação CBO₅ total/CQO total obtida de 0,11, aponta para uma baixa disponibilidade do Centrifugado em fornecer carbono orgânico facilmente oxidável.

Nas **Figuras 3.5 a 3.8** são apresentadas as concentrações médias dos parâmetros químicos de caracterização do Hidrolisado crivado e diluído a 1:05.

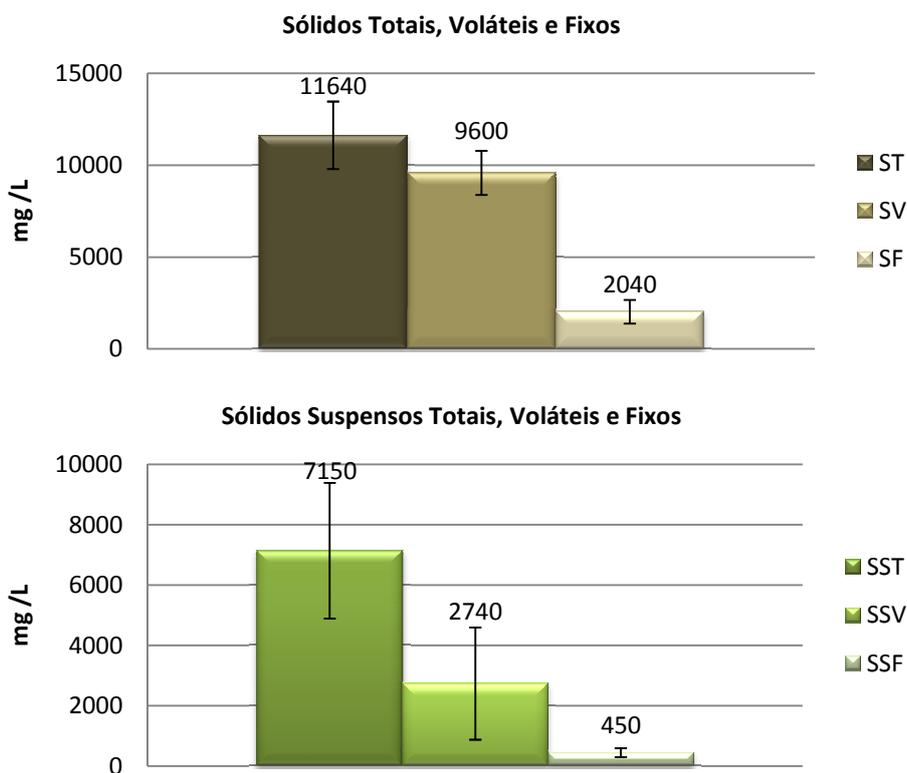


Figura 3.5 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF no Hidrolisado crivado e diluído a 1:05.

O Hidrolisado crivado e diluído 1:05, enquanto possível fonte de carbono, contribuiu com teores médios de sólidos para o sistema na ordem dos 11640 mg/L em ST, 9600 mg/L em SV e 2040 mg/L em SF. Cerca de 82,5% dos ST eram constituídos por SV e os remanescentes 17,5% dos ST eram constituídos pelos SF. No que diz respeito aos sólidos suspensos, o Hidrolisado apresentou concentrações médias na ordem dos 7150 mg/L de SST, 2700 mg/L de SSV e 450 mg/L de SSF. Mais de 40% dos SST eram constituídos por SSV e menos de 10% dos SST eram constituídos pelos SSF.

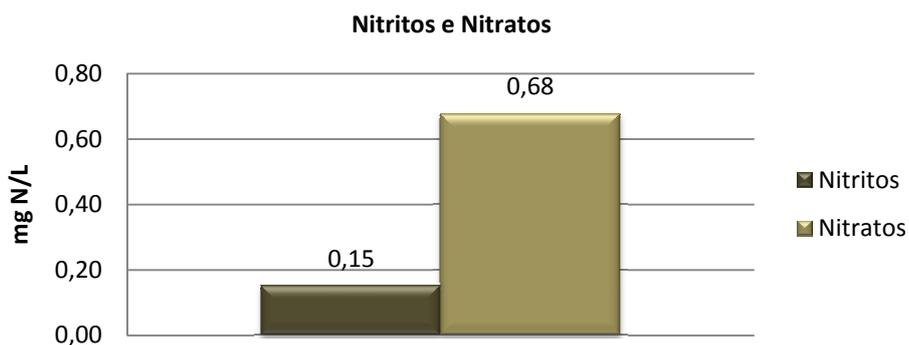


Figura 3.6 – Valores médios e desvios padrão das concentrações de Nitritos e Nitratos no Hidrolisado crivado e diluído a 1:05.

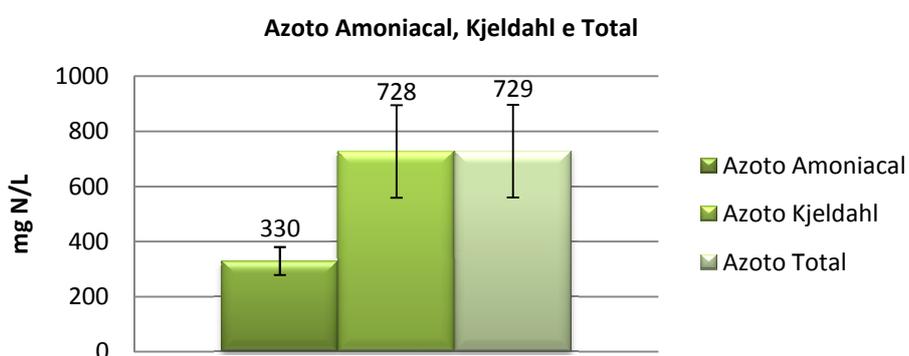


Figura 3.7 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de Nitritos, Nitratos, Azoto Amoniacal, Azoto Kjeldahl e Azoto Total no Hidrolisado crivado e diluído a 1:05.

A contribuição de nitritos e nitratos por parte do Hidrolisado para a unidade piloto foi bastante mais reduzida do que a contribuição do Centrifugado. À semelhança deste, dada a natureza dos resíduos que lhe dão origem, a maioria do azoto apresentava-se nas formas de azoto orgânico e azoto amoniacal. O azoto amoniacal e o azoto orgânico estiveram presentes no Centrifugado com concentrações médias de 330 mg N/L e 398 mg N/L, respectivamente. Somadas todas as fracções de azoto, a concentração média de azoto total presente no Hidrolisado crivado e diluído a 1:05 foi de 729 mg N/L. No Hidrolisado bruto, este valor correspondia a 3645 mg N/L.

À partida, esta presença de azoto no Hidrolisado, em teores superiores aos registados para o Centrifugado, não o qualifica como uma fonte de carbono adequada ao processo de desnitrificação, pois não se espera que uma fonte de carbono forneça azoto adicional ao sistema em concentrações elevadas.

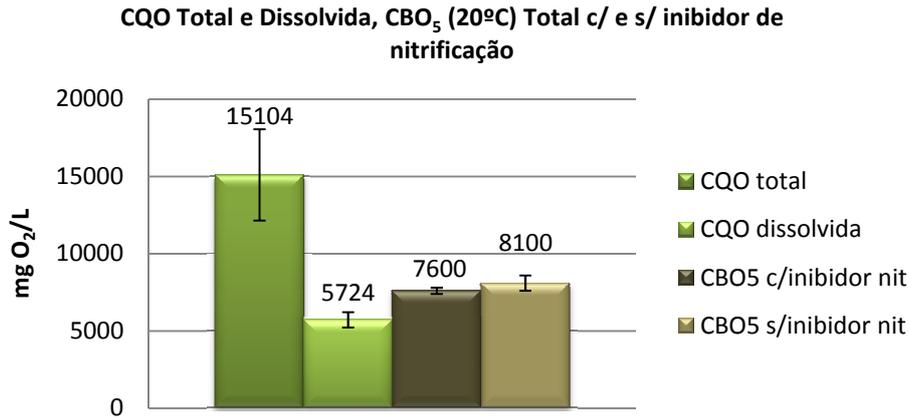


Figura 3.8 - Valores médios e desvios padrão das concentrações da CQO total, CQO dissolvida, CBO₅ c/inibidor e CBO₅ s/inibidor no Hidrolisado crivado e diluído a 1:05.

Pela **Figura 3.8** é possível verificar que a relação CQO dissolvida /CQO total demonstra que a CQO dissolvida constituía 37,8% da CQO total, sendo que os restantes 60,3% estavam associados à matéria particulada existente no Hidrolisado. De uma CQO total média de 15104 mg O₂/L, 7600 mg O₂/L apresentavam-se sob a forma de CBO₅ o que sugere que o Hidrolisado apresentava uma maior disponibilidade de compostos facilmente oxidáveis que o Centrifugado. A **Tabela 3.2** apresenta as proporções das concentrações médias da CBO₅(20°C) total relativamente às concentrações médias da CQO total e dissolvida no Hidrolisado. Estas proporções traduzem a biodegradabilidade desta possível fonte de carbono, isto é, a sua aptidão para fornecer substratos orgânicos facilmente biodegradáveis (Metcalf & Eddy, 2005).

Tabela 3.2 - Proporções da CBO₅(20) total, com inibidor de nitrificação, relativamente à CQO total e dissolvida no Hidrolisado.

Amostra	CBO ₅ total com inib nitrif / CQO total	CBO ₅ total com inib nitrif / CQO dissolvida
Hidrolisado crivado, diluído 1:05	0,50	1,33

Pela **Tabela 3.2** verifica-se que a relação CBO₅ total/CQO total com um valor de 0,50, indicou a maior disponibilidade por parte do Hidrolisado em carbono orgânico facilmente oxidável, relativamente à mesma relação obtida para o Centrifugado (**Tabela 3.1**).

3.2. Evolução dos parâmetros pH, temperatura e potencial redox ao longo dos ensaios.

Nas Figuras 3.9 e 3.10 são apresentados os resultados relativos aos valores médios e desvios padrão dos parâmetros pH, temperatura e potencial redox obtidos para os reactores biológicos da unidade piloto, no decorrer dos ensaios I a IV.

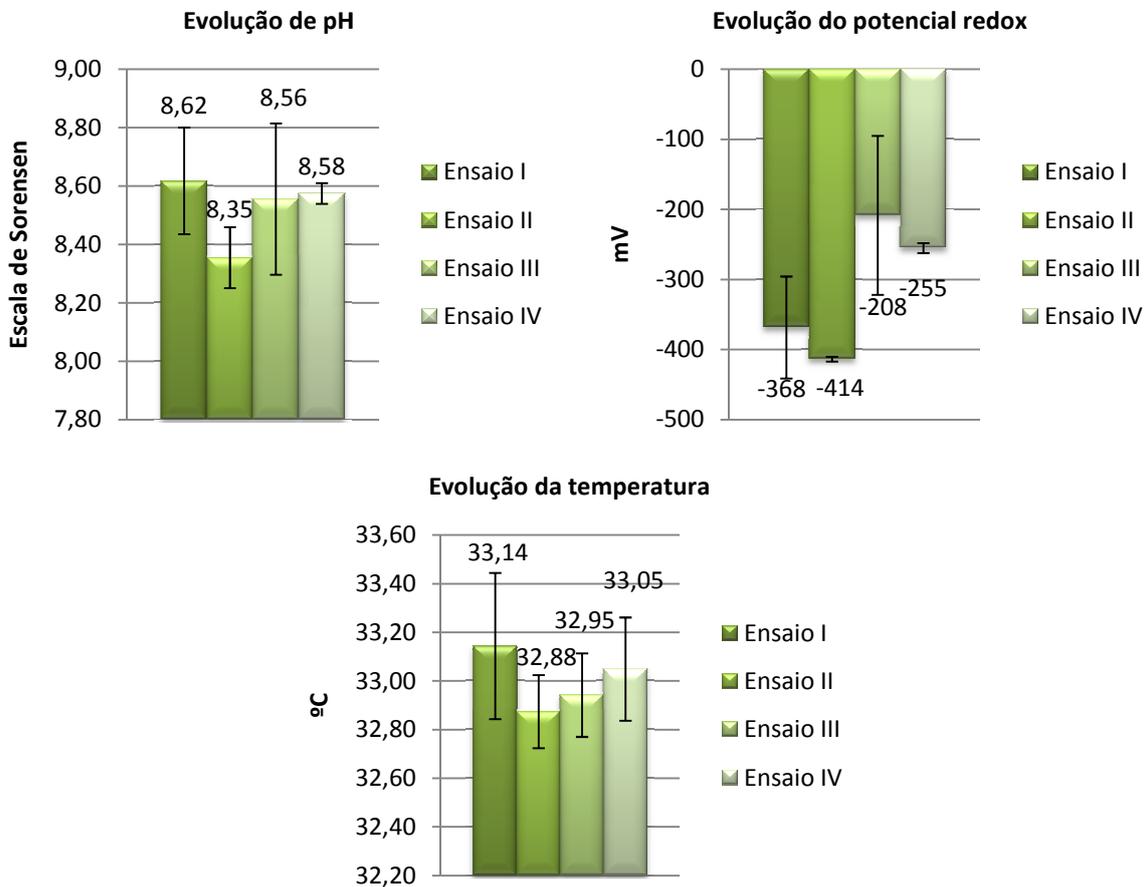


Figura 3.9 - Valores médios e desvios padrão relativos ao pH, potencial redox e temperatura no tanque anóxico durante os ensaios I a IV.

Conforme foi referido na secção relativa à descrição da unidade piloto, o tanque anóxico possuía uma cinta térmica regulada a 33°C. Por esse facto, os resultados relativos à temperatura no interior deste tanque possuem uma variabilidade reduzida, visto que a cinta térmica foi mantida ligada durante todo o trabalho.

No que concerne aos valores médios de potencial redox, estes são indicadores da manutenção das condições redutoras no interior do tanque anóxico, o que poderá ter favorecido a existência de condições adequadas à desnitrificação biológica. À excepção do ensaio III, em que o reactor anóxico registou uma tendência marcada para uma elevação do seu potencial redox, tendo atingido um máximo de -90 mV, e afastando-se assim progressivamente de condições acentuadamente redutoras, estas condições foram mantidas no interior do tanque anóxico nos ensaios I, II e IV.

Finalmente, os valores médios de pH mantiveram-se na gama de valores alcalinos, durante todos os ensaios, entre valores mínimos de 8,2 e máximos de 8,8.

