



Universidade do Minho

Departamento de Engenharia Biológica

Olga Cristina Pereira Pires

**Sistemas Inteligentes para
Monitorização e Controlo de Processos
Integrados de Tratamento Biológico de
Efluentes**

Tese de Doutoramento em Engenharia Química e Biológica

Trabalho efectuado sob a orientação de:

Professor Doutor Eugénio Ferreira

Professora Doutora Madalena Alves

Setembro de 2007

DECLARAÇÃO

Autora: Olga Cristina Pereira Pires

Endereço electrónico: olgapires@deb.uminho.pt

Telefone: +351 253 604400

Número de Bilhete de Identidade: 10792974

Título da Tese: Sistemas Inteligentes para Monitorização e Controlo de Processos
Integrados de Tratamento Biológico de Efluentes

Orientador: Doutor Eugénio Ferreira

Co- Orientadora: Doutora Madalena Alves

Ano de conclusão: 2007

Doutoramento em Engenharia Química e Biológica

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE APENAS PARA
EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO
INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, 28 de Setembro de 2007

AGRADECIMENTOS

Quero aqui expressar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que me permitiram de forma directa ou indirecta chegar à concretização deste trabalho.

Refiro em primeiro lugar os meus orientadores Doutor Eugénio Ferreira e Doutora Madalena Alves que sempre me apoiaram e aconselharam e a quem devo um especial agradecimento pelas óptimas condições de trabalho proporcionadas, bem como pela valiosa ajuda a nível da discussão crítica do trabalho. Gostaria de manifestar o meu reconhecimento pela forma como delinearam as linhas deste trabalho e pelos ensinamentos prestados durante a sua realização.

À Liliana, à Isabel e à Mountse pela imprescindível ajuda laboratorial prestada durante a operação da instalação.

À Cíntia pela colaboração na fase de implementação do sistema de lógica difusa e pelos constantes incentivos durante a realização deste trabalho.

À Ana Dias pela ajuda prestada na simulação do *benchmark*.

A todos os colegas pelo bom ambiente de trabalho, agradável convívio e pelo apoio e ajuda sempre manifestados, em especial à Alcina, Ana Júlia, Lúcia, Ângela, Zé Carlos, Pablo, ...

Ao técnico Sr. Manuel Santos pela colaboração imprescindível na construção e montagem da instalação experimental, assim como pela sua disponibilidade para a concretização das ideias que iam surgindo.

Ao Dr. Catita, da empresa Paralab, pela importante ajuda na implementação dos métodos do INSIA.

À Dr.^a Elisabete Jesus pela amizade demonstrada nos últimos anos e por me ter substituído em alguns compromissos profissionais durante a realização deste trabalho.

À Universidade do Minho e particularmente ao Director do Centro de Engenharia Biológica Professor Doutor Manuel Mota a disponibilização dos recursos do Departamento e o apoio na candidatura para a bolsa.

A todos os meus amigos mais próximos agradeço a partilha dos bons e dos maus momentos e a compreensão e apoio.

Por último, mas não em último lugar, agradeço à minha Família, especialmente aos meus pais e aos meus avós pelo carinho, apoio, encorajamento e ajuda incondicionais durante a realização de todo o trabalho. Um especial agradecimento à minha Mãe pela paciência e ajuda imprescindível prestada com a Sara nos momentos mais complicados. Aos meus primos, afilhados e tios pelo carinho e incentivos constantes.

Uma palavra especial e com muito carinho ao Ricardo, pela cumplicidade, força e entusiasmo que me inculuiu, compreendendo sempre a minha indisponibilidade.

Ao Ministério da Ciência e Tecnologia pelo financiamento no âmbito do Programa PRAXIS XXI (SFRH/BD/1299/2000) sem o qual a realização deste trabalho não teria sido possível.

Por último, dedico este trabalho, à minha filha Sara, ao meu marido, Ricardo, aos meus pais Ascensão e José, ao meu irmão David, e aos meus avós, Rosa, Armindo e Laura. À memória do meu avô Justino.

A todos, muito obrigada!

RESUMO

SISTEMAS INTELIGENTES PARA MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DE PROCESSOS INTEGRADOS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES

Os principais objectivos desta tese são: Desenvolver estratégias de engenharia de sistemas para a supervisão e controlo de processos combinados de tratamento biológico de efluentes; projectar e construir uma pequena instalação à escala laboratorial, para tratamento de um efluente sintético representativo de um efluente real processado em ETAR; desenvolver um sistema de tratamento integrado para remoção de matéria orgânica e azoto, utilizando biomassa anaeróbia para o processo de desnitrificação; desenvolver regras empíricas, relacionadas com a operação da instalação e com os processos biológicos integrados de remoção de carbono e azoto, para implementação de um sistema inteligente baseado em lógica difusa para diagnóstico e controlo do tratamento integrado.