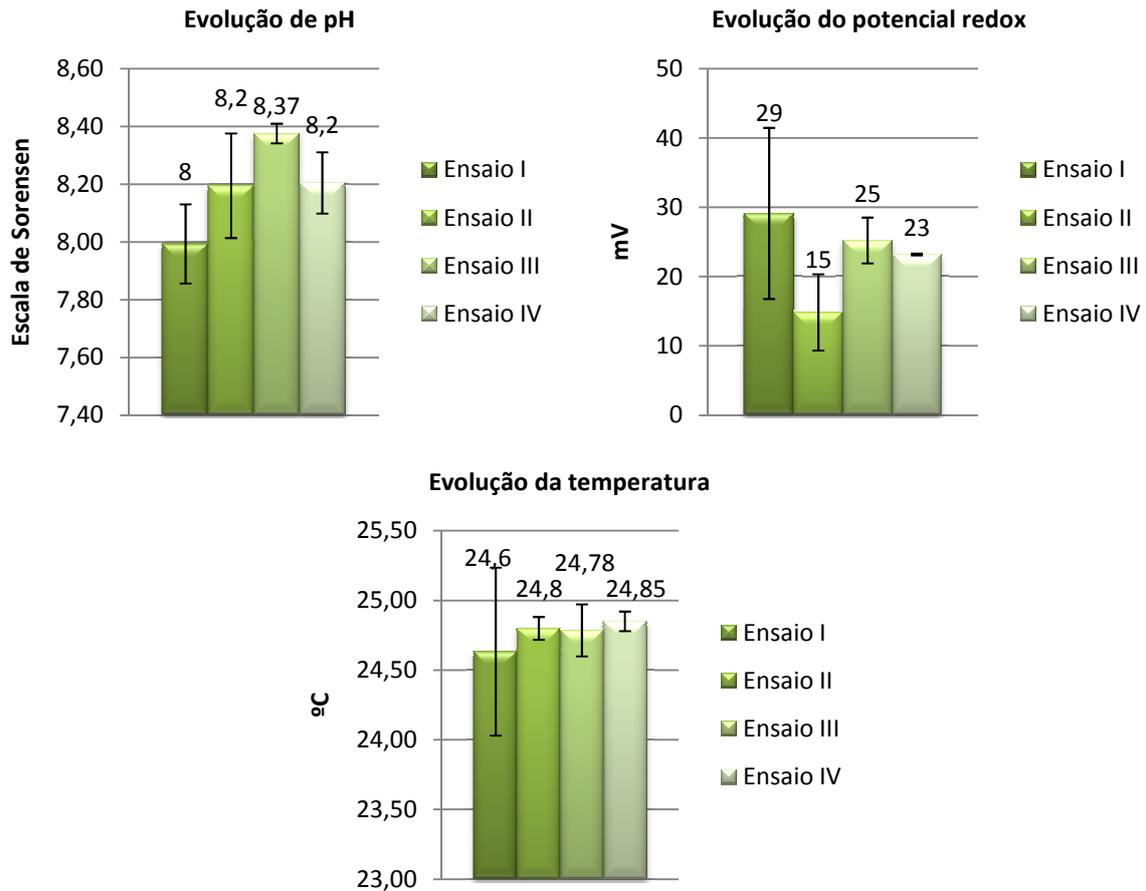


Figura 3.10 - Valores médios e desvios padrão relativos ao pH, potencial redox e temperatura no tanque aeróbio durante os ensaios I a IV.

Ao contrário do tanque anóxico, o tanque aeróbio não possuía manta de aquecimento, tendo ficado sujeito às temperaturas existentes no ambiente laboratorial, que rondaram o valor de 23 ± 2 °C. Ainda assim, a variabilidade de temperatura no interior do reactor foi pouco pronunciada, tendo-se mantido acima dos 24°C em todos os ensaios.

Os valores médios de potencial redox obtidos para este reactor são um indicador das condições oxidantes existentes no seu interior. De notar que, no ensaio II registaram-se os valores mais baixos de potencial redox, como consequência das condições fortemente redutoras que se estabeleceram no tanque anóxico durante este mesmo ensaio e que se reflectiram nos valores de potencial redox nos restantes órgãos da unidade piloto.

Por fim, os valores de pH no tanque aeróbio, ainda que menos alcalinos do que os verificados no tanque anóxico, não desceram para além do valor de 7,8 e registaram um valor máximo de 8,4.

3.3. Ensaio 0

Neste Ensaio 0, a unidade piloto foi operada com base nos caudais médios e tempos de retenção praticados na ETAR da ETVO no ano de 2010. Pretendeu-se verificar, a eficiência da etapa de nitrificação/desnitrificação obtida pela unidade piloto sob condições de operação idênticas às da ETAR da ETVO.

A **Figura 3.11** apresenta uma comparação entre os resultados obtidos no Permeado para a unidade piloto (amostragem única), e os resultados médios obtidos no Permeado da ETAR na ETVO no ano de 2010.

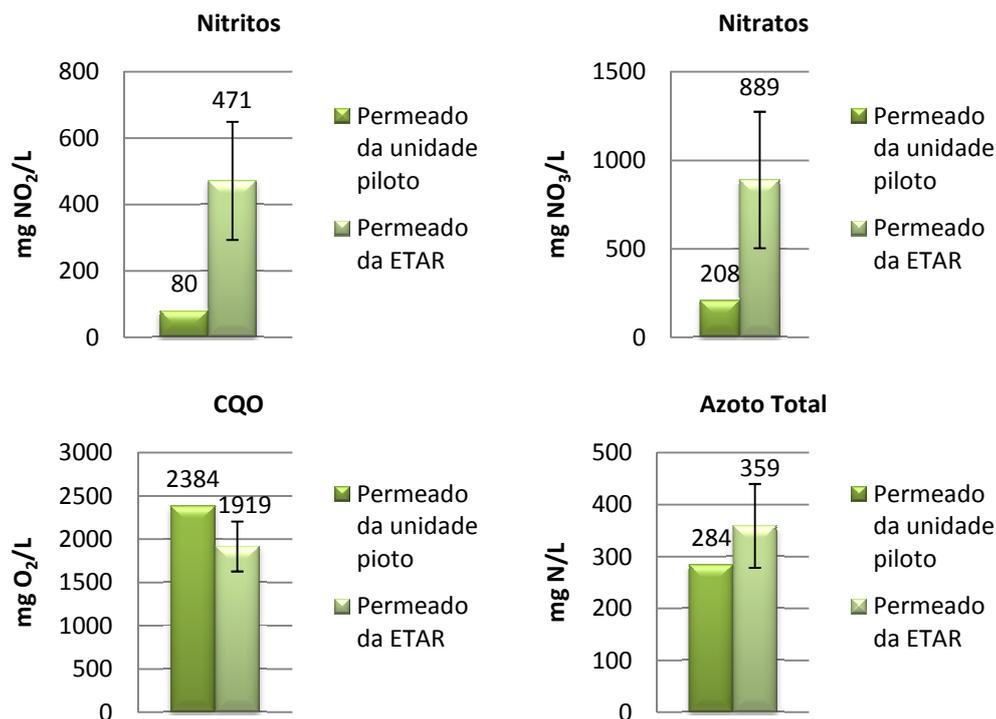


Figura 3.11 - Permeado da unidade piloto no ensaio 0, versus valores médios e desvios-padrão para o Permeado da ETAR da ETVO, no ano de 2010, para quatro parâmetros de controlo.

É possível verificar através da **Figura 3.11** que o Permeado da unidade piloto apresentou resultados inferiores nos teores de nitritos, nitratos e azoto total, e um valor superior na CQO, relativamente aos resultados médios apresentados pelo Permeado da ETAR da ETVO, em 2010, quando operada em condições idênticas. O valor mais elevado de CQO pode ter estado relacionado com uma menor capacidade de retenção de sólidos na membrana da unidade piloto, relativamente à membrana existente na ETAR da ETVO.

Uma vez verificados estes resultados relativos à qualidade do Permeado entre a unidade piloto e a ETAR da ETVO, sob as mesmas condições de operação, partiu-se então para os ensaios I a IV, cujos resultados se apresentam adiante e que, como já foi referido, visaram testar a aptidão do Hidrolisado enquanto fonte de carbono para o processo de desnitrificação.

3.4. Ensaio I

As Figuras 3.12 a 3.15 apresentam os resultados relativos aos parâmetros químicos de controlo da unidade piloto, tal como se referiu na subsecção 2.1.2.

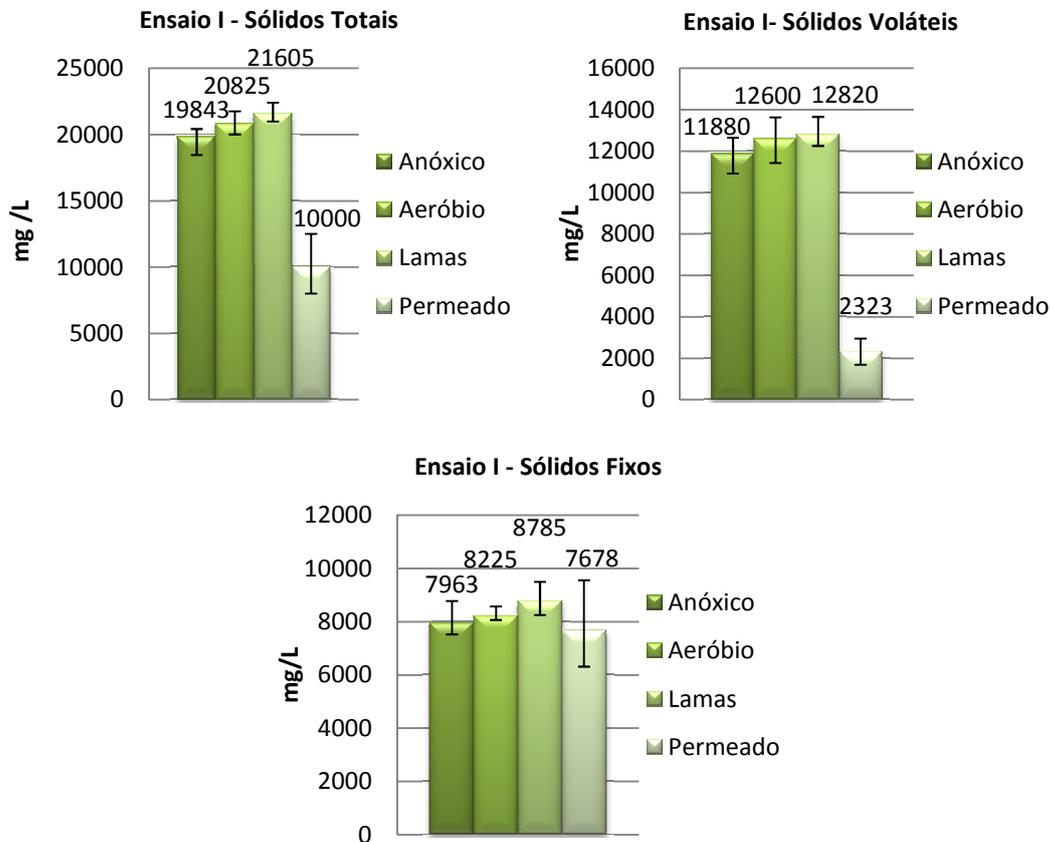


Figura 3.12 - Valores médios e desvios-padrão das concentrações de ST, SV e SF nos efluentes dos reactores biológicos da unidade piloto, nas Lamas e no Permeado, no ensaio I.

Neste ensaio I, a unidade piloto apresentou concentrações médias de sólidos totais, sólidos voláteis e sólidos fixos que variaram entre valores médios mínimos registados no Permeado, e valores médios máximos registados nas Lamas biológicas. Verifica-se aqui a eficácia que o sistema de clarificação adoptado demonstrou na remoção sólidos do efluente tratado e, como consequência, o aumento das concentrações médias dos mesmos nas lamas biológicas que ficaram retidas no sistema de filtração.

As concentrações intermédias destes sólidos foram registadas nos reactores biológicos, sendo que o reactor anóxico possuiu teores médios inferiores aos registados para o reactor aeróbio. Este facto pode ter-se devido, à adição de Hidrolisado diluído no reactor anóxico.

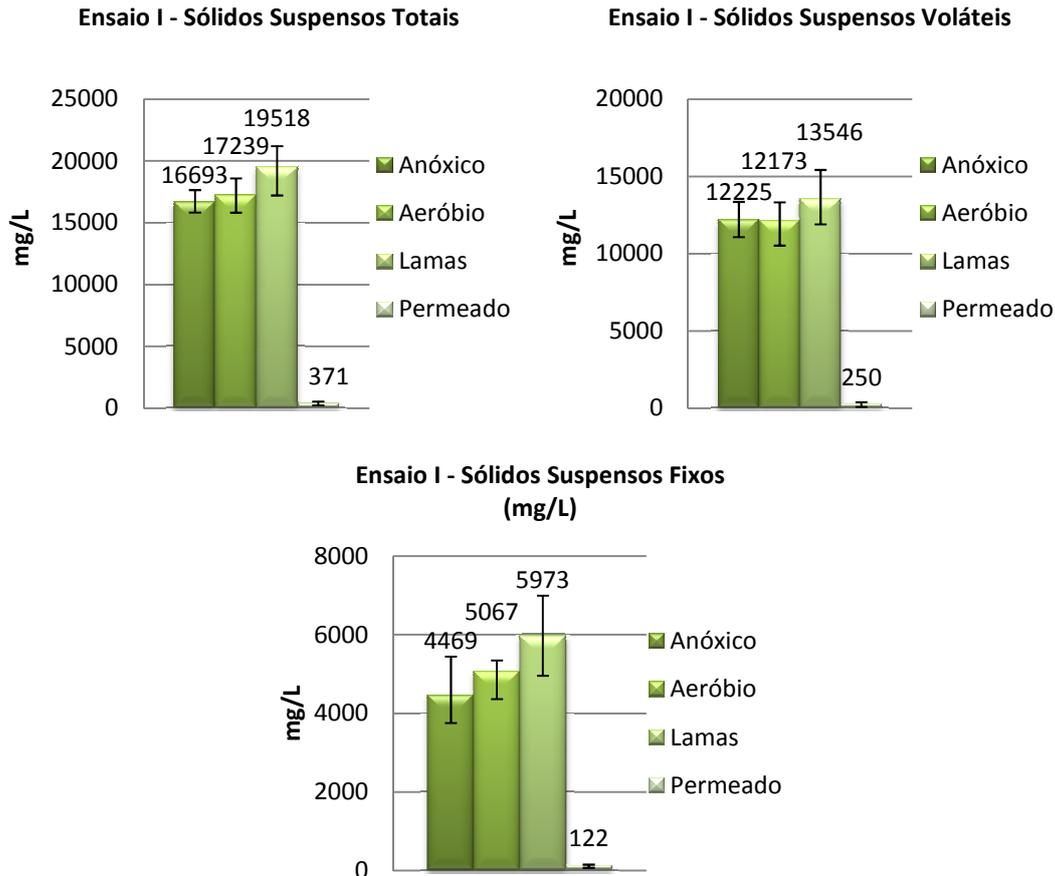


Figura 3.13 - Valores médios e desvios-padrão das concentrações de SST, SSV e SSF nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio I.

A unidade piloto apresentou teores de sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis e sólido suspensos fixos que, à semelhança da análise feita para a **Figura 3.11**, variaram entre valores de concentração mínimos no Permeado, e máximos nas Lamas biológicas. Verifica-se, novamente, a eficácia do sistema de clarificação adoptado em remover sólidos do efluente tratado, aumentando a concentração dos mesmos nas lamas biológicas que ficam retidas no sistema de filtração.

Os teores intermédios de sólidos foram verificados nos reactores biológicos, sendo que, na sua maioria, o reactor anóxico possui teores de sólidos inferiores aos do reactor aeróbio. Este facto pode ter sido devido, à adição de Hidrolisado diluído no reactor anóxico.

De referir ainda que a licença de descarga dos SMAS impõe uma concentração de SST no Permeado de 1000 mg/L. Neste ensaio I, os SST atingiram uma concentração média no Permeado de 371 mg/L, bastante abaixo do VMA imposto.

Na **Tabela 3.3** apresentam-se as percentagens de remoção/incremento de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF na unidade piloto, para o ensaio I. A percentagem de remoção foi calculada tendo em conta todas as contribuições de cada fluxo. Os valores negativos representam assim, incrementos de ST, SST, SV, SSV, SF e SSF que ocorreram em alguns casos.

Tabela 3.3 – Percentagens de remoção/incremento de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado no ensaio I.

% de variação (remoção/incremento)	ST	SV	SF	SST	SSV	SSF
Desnitrificado	1,98	4,7	-2,3	0,04	-5,8	5,2
Nitrificado	-4,9	-6,1	-3,3	-3,3	0,4	-13,4
Lamas	-3,7	-1,7	-6,8	-13,2	-11,3	-17,8
Permeado	53,7	81,9	12,6	98,1	98,2	97,9

Das percentagens apresentadas na **Tabela 3.3**, é de salientar, o papel das membranas na remoção de matéria não dissolvida do Permeado. A remoção da matéria particulada do Permeado implicou contudo, um incremento de sólidos nas Lamas, e no Nitrificado presente no reactor aeróbio.

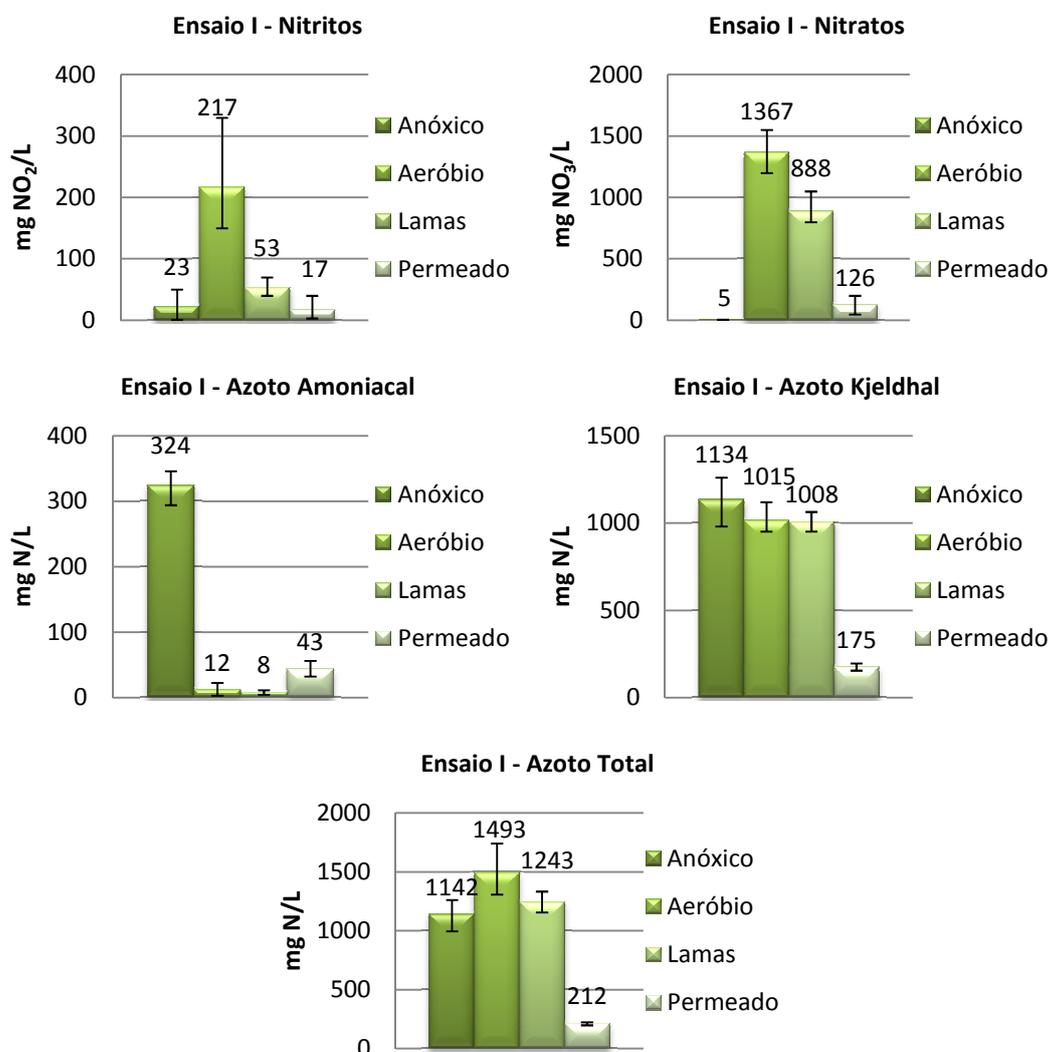


Figura 3.14 - Valores médios e desvios-padrão das concentrações de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto kjeldahl e azoto total nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio I.

Por comparação dos níveis de nitritos e nitratos no Permeado do ensaio 0 com o ensaio I, o Hidrolisado crivado e diluído a 1:05 aparentou possuir propriedades que o tornam susceptível de ser utilizado como fonte de carbono para a desnitrificação biológica do Centrifugado, já que as concentrações de nitratos e nitritos, no Permeado, foram bastante inferiores às registadas para o ensaio 0.

Ainda assim, nitritos, nitratos e azoto total apresentaram concentrações médias no Permeado acima dos VMA impostos pelos SMAS: os nitritos com 17 mg NO₂/L ficaram acima do VMA de 10 mg NO₂/L, os nitratos com 126 mg NO₂/L ultrapassaram o VMA de 80 mg NO₃/L e o azoto total com 212 mg N/L, ultrapassou o VMA de apenas 90 mg N/L. Apenas o azoto amoniacal cumpriu o VMA de 47 mg N/L com uma concentração média de 43 mg N/L.

Os níveis de nitritos, nitratos e azoto amoniacal verificados nos reactores biológicos apontam na mesma direcção, isto é, de o Hidrolisado poder vir a ser utilizado como fonte de carbono para a desnitrificação. As concentrações médias destes parâmetros de controlo nos reactores biológicos indicam que o reactor anóxico foi capaz de manter condições redutoras e o reactor aeróbio condições oxidantes, condições essas favoráveis à desnitrificação e nitrificação biológica, respectivamente. As elevadas concentrações médias de azoto Kjeldahl comparativamente às concentrações médias de azoto amoniacal no interior da unidade piloto, demonstram a importância do azoto orgânico para o balanço de azoto no sistema, associadas às elevadas concentrações de SV e SSV que estiveram em circulação na unidade piloto.

Na **Tabela 3.4** apresentam-se as percentagens de remoção/incremento de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto Kjeldahl e azoto total na unidade piloto para o ensaio I.

Tabela 3.4 – Percentagens de remoção/incremento de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto Kjeldahl e azoto total no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado no ensaio I.

% de variação (remoção/incremento)	Nitritos	Nitratos	Azoto Amoniacal	Azoto Kjeldahl	Azoto Total
Desnitrificado	82,2	99,5	-2,8	6,3	25,2
Nitrificado	-884,9	-28672	96,3	10,5	-30,7
Lamas	75,4	35,1	35,8	0,7	16,8
Permeado	68,4	85,8	-464	82,6	82,9

De referir a elevada remoção de nitratos e nitritos verificada no reactor anóxico, sinal de que a desnitrificação decorreu eficazmente. O processo de nitrificação também decorreu com eficácia, pois as percentagens negativas elevadas registadas no tanque aeróbio, indicam o elevado incremento de nitritos e nitrato que aí teve lugar, por conversão do azoto amoniacal afluente.

Aparentemente, nas lamas retidas no sistema de filtração também se estabeleceram condições favoráveis à desnitrificação, embora com eficiências de remoção bastante inferiores comparativamente às registadas no tanque anóxico.

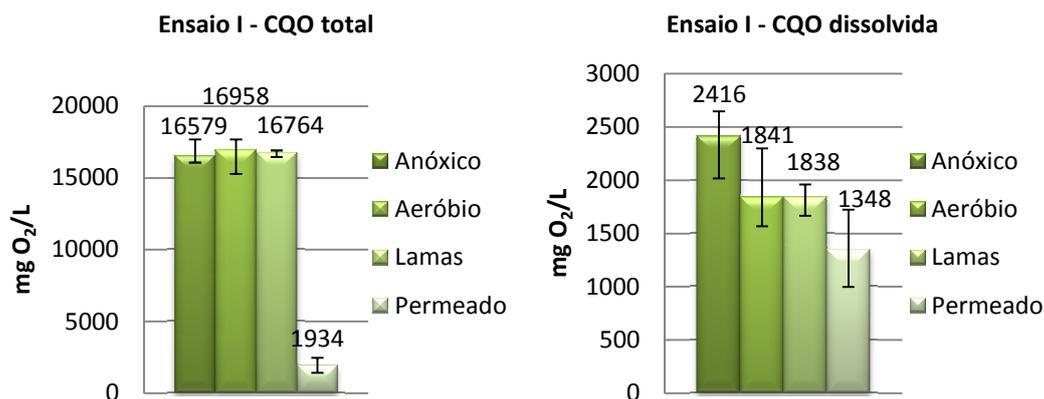


Figura 3.15 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de CQO total e CQO dissolvida para os efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio I.

Na remoção de CQO total do Centrifugado (**Figura 3.15**), o sistema de filtração aparentou ter tido um papel fundamental nessa remoção, embora para valores, no Permeado, ainda superiores aos 1500 mg O₂/L estipulados pelos SMAS de Oeiras e Amadora. No caso da CQO total, as concentrações médias obtidas neste ensaio I, para o Permeado, mantiveram-se bastante próximas das concentrações médias de CQO total obtidas na ETAR da ETVO com valores na ordem dos 1934 mg/L. Destes 1934 mg/L, 69,7% eram provenientes da CQO dissolvida.

Na **Tabela 3.5** apresentam-se as percentagens de remoção/incremento de CQO total e CQO dissolvida na unidade piloto para o ensaio I.

Tabela 3.5 – Percentagens de remoção/incremento de CQO total e CQO dissolvida no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado no ensaio I.

% de variação (remoção/incremento)	% de variação	
	CQO total	CQO dissolvida
Desnitrificado	2,7	15,3
Nitrificado	- 2,3	23,8
Lamas	1,14	0,16
Permeado	88,5	26,7

De assinalar o papel do sistema de filtração na remoção de CQO total e CQO dissolvida do Permeado, ainda que uma remoção de CQO dissolvida quase idêntica tenha sido apresentada no Nitrificado. A existência de alguma actividade microbiana nas Lamas fica assinalada com a pequena remoção de CQO total e dissolvida que aí ocorreu.

3.5. Ensaio II

Neste segundo ensaio, pretendeu-se aferir se uma diminuição na porosidade da membrana do sistema de filtração da unidade piloto permitiria obter melhores resultados nos parâmetros químicos do Permeado.

Os resultados deste ensaio são apresentados nas Figuras 3.16 a 3.19.

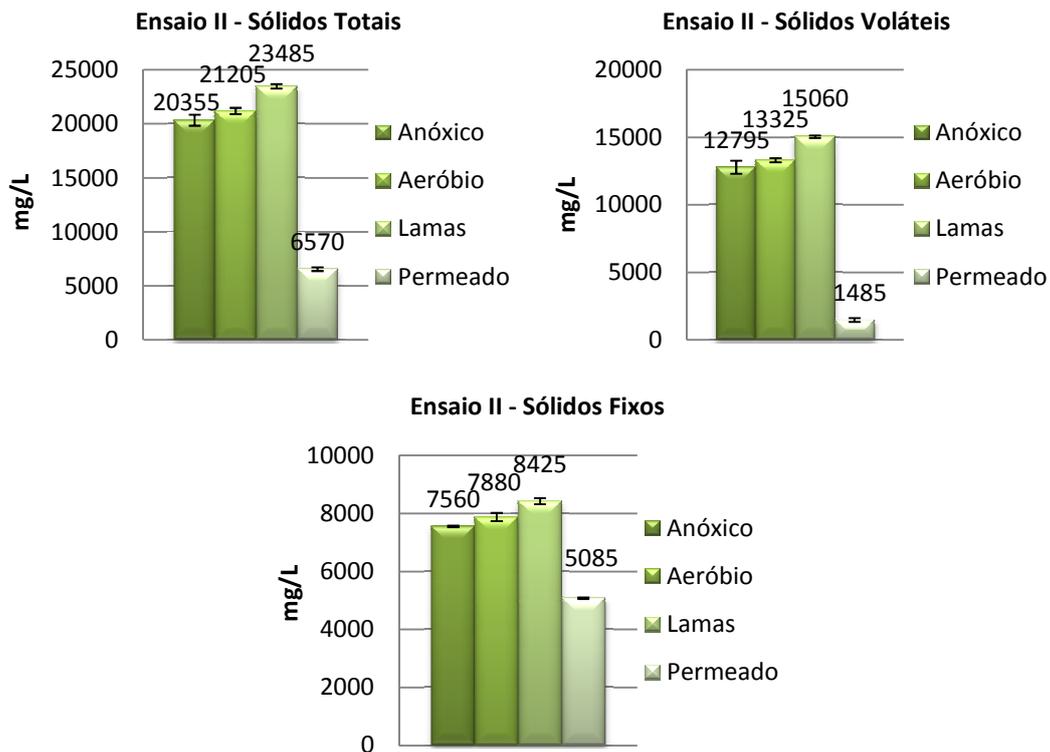


Figura 3.16 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de ST, SV e SF para os efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio II.

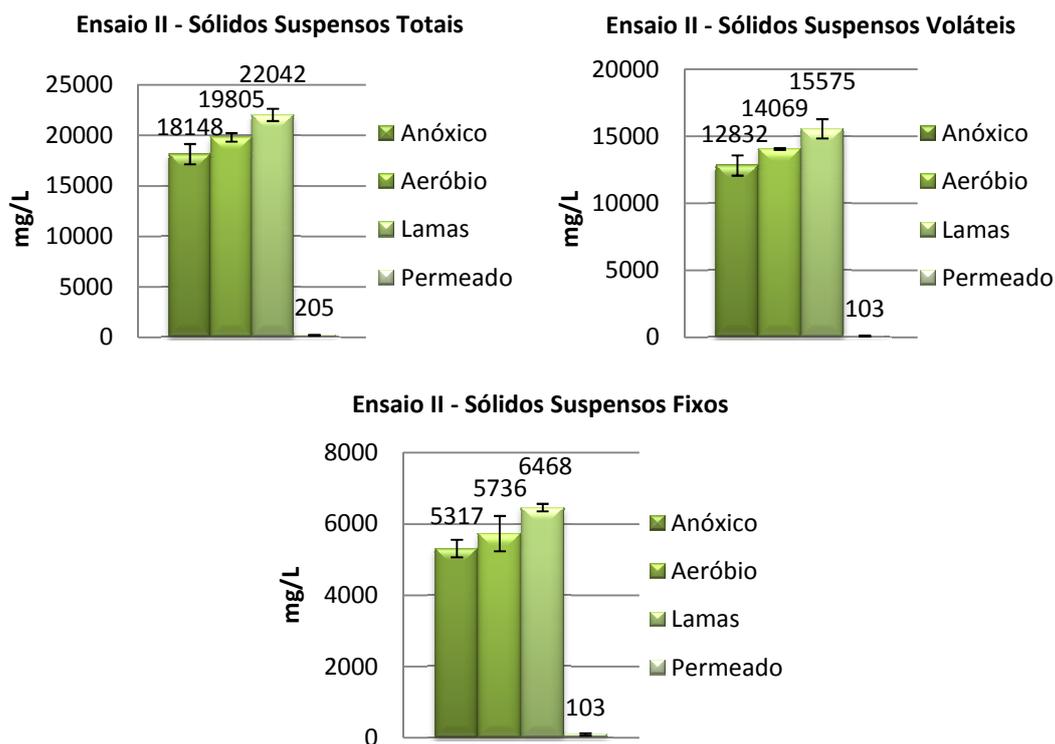


Figura 3.17 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de SST, SSV e SSF para os efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio II.

Por observação das **Figuras 3.16** e **3.17** e por comparação com os resultados obtidos no ensaio I é possível concluir que, no Permeado, ocorreu uma redução global das concentrações médias de sólidos existentes nesta água tratada, quando se adoptou para este ensaio II uma nova membrana de filtração com uma porosidade de 5 μm . A eficiência de remoção dos ST do Permeado, por parte do sistema de filtração, subiu de 52% no ensaio I para 69% neste ensaio II, representando um acréscimo de 17% na sua remoção. Para os SV, as membranas apresentaram, neste ensaio II, uma eficiência de remoção de 89%, contra os 82% apresentados no ensaio I, representando um acréscimo de 7% na sua remoção. Por sua vez, para os SF, a eficiência de remoção nas membranas subiu de 7%, no ensaio I, para 35%, neste ensaio II, o que representa um acréscimo de 28% na sua remoção.

A tendência de redução de concentrações médias de sólidos no Permeado, do ensaio I para o ensaio II, estende-se para os sólidos suspensos. A eficiência de remoção dos SST, no sistema de filtração, passou de 98%, no ensaio I, para 99% neste ensaio II, o que representa um acréscimo de eficiência de 1%. Por sua vez, a eficiência de remoção dos SSV subiu de 98%, no ensaio I, para 99,3%, neste ensaio II, o que corresponde a um acréscimo de 1,3% de eficiência de remoção. Finalmente, a eficiência de remoção dos SSF, por parte do sistema de filtração, subiu de 97%, no ensaio I, para 98%, neste ensaio II, o que representa um acréscimo de 1% de eficiência.

No que diz respeito aos sólidos em circulação no interior da unidade piloto, manteve-se a tendência assinalada no ensaio I de o reactor anóxico possuir teores de sólidos inferiores aos verificados para o reactor aeróbio. Contudo, os teores de sólidos em circulação nos reactores biológicos e presentes

nas lamas sofreram um aumento, seguramente derivado da redução da porosidade da membrana de filtração, que era de 10 µm no ensaio I, e de 5 µm neste ensaio II, e devido ao caudal de purga de lama que se manteve idêntico nestes dois ensaios, resultando assim, numa maior retenção de sólidos no sistema.

À semelhança do que foi verificado no ensaio I, a concentração média de SST no Permeado, neste ensaio II, ficou abaixo do VMA de 1000 mg/L, com um valor de apenas 205 mg/L.

Na **Tabela 3.6** apresentam-se as percentagens de remoção/incremento de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF na unidade piloto no decorrer deste ensaio II.

Tabela 3.6 – Percentagens de remoção/incremento de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF no Denitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio II.

% de variação (remoção/incremento)	ST	SV	SF	SST	SSV	SSF
Desnitrificado	2,8	4,8	-0,7	3,1	2,1	-2,2
Nitrificado	-4,2	-4,1	-4,2	-9,1	-9,6	-7,8
Lamas	-10,7	-13	-6,9	-11,3	-10,7	-12,7
Permeado	72	90,1	39,6	99,1	99,3	98,4

Das percentagens apresentadas na Tabela **3.6** é de salientar, novamente, o papel das membranas na remoção de matéria não dissolvida, embora aqui com maiores percentagens de remoção do que as apresentadas para o ensaio I, devido seguramente à porosidade mais reduzida da membrana utilizada neste ensaio. A remoção da matéria particulada do Permeado implicou contudo, um incremento de sólidos nas lamas, e no Nitrificado.

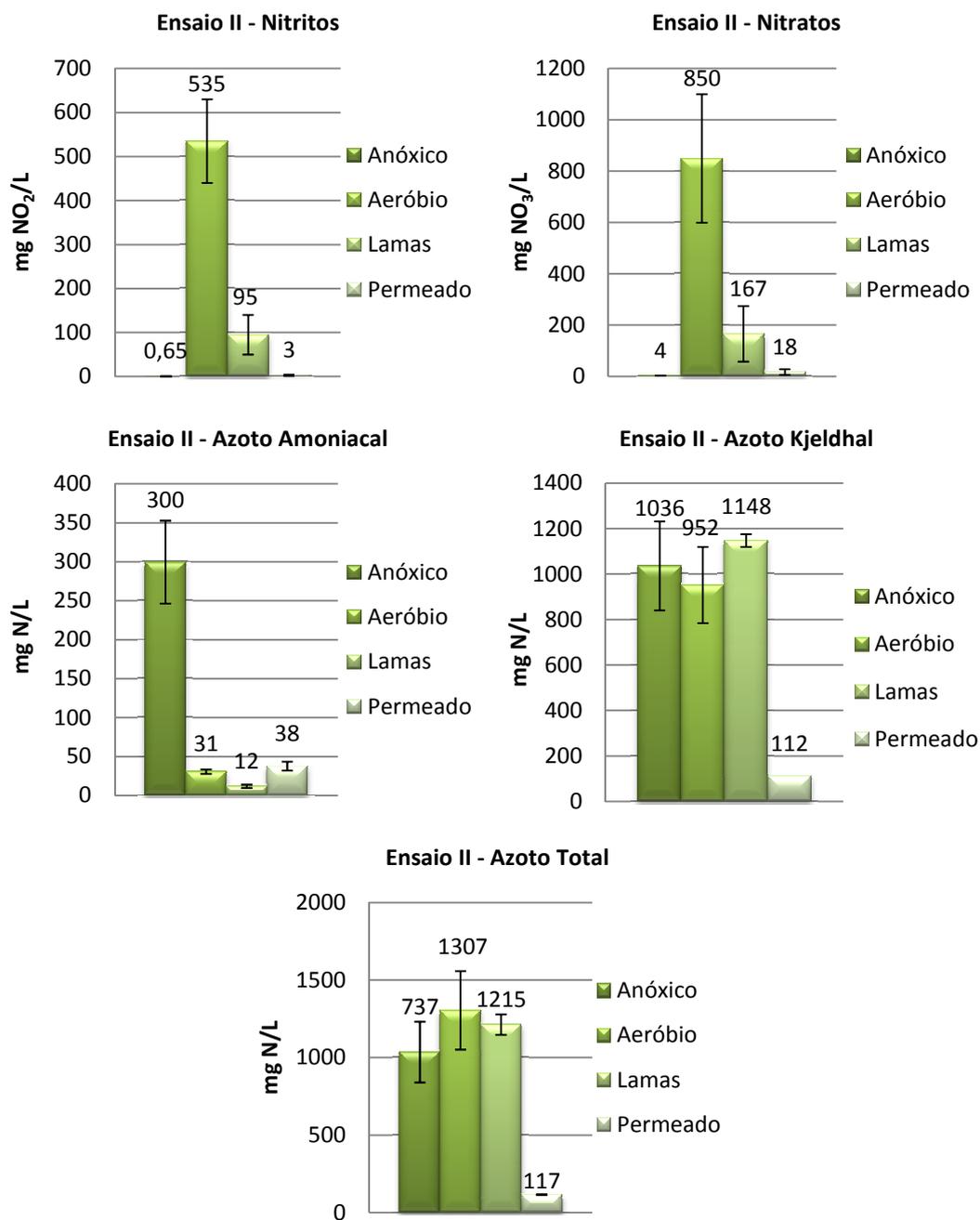


Figura 3.18 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de Nitritos, Nitratos, Azoto Amoniacal, Azoto Kjeldahl e Azoto Total para os efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio II.

No que concerne aos nitritos e nitratos e por comparação com os resultados obtidos no Permeado do ensaio I, existiu, neste ensaio II, um acréscimo nas eficiências de remoção de concentração dos mesmos. A eficiência de remoção de nitritos, nas membranas, subiu de 92%, no ensaio I, para 94%, neste ensaio II, o que representa um acréscimo da eficiência de remoção de nitritos de 2%. Por sua vez, a eficiência de remoção de nitratos, por parte das membranas, subiu de 91%, no ensaio I, para 98% neste ensaio II, o que corresponde a um aumento de eficiência de remoção de 7%. Os nitritos e nitratos cumpriram, neste ensaio II os VMA impostos, ao Permeado, pelos SMAS de Oeiras e Amadora de 10 mg NO₂/L e 80 mg NO₃/L, respectivamente.

À semelhança da análise efectuada para os nitritos e nitratos, também o azoto Kjeldahl e o azoto total verificaram aumentos nas eficiências de remoção no sistema de filtração, quando comparadas com as apresentadas no ensaio I. A ineficiência na remoção de azoto amoniacal verificada poderá ter estado relacionada com a degradação de uma fracção das lamas existentes no sistema de filtração, devido a metabolismo endógeno. O azoto amoniacal terá sido assim libertado para o Permeado, onde se registaram concentrações superiores às obtidas no Nitrificado. A eficiência de remoção do azoto Kjeldahl subiu de 83%, no ensaio I, para 88%, neste ensaio II, o que corresponde a um aumento de eficiência de remoção de 5%. Por fim, a eficiência de remoção do azoto total, subiu de 86%, no ensaio I, para 91% neste ensaio II, tendo a eficiência de remoção aumentado 5%.

A concentração média de azoto amoniacal de 38 mg N/L obtida neste ensaio II, para o Permeado, cumpre o VMA de 47 mg N/L imposto pelos SMAS. Já o mesmo não acontece para o azoto total que com uma concentração média de 117 mg N/L fica ainda acima dos 90 mg N/L impostos pelos SMAS.

À semelhança do que foi mencionado para o ensaio I, as elevadas concentrações médias de azoto Kjeldahl comparativamente às concentrações médias de azoto amoniacal no interior da unidade piloto, neste ensaio II, demonstram de novo a importância do azoto orgânico para o balanço de azoto no sistema, associadas às elevadas concentrações de SV e SSV em circulação na unidade piloto, que neste ensaio II foram superiores às verificadas para o ensaio I.

Na **Tabela 3.7** apresentam-se as percentagens de remoção/incremento de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto Kjeldahl e azoto total na unidade piloto para o ensaio II.

Tabela 3.7 – Percentagens de remoção/incremento de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto Kjeldahl e azoto total no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado no ensaio II.

% de variação (remoção/incremento)	Nitritos	Nitratos	Azoto Amoniacal	Azoto Kjeldahl	Azoto Total
Desnitrificado	99,8	99,3	8,3	14,7	18,9
Nitrificado	-82208	-24186	89,7	8,1	0,02
Lamas	82,2	80,4	61,4	-20,6	7,1
Permeado	97	89,2	-217,6	90,2	90,4

Neste ensaio II, o tanque anóxico apresentou uma remoção de nitratos 0,2% inferior à que foi obtida no ensaio I, e um aumento de 17,6% na remoção de nitritos, comparativamente ao valor registado no ensaio I.

As Lamas continuaram neste ensaio II, a demonstrar capacidade para realizar desnitrificação do caudal de Nitrificado que lhe afluía, com percentagens de remoção superiores às registadas no ensaio I.

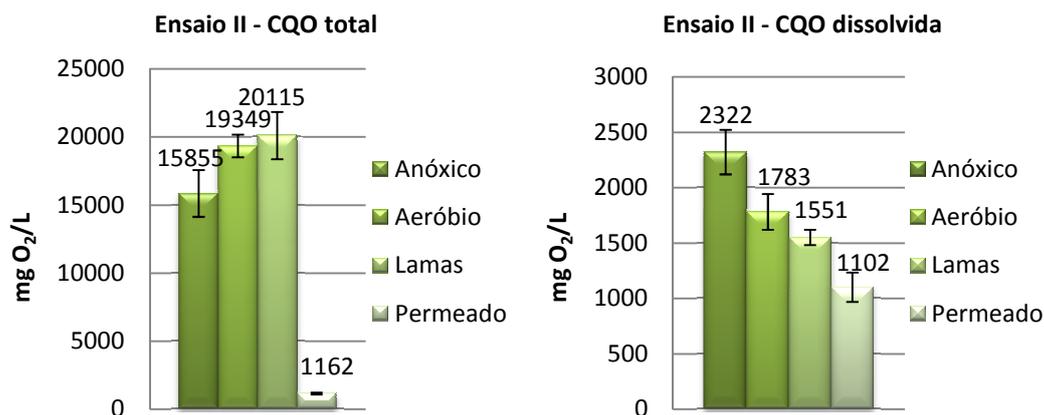


Figura 3.19 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de CQO total e CQO dissolvida nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio II.

Também na CQO total e dissolvida, a menor porosidade da membrana de filtração teve um papel fundamental na redução das concentrações médias destes parâmetros no Permeado. A eficiência de remoção da CQO total, apresentada pelo sistema de filtração, subiu de 89%, no ensaio I, para 94% neste ensaio II, o que correspondeu a um aumento de eficiência de remoção de 5%. Por sua vez, a eficiência de remoção da CQO dissolvida subiu de 27%, no ensaio I, para 39% neste ensaio II, representando um aumento de eficiência de remoção de 12%. Neste ensaio II, a CQO total, presente no Permeado, já cumpriu o VMA de 1500 mg O₂/L imposto pelos SMAS.

No **Tabela 3.8** apresentam-se as percentagens de remoção/incremento de CQO total e CQO dissolvida na unidade piloto para o ensaio II.

Tabela 3.8 – Percentagens de remoção/incremento de CQO total e CQO dissolvida no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado no ensaio II.

% de variação (remoção/incremento)	CQO total	CQO dissolvida
Desnitrificado	17,4	15,4
Nitrificado	-22	23,2
Lamas	-3,9	13
Permeado	94,2	29

Por análise da **Tabela 3.8**, verifica-se que o sistema de filtração foi, uma vez mais, fundamental na remoção de CQO total e CQO dissolvida do Permeado.

A existência de alguma actividade microbiana nas lamas pode justificar a pequena remoção de CQO dissolvida que aí ocorreu.

3.6. Ensaio III

Com o objectivo de minimizar o doseamento do Hidrolisado sem comprometer a etapa de desnitrificação e procurando reduzir o balanço de azoto no sistema para valores inferiores aos dos ensaios I e II, foi realizado o ensaio III. Os resultados deste ensaio são apresentados nas **Figuras 3.20 a 3.23**. A concretização do doseamento mínimo de Hidrolisado efectuou-se pelo aumento do factor de diluição, que passou de 1:05, nos ensaios anteriores, para 1:10, neste ensaio III, correspondendo a uma adição de CBO₅ de 3700 mg O₂/L.

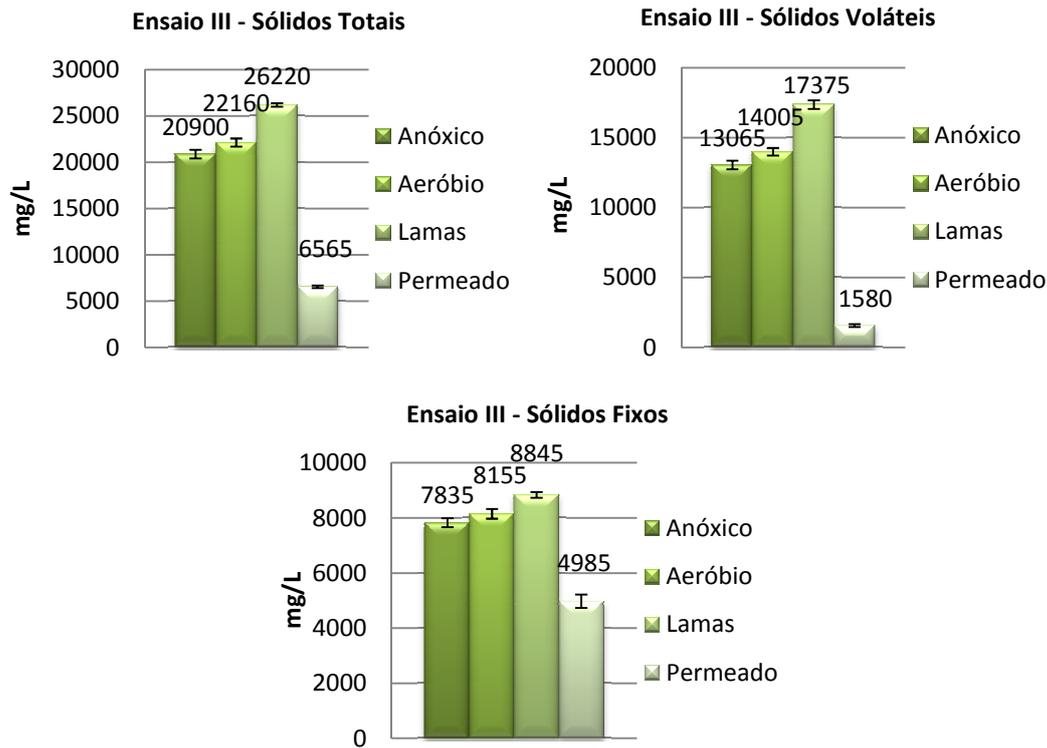


Figura 3.20 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de ST, SV e SF nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio III.

Apesar do aumento do factor de diluição do Hidrolisado para 1:10, as concentrações médias de ST, SV e SF não sofreram alterações significativas relativamente às registadas no ensaio II.

As concentrações médias de sólidos mais elevadas registaram-se, uma vez mais, nas lamas biológicas existentes no sistema de filtração, devido ao efeito de concentração a que as lamas ficam sujeitas neste órgão da unidade piloto. Ainda, à semelhança do evidenciado para o ensaio II, o tanque anóxico manteve ainda neste ensaio III concentrações de sólidos totais, voláteis e fixos, inferiores às registadas no tanque aeróbio, provavelmente devido, à adição de Hidrolisado diluído no reactor anóxico.

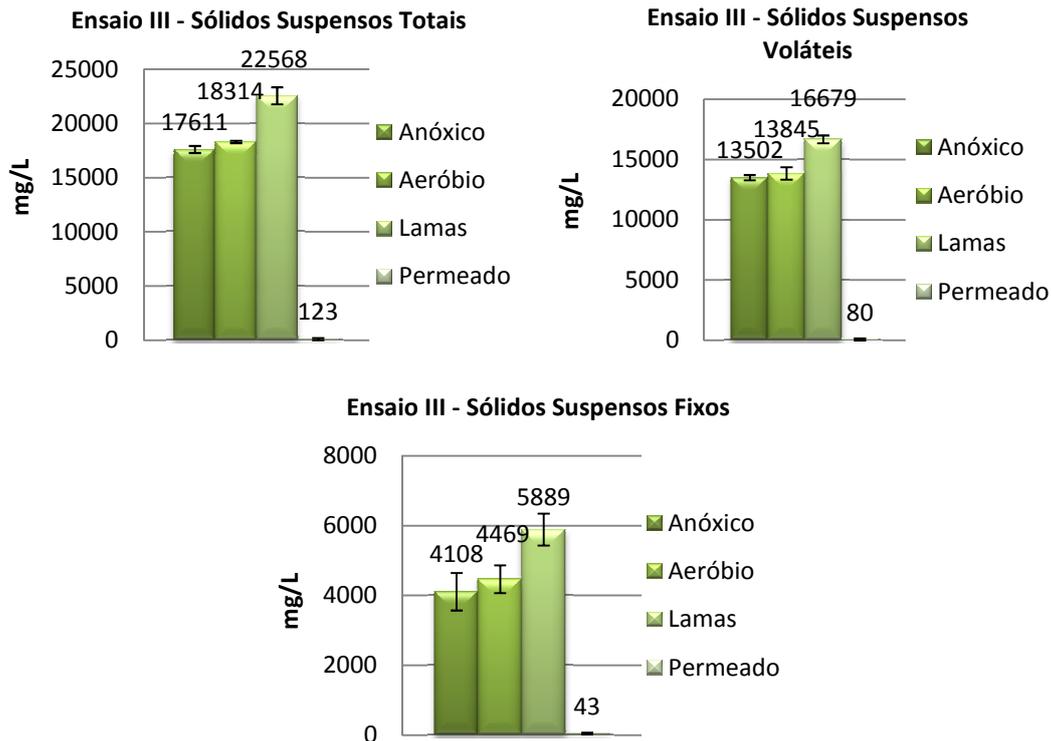


Figura 3.21 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de SST, SSV e SSF nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio III.

De forma idêntica, apesar do aumento do factor de diluição do Hidrolisado para 1:10, as concentrações médias de SST, SSV e SSF não sofreram alterações significativas relativamente às registadas no ensaio II.

Por observação das **Figuras 3.20 e 3.21** e por comparação com os resultados obtidos no ensaio II, é possível concluir que, no Permeado, ocorreu uma redução global das concentrações médias de sólidos existentes nesta água tratada, quando se adoptou para este ensaio III um factor de diluição do Hidrolisado de 1:10. A eficiência de remoção dos ST do Permeado, por parte do sistema de filtração, subiu de 69%, no ensaio II, para 70%, neste ensaio III, representando um acréscimo de 1% na sua remoção. Para os SV, as membranas apresentaram, neste ensaio III, uma eficiência de remoção de 89%, igual aos 89% apresentados no ensaio II. Por sua vez, para os SF, a eficiência de remoção nas membranas subiu de 35%, no ensaio II, para 39%, neste ensaio III, o que representa um acréscimo de 4% na sua eficiência de remoção.

A tendência de redução de concentrações médias de sólidos no Permeado, do ensaio II para o ensaio III, estendeu-se para os sólidos suspensos. A eficiência de remoção dos SST, no sistema de filtração, passou de 99%, no ensaio II, para 99,3% neste ensaio III, o que representa um acréscimo de eficiência de 0,3%. Por sua vez a eficiência de remoção dos SSV subiu de 99,3%, no ensaio II, para 99,4%, neste ensaio III, o que corresponde a um acréscimo de 0,1% de eficiência de remoção. Finalmente, a eficiência de remoção dos SSF, por parte do sistema de filtração, subiu de 98%, no ensaio II, para 99,1%, neste ensaio III, o que representa um acréscimo de 1,1% de eficiência.

As concentrações médias de sólidos suspensos mais elevadas registaram-se, de novo, nas lamas biológicas existentes no sistema de filtração, devido ao efeito de concentração a que as lamas ficam sujeitas neste órgão da unidade piloto. À semelhança do evidenciado para o ensaio II, o tanque anóxico manteve ainda neste ensaio III concentrações de sólidos inferiores às registadas no tanque anóxico, provavelmente devido à adição de Hidrolisado diluído no reactor anóxico.

À semelhança do verificado nos ensaios I e II, a concentração média de SST no Permeado neste ensaio III ficou abaixo do VMA de 1000 mg/L com um valor de apenas 123 mg/L. Fica aqui demonstrada a eficácia da membrana de cordão, instalada na transição do ensaio I para o ensaio II, que conseguiu neste ensaio III reter 40 % mais de sólidos suspensos totais, relativamente aos SST retidos no ensaio II.

Na **Tabela 3.9** apresentam-se as percentagens de remoção/incremento de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF na unidade piloto no decorrer deste ensaio III.

Tabela 3.9 – Percentagens de remoção/incremento de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio III.

% de variação (remoção/incremento)	ST	SV	SF	SST	SSV	SSF
Desnitrificado	3	6	-2,4	0,5	-2,8	5,6
Nitrificado	-6,0	-7,2	-4,1	-3,9	-2,5	-8,8
Lamas	-18,3	-24	-8,5	-23,2	-20,5	-31,7
Permeado	74,9	90,9	43,6	99,5	99,5	99,3

Da **Tabela 3.9**, conclui-se que se mantiveram como principais responsáveis pela remoção de sólidos do sistema, o reactor anóxico e o sistema de filtração.

As elevadas remoções de sólidos do Permeado verificaram-se devido à reduzida porosidade da membrana instalada no sistema de filtração. Esta remoção de sólidos do Permeado, provocou um incremento de matéria particulada nas lamas, incremento esse traduzido pelos valores negativos apresentados na **Tabela 3.9**.

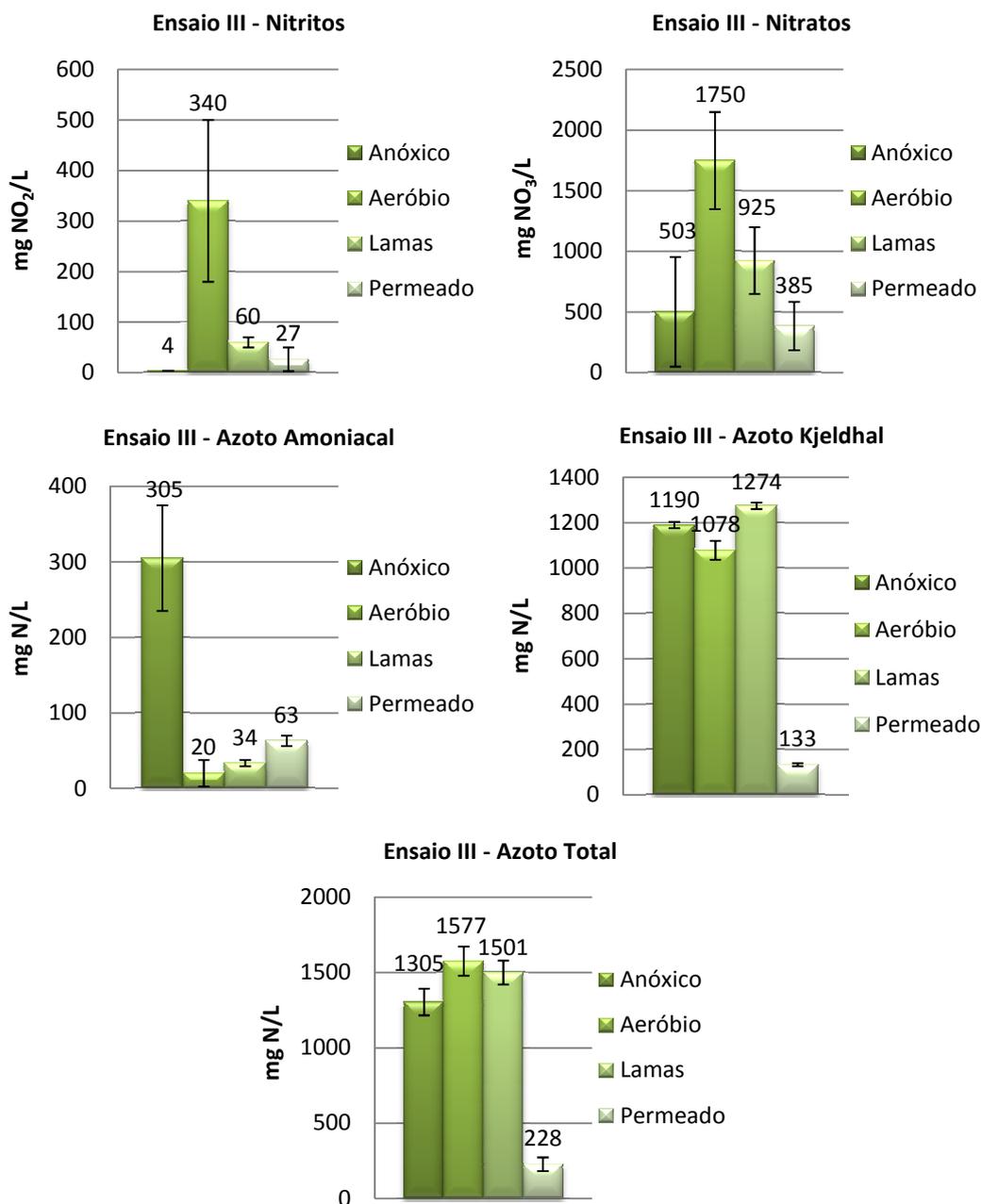


Figura 3.22 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de Nitritos, Nitratos, Azoto Amoniacal, Azoto Kjeldahl e Azoto Total nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio III.

Em comparação com os resultados obtidos no ensaio II, para as concentrações médias de nitritos e nitratos, é notório o aumento das concentrações destas formas de azoto, tanto no Permeado, como no tanque anóxico da unidade piloto. Uma análise conjunta com os valores médios de potencial redox obtidos para este ensaio (**Figura 3.9**) sugere que terá ocorrido um afastamento das condições redutoras óptimas no tanque anóxico, o que comprometeu a eficiência da desnitrificação biológica que aí ocorreu. Registou-se assim, no tanque anóxico, uma elevação da concentração média de nitritos de 0,65 mg NO₂/L, no ensaio II, para 4 mg NO₂/L, no ensaio III, e uma elevação da concentração média de nitratos de 4 mg NO₃/L, no ensaio II, para 503 mg NO₃/L, no ensaio III. Este acréscimo de nitritos e nitratos no tanque anóxico, reflectiu-se na qualidade do Permeado, que apresentou aumentos das suas concentrações médias em nitritos e nitratos de 3 mg NO₂/L e 18 mg

NO₃/L, no ensaio II, para 27 mg NO₂/L e 385 mg NO₃/L, no ensaio III, ultrapassando largamente os VMA impostos pelos SMAS para estes parâmetros de controlo.

Os teores de azoto amoniacal obtidos neste ensaio III salientam a capacidade que o tanque aeróbio teve em manter as condições de oxidação, não tendo existido qualquer interferência negativa na nitrificação que aí ocorreu, mas sim um aumento da taxa de nitrificação, já que as concentrações médias de azoto amoniacal no tanque aeróbio desceram de 31 mg N/L, no ensaio II, para 20 mg N/L, neste ensaio III. À semelhança do que foi mencionado para os ensaios I e II, neste ensaio III, as elevadas concentrações médias de azoto Kjeldahl comparativamente às concentrações médias de azoto amoniacal no interior da unidade piloto, continuam a demonstrar a importância que o azoto orgânico teve para o balanço de azoto no sistema, associadas às elevadas concentrações de SV e SSV em circulação na unidade piloto, que neste ensaio III foram idênticas às verificadas para o ensaio II.

Na **Tabela 3.10** apresentam-se as percentagens de remoção/incremento de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto Kjeldahl e azoto total na unidade piloto, para o ensaio III.

Tabela 3.10 – Percentagens de remoção/incremento de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto Kjeldahl e azoto total no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado no ensaio III.

% de variação (remoção/incremento)	Nitritos	Nitratos	Azoto Amoniacal	Azoto Kjeldahl	Azoto Total
Desnitrificado	98,1	57,2	1,2	6,7	18,5
Nitrificado	-8847	-248,3	93,3	9,4	-20,8
Lamas	82,3	47,1	-65,5	-18	4,8
Permeado	55,8	58,4	-87,5	89,5	84,8

Por análise da **Tabela 3.10** reforça-se assim o decréscimo verificado na eficiência da desnitrificação que ocorreu no interior do tanque anóxico, sendo que a remoção de nitratos caiu de 99,3%, no ensaio II, para 57,2%, neste ensaio III.

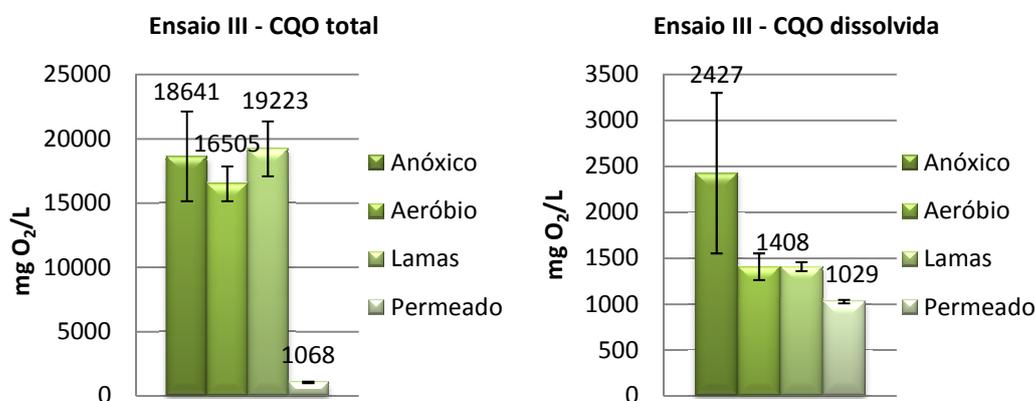


Figura 3.23 - Valores médios e desvios padrão das concentrações de CQO total e CQO dissolvida nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio III.

No que diz respeito à CQO total e dissolvida, neste ensaio III existiu uma redução das concentrações médias destes parâmetros no Permeado, tanque aeróbio e lamas biológicas da unidade piloto. Possivelmente pelo maior factor de diluição empregue neste ensaio ao Hidrolisado, as concentrações médias de CQO total e dissolvida no Permeado desceram de 1162 mg O₂/L e 1102 mg O₂/L para 1068 mg O₂/L e 1029 mg O₂/L, respectivamente. A eficiência de remoção de CQO total no sistema de filtração, atingiu os 93,6%, neste ensaio III, 0,4% menos do que os 94 % verificados no ensaio II. Já a eficiência de remoção da CQO dissolvida situou-se nos 27%, neste ensaio III, 12% menos do que os 39% obtidos no ensaio II. Ainda assim, o Permeado, no ensaio III, continuou a cumprir o VMA imposto à CQO total.

Na **Tabela 3.11** apresentam-se as percentagens de remoção/incremento de CQO total e CQO dissolvida na unidade piloto, para o ensaio III.

Tabela 3.11 – Percentagens de remoção/incremento de CQO total e CQO dissolvida no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado no ensaio III.

% de variação (remoção/incremento)	CQO total	CQO dissolvida
Desnitrificado	-12	-10,5
Nitrificado	11,5	42
Lamas	-16,5	0
Permeado	94,4	26,9

A remoção de CQO total parece ter sido ligeiramente prejudicada com o aumento do factor de diluição do Hidrolisado, já que, apesar de no reactor aeróbio, e no Permeado, ter existido remoção de CQO total e dissolvida, um ligeiro incremento deste parâmetro ficou registado para o reactor anóxico e as lamas. Nas lamas este incremento deveu-se, certamente, ao efeito de concentração a que as lamas estão sujeitas no interior do sistema de filtração.

3.7. Ensaio IV

Este ensaio IV, no qual se aumentou o caudal da purga de lama, visava eliminar uma possível fracção de sólidos em excesso no sistema que poderiam estar sujeitos a fenómenos de respiração endógena e representariam uma fonte de azoto extra para o sistema. Os resultados obtidos para as concentrações dos parâmetros de controlo são apresentados nas **Figuras 3.24 a 3.27**. De referir que, por limitação do tempo disponível, neste ensaio IV, a unidade piloto foi alvo de uma só amostragem, ao contrário dos ensaios anteriores.

Neste ensaio IV, devido à utilização do factor de diluição de 1:05 no doseamento Hidrolisado e como este apenas difere do ensaio II no caudal de purga de lama, ao contrário do que acontece com o ensaio III em que diferem no caudal de purga de lama e no factor de diluição do Hidrolisado, os resultados dos parâmetros de controlo deste ensaio IV foram comparados com os respectivos dados do ensaio II para avaliar a alteração efectiva que ocorreu nestes parâmetros.

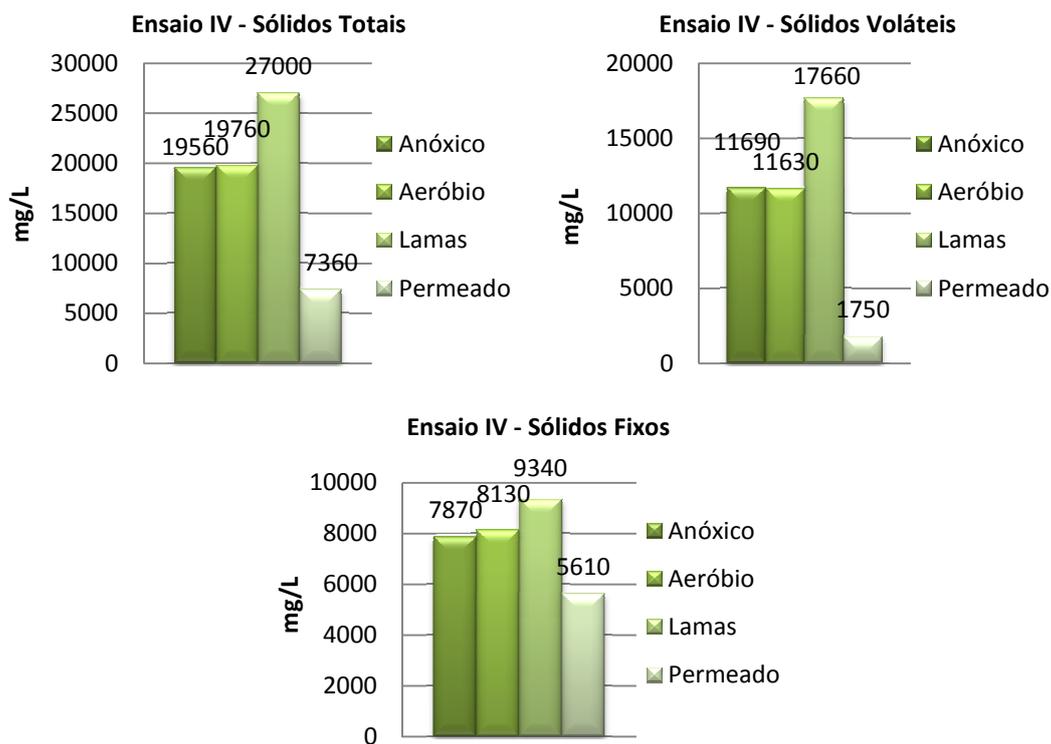


Figura 3.24 - Valores das concentrações de ST, SV e SF para os efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio IV.

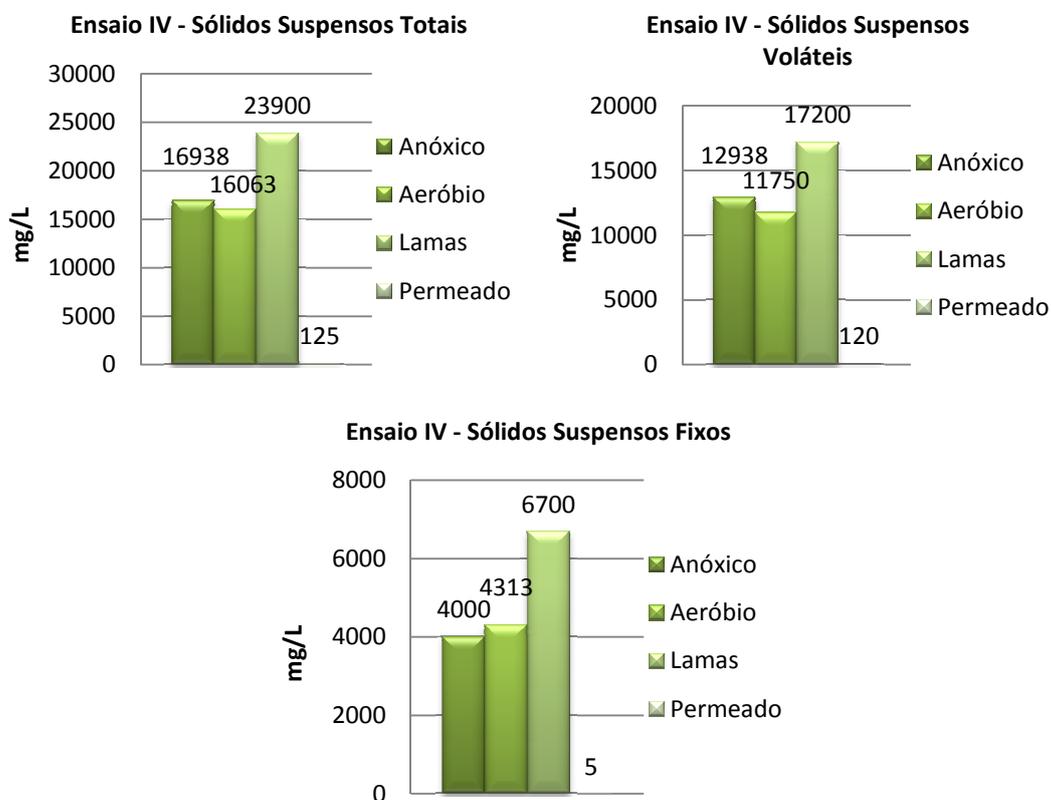


Figura 3.25 - Valores das concentrações de SST, SSV e SSF nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio IV.

No que concerne aos ST, registou-se, do ensaio II para este ensaio IV, um decréscimo deste parâmetro de 20355 mg/L para 19560 mg/L no tanque anóxico, 21205 mg/L para 19760 mg/L no tanque aeróbio, e um acréscimo de 23485 mg/L para 27000 mg/L nas lamas biológicas e de 6570 mg/L para 7360 mg/L, no Permeado. Por sua vez os SV registaram um decréscimo na sua concentração de 12795 mg/L para 11690 mg/L no tanque anóxico, de 13325 mg/L para 11630 mg/L no tanque aeróbio, e um acréscimo dos 15060 mg/L para 17660 mg/L nas lamas biológicas e de 1485 mg/L para 1750 mg/L no Permeado. Os SF registaram apenas acréscimos em relação ao ensaio II, tendo os seus teores aumentado dos 7560 mg/L para 7870 mg/L no tanque anóxico, dos 7880 mg/L para 8130 mg/L no tanque aeróbio, dos 8425 mg/L para 9340 mg/L nas lamas biológicas, e dos 5085 mg/L para 5610 mg/L, no Permeado. Assim, para os ST e SV, apenas existiram reduções nos seus teores ao nível dos reactores biológicos, mas o efeito de concentração de lamas existente no sistema de filtração provocou um aumento da concentração de sólidos nas lamas biológicas.

Quanto aos SST, estes sofreram decréscimos dos 18148 mg/L para 16938 mg/L no tanque anóxico, dos 19805 mg/L para 16063 mg/L no tanque aeróbio, dos 205 mg/L para os 125 mg/L no Permeado e um acréscimo dos 22042 mg/L para 23900 mg/L nas lamas biológicas. Os SSV apenas desceram a sua concentração no tanque aeróbio de 14069 mg/L para 11750 mg/L. No tanque anóxico, lamas e Permeado os acréscimos registados para os SSV foram de 12832 mg/L para 12938 mg/L, de 15575 mg/L para 17200 mg/L e de 103 mg/L para 120 mg/L, respectivamente. Por fim, os SSF registaram decréscimo na sua concentração de 5317 mg/L para 4000 mg/L no tanque anóxico, de 5736 mg/L para 4313 mg/L, no tanque aeróbio, e de 103 mg/L para 5 mg/L no Permeado. Nas lamas biológicas registou-se um acréscimo de SSF dos 6468 mg/L para os 6700 mg/L.

Na **Tabela 3.12** apresentam-se as percentagens de remoção/incremento de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF na unidade piloto no decorrer deste ensaio IV.

Tabela 3.12 – Percentagens de remoção/incremento de ST, SV, SF, SST, SSV e SSF no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado, no ensaio IV.

% de variação (remoção/incremento)	ST	SV	SF	SST	SSV	SSF
Desnitrificado	7,5	11,8	0,15	1,8	-5	11,4
Nitrificado	-1	0,5	-3,3	5,2	9,2	-7,8
Lamas	-36,6	-51,8	-14,8	-48,8	-46,4	-55,4
Permeado	72,7	90,1	39,9	99,5	99,3	99,9

Da **Tabela 3.12**, é possível concluir que as elevadas remoções de sólidos do Permeado, verificaram-se devido à reduzida porosidade da membrana instalada no sistema de filtração. Esta remoção de sólidos do Permeado, provocou, novamente, um incremento de matéria particulada nas lamas, incremento esse traduzido pelos valores negativos apresentados na **Tabela 3.12**.

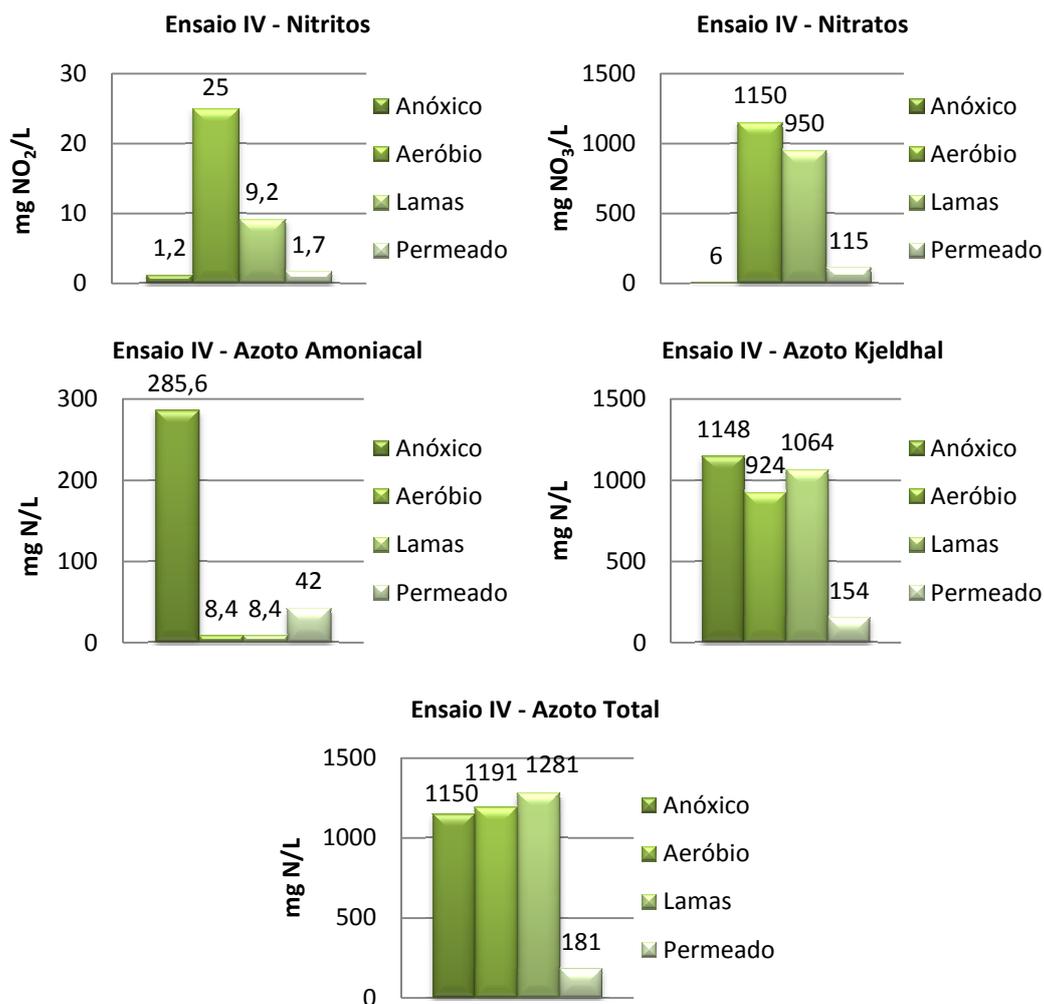


Figura 3.26 - Valores das concentrações de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto Kjeldahl e azoto total nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio IV.

Provavelmente, ainda por influência do ensaio III, os teores de nitratos, azoto amoniacal, azoto Kjeldahl e azoto total obtidos para o Permeado neste ensaio, situaram-se em teores superiores aos registados no ensaio II. A limitação de tempo impossibilitou um maior acompanhamento deste ensaio, que tenderia para a situação verificada no ensaio II e provavelmente para um balanço de azoto total inferior ao registado no ensaio II, devido à maior purga de lamas praticada neste ensaio IV.

Os nitratos subiram a sua concentração dos 18 mg NO₃/L, no ensaio II, para 115 mg NO₃/L, no ensaio IV. O azoto amoniacal foi a forma de azoto cujo acréscimo registado foi o mais baixo, dos 38 mg N/L, registados no ensaio II, para 42 mg N/L neste ensaio IV. O azoto Kjeldahl registou um acréscimo dos 112 mg N/L para os 154 mg N/L, nos mesmos ensaios, sendo que aqui o azoto orgânico desempenhou o papel mais importante neste acréscimo. O azoto total passou de uma concentração de 117 mg N/L, no ensaio II, para 181 mg N/L, neste ensaio IV. Por fim, os nitritos foram o único parâmetro com uma concentração inferior à registada no ensaio II com um valor de 1,7 mg NO₂/L, neste ensaio IV.

No que concerne às eficiências de remoção dos nitritos e nitratos, no sistema de filtração, e por comparação com as mesmas eficiências de remoção obtidas no ensaio II, existiu, neste ensaio IV, um decréscimo nas eficiências de remoção de concentração dos mesmos. A eficiência de remoção de nitritos, nas membranas, desceu de 94% no ensaio II, para 93,2% neste ensaio IV o que representa um decréscimo na eficiência de remoção de nitritos de 0,8%. Por sua vez, a eficiência de remoção de nitratos, por parte das membranas, desceu de 98% no ensaio II, para 90% o que corresponde a uma diminuição na eficiência de remoção de 8%.

À semelhança da análise efectuada para os nitritos e nitratos, também o azoto Kjeldahl e azoto total apresentaram decréscimos nas eficiências de remoção no sistema de filtração, quando comparadas com as apresentadas no ensaio II. A ineficiência na remoção de azoto amoniacal verificada poderá ter estado relacionada, com a degradação de uma fracção das lamas existentes no sistema de filtração, devido a metabolismo endógeno. O azoto amoniacal terá sido assim libertado para o Permeado, onde se registaram concentrações superiores às obtidas no Nitrificado. A eficiência de remoção do azoto Kjeldahl desceu de 88%, no ensaio II, para 84%, neste ensaio II, o que correspondeu a um decréscimo na eficiência de remoção de 4%. Por fim, a eficiência de remoção do azoto total desceu de 91%, no ensaio II, para 85% neste ensaio IV, tendo a eficiência de remoção diminuído 6%.

Os nitritos e o azoto amoniacal cumpriram os VMA impostos a cada um de 10 mg NO₂/L e 46,6 mg N/L, respectivamente. Já os nitratos e azoto total ultrapassaram os VMA estabelecidos para cada um deles.

Na **Tabela 3.13** apresentam-se as percentagens de remoção/incremento de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto Kjeldahl e azoto total na unidade piloto para o ensaio IV.

Tabela 3.13 – Percentagens de remoção/incremento de nitritos, nitratos, azoto amoniacal, azoto Kjeldahl e azoto total no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado no ensaio IV.

% de variação (remoção/incremento)	Nitritos	Nitratos	Azoto Amoniacal	Azoto Kjeldahl	Azoto Total
Desnitrificado	92,4	99,3	9	2,5	16,5
Nitrificado	-1983	-19067	97,1	19,5	-3,6
Lamas	63,2	17,4	0	-15,2	-7,5
Permeado	81,5	87,9	-400	85,5	85,9

Neste ensaio IV foi possível verificar, à semelhança do ensaio II, um elevado poder redutor no reactor anóxico, e um elevado poder oxidante no reactor aeróbio. Ainda assim, não foi possível atingir percentagens de remoção no Permeado tão elevadas como as obtidas no ensaio II. A curta duração deste ensaio poderá estar na origem desta diferença, sendo que era esperado atingir-se neste ensaio IV, eficiências de remoção de nitritos e nitratos no Permeado, na mesma ordem das eficiências registadas no ensaio II.

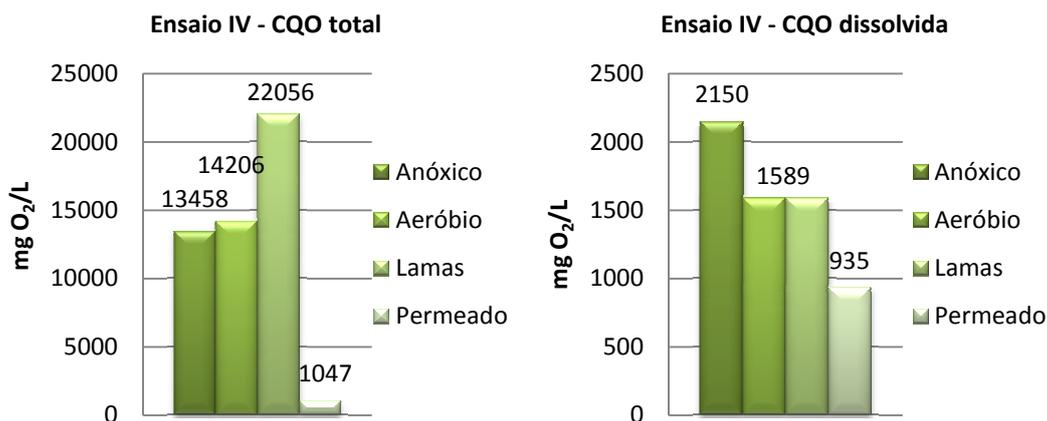


Figura 3.27 - Valores das concentrações de CQO total e CQO dissolvida nos efluentes dos reactores biológicos, Lamas e Permeado, no ensaio IV.

O aumento da purga de lama para os 110 ml/d parece ter surtido efeito nas concentrações de CQO total e dissolvida presentes no Permeado. A CQO total desceu, no Permeado, dos 1162 mg O₂/L para 1047 mg O₂/L e a CQO dissolvida desceu dos 1102 mg O₂/L para o 935 mg O₂/L. A eficiência de remoção de CQO total no sistema de filtração atingiu os 92,7%, neste ensaio IV, 1,3% menos do que os 94 % verificados no ensaio II. Já a eficiência de remoção da CQO dissolvida, situou-se nos 42%, neste ensaio IV, 3% mais do que os 39% obtidos no ensaio II. Ainda assim, o Permeado, no ensaio IV, continuou a cumprir o VMA imposto à CQO total.

Na **Tabela 3.14** apresentam-se as percentagens de remoção/incremento de CQO total e CQO dissolvida na unidade piloto para o ensaio IV.

Tabela 3.14 – Percentagens de remoção/incremento de CQO total e CQO dissolvida no Desnitrificado, no Nitrificado, nas Lamas e no Permeado no ensaio IV.

% de variação (remoção/incremento)	CQO total	CQO dissolvida
Desnitrificado	20,9	19
Nitrificado	-5,5	26,1
Lamas	-55,2	0
Permeado	95,3	41,2

Á semelhança do que tem vindo a ser assinalado nos outros ensaios, o papel do sistema de filtração na remoção de CQO total e CQO dissolvida do Permeado, foi determinante.

3.8. Comparação dos quatro ensaios

Na **Tabela 3.15** comparam-se as concentrações médias dos parâmetros analisados no Permeado da unidade piloto, com os Valores Máximos Admissíveis definidos pelos SMAS de Oeiras e Amadora na licença de descarga do efluente tratado da ETAR da ETVO, no sistema municipal de drenagem de águas residuais.

Nesta comparação assumiram-se os seguintes pressupostos:

- O VMA definido para o parâmetro CQO corresponde ao valor limite para a CQO total determinada no Permeado da unidade piloto, isto é, sem filtração da amostra;
- O VMA definido para o parâmetro N-total corresponde à soma das fracções de N-Kjeldahl, N-NO₃ e N-NO₂.

Tabela 3.15 – Comparação das concentrações médias obtidas para os parâmetros físico-químicos determinados no Permeado da unidade piloto, com os VMA definidos pelos SMAS de Oeiras e Amadora na licença de descarga do efluente tratado da ETAR da ETVO-Valorsul.

Parâmetro	Unidade	Ensaio I	Ensaio II	Ensaio III	Ensaio IV	VMA
SST	mg/L	371	205	123	125	1000
CQO total	mg O ₂ /L	1934	1162	1067	1047	1500
N-NO₃⁻	mg NO ₃ /L	126	18	385	115	80
N-NO₂⁻	mg NO ₂ /L	16,8	2,9	26,5	1,7	10
N-NH₄⁺	mg N/L	43	38	63	42	47
N-Total	mg N/L	212	177	228	180	90

Relativamente aos SST, o VMA foi cumprido em todos os ensaios, com o pior desempenho a ser registado no ensaio I, devido à porosidade superior da membrana nele usada.

No que concerne à CQO total, apenas o ensaio I não foi capaz de cumprir o VMA imposto, provavelmente devido à porosidade da membrana do sistema de filtração.

Os nitratos apenas cumpriram o seu VMA no ensaio II. O não cumprimento do VMA nos ensaios I, III e IV, poderá ter estado relacionado com: i) com variações nas condições de oxidação/redução existentes no sistema, no ensaio I; ii) com uma dosagem insuficiente de Hidrolisado, no ensaio III; iii) com a curta duração do ensaio IV.

Já os nitritos cumpriram o VMA nos ensaios II e IV, sendo que o incumprimento no ensaio I poderá ter sido devido a variações nas condições redox no sistema, e o incumprimento no ensaio IV poderá ter estado relacionado com a curta duração do mesmo.

O azoto amoniacal apenas não cumpriu o seu VMA no ensaio III.

Em nenhum dos ensaios foi cumprido o VMA relativo ao N-Total. O não cumprimento deste parâmetro relacionou-se sobretudo com as concentrações médias de N-NH₄⁺ e N-Orgânico obtidas

no Permeado da unidade piloto. Essas concentrações elevadas de azoto amoniacal e azoto orgânico, podem ter estado relacionadas, com uma fracção das lamas biológicas que estivesse a sofrer processos de metabolismo endógeno, mas também podem ter tido origem no azoto amoniacal e azoto orgânico presentes no Hidrolisado. Os ensaio II e IV foram os que obtiveram os melhores resultados no que concerne ao azoto total, provavelmente devido à porosidade da membrana de filtração ter sido inferior à testada no ensaio I, e devido ao doseamento de Hidrolisado superior ao verificado no ensaio III.

4. Conclusões

Os resultados obtidos nos cinco ensaios permitem concluir o seguinte:

- a. A unidade piloto instalada no laboratório de ensaios biológicos do DCTB/FCT/UNL operou sob condições idênticas às existentes na ETAR da ETVO, no ensaio 0. A unidade piloto obteve resultados, para os parâmetros de controlo, melhores do que os obtidos pela ETAR no ano de 2010. Esses resultados indicaram que a baixa eficiência obtida na ETAR da ETVO para remoção de azoto do Centrifugado não foi verificada de igual modo para a unidade piloto, visto terem sido obtidas melhores eficiências na remoção de nitratos e nitritos na unidade piloto;
- b. O Hidrolisado crivado com uma malha de 150 μm e sujeito a um factor de diluição de 1:05 demonstrou possuir algumas características de uma fonte de carbono, para um processo de desnitrificação biológica. Uma elevada disponibilidade de compostos orgânicos facilmente assimiláveis, e uma elevada capacidade redutora, foram as características evidenciadas pelo Hidrolisado, e que se manifestaram através dos potenciais de oxidação redução (**Figura 3.9**) registados no tanque anóxico durante os ensaios. Estes potenciais redox, em conjunto com os baixos teores de nitritos e nitratos obtidos no tanque anóxico durante os ensaios I, II e IV, demonstraram que o Hidrolisado possui algumas propriedades para servir de fonte de carbono a um processo de desnitrificação biológica. Contudo, o Hidrolisado, enquanto fonte de carbono, deverá ser aplicado com um controlo rigoroso, uma vez que, devido à sua origem, existe na sua constituição azoto que pode comprometer a qualidade do efluente final em termos da concentração de azoto;
- c. A redução da porosidade da membrana do sistema de filtração de 10 μm (ensaios 0 e I) para 5 μm (ensaios II a IV) demonstrou a sua eficácia na redução das concentrações médias nos parâmetros de controlo no Permeado, contribuindo assim para um melhor cumprimento dos VMA impostos pelos SMAS. Esta redução de porosidade contribuiu ainda para uma maior concentração das lamas biológicas, facto evidenciado pelos teores de alguns parâmetros de controlo presentes nas mesmas, nomeadamente sólidos totais e suspensos;
- d. A redução do doseamento de Hidrolisado no ensaio III de 7400 mg O_2/L para 3700 mg O_2/L em CBO_5 , demonstrou ser ineficaz, para a manutenção das condições redutoras no tanque anóxico, facto demonstrado pelas concentrações médias de nitritos e nitratos presentes não só no tanque anóxico, mas também no Permeado, que se tornou incapaz de cumprir os VMA desses parâmetros. Este facto sugere que o doseamento de Hidrolisado efectuado de acordo com o enunciado na secção referente a este tema foi correcto. Como o segundo doseamento comprometeu não só o cumprimento dos VMA, mas também a manutenção das condições redutoras no tanque anóxico, conclui-se que a adição óptima de Hidrolisado para a desnitrificação encontrar-se-á entre os 7400 mg O_2/L e os 3700 mg O_2/L em CBO_5 ;
- e. Do ponto de vista global dos ensaios realizados, os ensaios II e IV representam sem dúvida os panoramas mais favoráveis em termos de remoção de azoto do centrifugado e do cumprimento dos VMA constantes da licença de descarga dos SMAS. Contudo, à luz dos

resultados disponíveis, foi o ensaio II que obteve o melhor desempenho global na remoção biológica de azoto, com o Hidrolisado como fonte de carbono para a desnitrificação. As condições de operação praticadas na unidade piloto durante este ensaio II, reproduziram os caudais de Centrifugado, purga de lama, recirculação de nitrificado e recirculação de lamas praticados em 2010 na ETAR da ETVO.

5. Sugestões de trabalho futuro

Esta dissertação não encerra por completo o estudo referente à utilização do Hidrolisado crivado como fonte de carbono num processo de desnitrificação biológica. Ficam em aberto duas sugestões como possíveis trabalhos futuros, com vista a dar continuidade ao estudo realizado.

No ensaio III, onde se visou estudar o ponto óptimo de adição mínima de Hidrolisado enquanto fonte de carbono, sem comprometer o cumprimento dos VMA por parte do Permeado, fica aberta uma margem de trabalho, para encontrar o ponto óptimo de doseamento. Esse ponto óptimo poderá ser encontrado, numa adição de Hidrolisado entre os 7400 mg O₂/L e os 3700 mg O₂/L em CBO₅. Esta sugestão justifica-se pelo facto do doseamento inicial de Hidrolisado ter sido calculado para que ocorresse a desnitrificação total do Centrifugado, e o segundo doseamento visou atingir uma adição mínima de Hidrolisado, sem comprometer o cumprimento dos VMA estipulados pelos SMAS de Oeiras e Amadora.

A segunda oportunidade de trabalho visa testar a repercussão que o aumento do caudal de purga de lama poderá ter nos parâmetros de controlo. Com base nas condições de operação e resultados dos ensaios II e IV, testar de forma mais prolongada o ensaio IV poderá trazer resultados ao nível da qualidade do Permeado equivalentes, senão melhores, aos obtidos no ensaio II. A purga de lama superior praticada no ensaio IV, poderá ter eliminado uma maior fracção de lamas biológicas que estivessem sob a influência de metabolismo endógeno, anulando assim contribuições adicionais de CQO e azoto dessa fracção.

6. Referências Bibliográficas

1. Bassin, J., Dezotti, M., Sant'Anna Jr., G. (2011), Nitrification of industrial and domestic saline wastewaters in moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor, *Journal of Hazardous Materials*, **185**, 242-248;
2. Biradar, P., Roy, S., Souza, S., Pandit, A., (2010), Excess cell mass as an internal carbon source for biological denitrification, *Bioresource Technology*, **101**, 1787-1791;
3. Bodík, I., Blstáková, A., Sedláček, S., Hutnan, M., (2009), Biodiesel waste as source of organic carbon for municipal WWTP denitrification, *Bioresource Technology*, **100**, 2452-2456;
4. Constatin, H., Fick, M., (1997), Influence of C-Sources on the denitrification rate of a high-nitrate concentrated industrial wastewater, *Wat. Res.*, **Vol. 31**, No. 3, 583-589;
5. DCTB, (2011), *Valorsul – Relatório de Progresso #3*, Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, Portugal;
6. Ducey, T., Vanotti, M., Shriner, A., Szogi, A., Ellison, A., (2010), Characterization of a microbial community capable of nitrification at cold temperature, *Bioresource Technology*, **101**, 491-500;
7. Foglar, L., Briski, F., (2003), Wastewater denitrification process – the influence of methanol and kinetic analysis, *Process Biochemistry*, **39**, 95-103;
8. Grabinska-Lonieswska, A., Slomczynski, T., Kanska, Z., (1985), Denitrification studies with glycerol as a carbon source, *Water Res.*, **Vol. 19**, No. 12, 1471-1477;
9. International Organization of Standardization, *Water Quality – Determination of ammonium – Distillation and titration method*, ISO 5664:1984, Geneva, Suíça;
10. International Organization of Standardization, *Water Quality – Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD_n)*, ISO 5815:2003, Geneva, Suíça;
11. International Organization of Standardization, *Water Quality – Determination of the chemical oxygen demand*, ISO 6060:1989, Geneva, Suíça;
12. International Organization of Standardization, *Water Quality – Determination of Kjeldahl nitrogen – Method after mineralization with selenium*, ISO 5663:1984, Geneva, Suíça;
13. International Organization of Standardization, *Water Quality – Determination of suspended solids by filtration through glass-fibre filters*, ISO 11923:1997, Geneva, Suíça;

14. Isaacs, S., Henze, M., Soeberg, H., Kümmel, M., (1994), External carbon source addition as a means to control an activated sludge nutrient removal process, *Wat. Res.*, **Vol. 28**, No. 3, 511-520;
15. Jobbágy, A., Simon, J., Plósz, B., (2000), The impact of oxygen penetration on the estimation of denitrification rates in anoxic processes, *Wat. Res.*, **Vol. 34**, No. 9, 2606-2609;
16. Kampas, P., Parsons, S., Pearce, P., Ledoux, S., Vale, P., Cartmell, E., Soares, A., (2009), An internal carbon source for improving biological nutrient removal, *Bioresource Technology*, **100**, 149-154;
17. Metcalf & Eddy, (2004), *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, revised by George Tchobanoglous, Franklin Burton, David Stensel, 4th Ed., McGraw – Hill (Ed.), 611 – 623;
18. Mano, A., (2009), *Remoção de nutrientes por via biológica*, Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, Portugal;
19. Neto I., (2011), *Estudo dos processos de nitrificação e desnitrificação numa estação de tratamento de águas residuais*, Dissertação de Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, Portugal;
20. Quan, Z., Jin, Y., Yin, C., Lee, J., Lee, S., (2005), Hydrolyzed molasses as an external carbon source in biological nitrogen removal, *Bioresource Technology*, **96**, 1690-1695;
21. Strong, P., McDonald, B., Gapes, D., (2011), Enhancing denitrification using a carbon supplement generated from the wet oxidation of waste activated sludge, *Bioresource Technology*, **102**, 5533-5540;
22. Timmermans, P., Van Haute, A., (1983), Denitrification with Metanol: Fundamental study of the growth and denitrification capacity of *Hyphomicrobium* sp., *Water Res.*, **Vol. 17**, No 10, 1249-1255;
23. USEPA, (1993), Nitrogen Control Manual, Office of Research and Development, EPA/625/R-93/010, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., Online em: <http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/30004MI0.PDF>;
24. USEPA, (2010), Nutrient Control Design Manual, Office of Research and Development, EPA/600/R-10/100, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., Online em: www.epa.gov/nrmrl/pubs/600r10100/600r10100.pdf;

25. Valorsul, (2011), A recolha em cada área, Online em: <http://www.valorsul.com/pt/valorizacao-organica/programa-plusvalor/a-recolha-em-cada-area.aspx>;
26. Valorsul, (2011), As regras de separação de resíduos, Online em: <http://www.valorsul.com/pt/valorizacao-organica/programa-plusvalor/as-regras-de-separacao-de-residuos.aspx>;
27. Valorsul, (2011), A Valorsul, Online em: <http://www.valorsul.pt/pt/a-valorsul.aspx>;
28. Valorsul, (2011), Estação de Tratamento e Valorização, Online em: <http://www.caetvo.blogspot.com/2009/02/estacao-de-tratamento-e-valorizacao.html>;
29. Valorsul, (2011), ETVO – Descrição do processo, Online em: <http://www.valorsul.com/pt/valorizacao-organica/etvo/descricao-do-processo.aspx>;
30. Valorsul, (2011), Indicadores de produção de energia, Online em: <http://www.valorsul.com/pt/indicadores/producao-de-energia.aspx>;
31. Valorsul, (2011), Programa “+ Valor”, Online em: <http://www.valorsul.com/pt/valorizacao-organica/programa-plusvalor.aspx>;
32. Valorsul, (2011), Quem somos, Online em: <http://www.caetvo.blogspot.com/2009/02/quem-somos.html>;
33. Valorsul, (2011), Site da ETVO, Online em: <http://www.valorsul.com/pt/media/noticias/2009-04-16-site-da-etvo.aspx>;
34. Valorsul, (2011), Visita virtual à ETVO, Online em: <http://www.valorsul.com/pt/educacao-ambiental/como-se-pode-visitar-a-valorsul/visita-virtual-etvo.aspx>;
35. WEF, ASCE, EWRI, (2005), *Biological Nutrient Removal Operation in Wastewater Treatment Plants*, McGraw – Hill (Ed.), New York, 33 – 86.