Foi concebida uma instalação à escala laboratorial para tratamento de um efluente sintético representativo de um efluente real processado em ETAR. O tratamento biológico do efluente é efectuado em três etapas principais: o processo anaeróbio onde a matéria orgânica é degradada e transformada em biogás, o processo de desnitrificação para remoção de azoto, usando o carbono remanescente do processo anaeróbio e o processo de nitrificação. Estes processos ocorrerem respectivamente no reactor anaeróbio, no reactor anóxico e no reactor arejado. Os reactores, anaeróbio e anóxico, são do tipo UASB (Uflow Anaerobic Sludge Blanket), com um volume útil de 8.5 L, e são inoculados com biomassa anaeróbia granular. O tratamento de nitrificação ocorre num reactor de lamas activadas com arejamento e agitação.

É apresentado um sistema pericial supervisor baseado em regras de lógica difusa desenvolvido para controlo dos processos biotecnológicos em estudo, para remoção integrada de carbono e azoto. As regras desenvolvidas em lógica difusa foram integradas no sistema supervisor, analisando o estado do processo e tomando decisões sobre melhores comandos. Foi aplicada uma sobrecarga de azoto na instalação para testar o sistema pericial desenvolvido, de 20 a 60 mg N/L durante um período de experiência de 73 horas. As variáveis manipuladas (caudal de desvio e de reciclo) foram automaticamente alteradas, quando as novas condições de operação foram reconhecidas pelo sistema pericial. Foi obtida uma eficiência de desnitrificação superior a 85% 30 horas após a aplicação da perturbação e 15 horas após a resposta do sistema, com um TRH de apenas 1.5 hora. A eficiência de nitrificação aumentou gradualmente de 12 para 50% a um TRH de 3 horas. Foi também aplicada uma diminuição brusca na concentração de azoto à entrada para testar a resposta do sistema pericial de controlo baseado em lógica difusa a esta perturbação. O sistema pericial respondeu à perturbação num período de 5 horas tendo provado reagir correctamente no sentido de estabelecer condições de operação que permitam recuperar atempadamente as eficiências de remoção de azoto e carbono.

O sistema de análise sequencial desenvolvido neste trabalho, para análise do azoto amoniacal numa gama de 0.5 ppm a 40 ppm apresentou vantagens importantes para aplicação em processos em contínuo, quando comparado com o método convencional, nomeadamente a menor quantidade de amostra e reagentes necessários, facilidade de adaptação do método a novas gamas de concentrações e facilidade e simplicidade de manuseamento do equipamento.

A actividade metanogénica específica da biomassa granular na presença de acetato, H_2/CO_2 , propionato, butirato e etanol como substratos individuais foi estudada na presença de nitrato numa gama de concentrações de 5 a 500 $mgN-NO_3.L^{-1}$. Para todos os substratos, a redução da actividade metanogénica específica foi mais acentuada do que esperado, considerando um modelo simples de competição pelo substrato entre sintróficas/metanogénicas e desnitrificantes, provavelmente devido à inibição pelo nitrato ou por intermediários da desnitrificação, como nitrito e óxidos nitrosos. As incubações sucessivas efectuadas para verificar a adaptabilidade da biomassa granular anaeróbia ao nitrato na presença de acetato (1920 $mg CQO/L$) e nitrato (300 $mgN-NO_3.L^{-1}$) mostraram que a biomassa granular anaeróbia apresenta capacidade de aumentar a produção de azoto gasoso, sendo portanto possível a aclimatização a condições de desnitrificação.

Foi desenvolvido um sistema de controlo baseado em lógica difusa para controlar a desnitrificação no modelo BSM1, implementado no controlo do *Simulation Benchmark*. Os resultados foram comparados com a estratégia PID implementada. O controlador baseado em lógica difusa, apresentou-se vantajoso relativamente ao controlador PID, nomeadamente no que diz respeito à percentagem de tempo de operação em que os limites estabelecidos para as variáveis no efluente final são excedidos.

Palavras-chave: desnitrificação, metanogénese, biomassa anaeróbia granular, nitrato, digestão anaeróbia, sistemas baseados em lógica difusa, remoção de nutrientes, supervisão, sistema pericial de controlo.

ABSTRACT

INTELLIGENT SYSTEM TO MONITOR AND CONTROL INTEGRATED BIOLOGICAL PROCESS TO WASTEWATER TREATMENT

The main objectives of this thesis are: to develop strategies of systems engineering for the supervision and control of combined processes of biological treatment of effluent; to design and construct a lab-scale plant, for synthetic effluent treatment representative of an real effluent processed in wastewater treatment plant; to develop an integrated biological process treatment for removal of carbon and nitrogen, using anaerobic biomass for the denitrification process; to develop empirical rules, related with the lab-scale plant operation and the integrated biological process treatment for removal of carbon and nitrogen, for implementation of a fuzzy logic based intelligent system for diagnosis and control of the integrated treatment.

A lab-scale plant for synthetic effluent treatment representative of a real effluent processed in WWTP, was developed. The biological treatment is processed in three main stages: the anaerobic process, where the organic substance is degraded and transformed into biogas; the denitrification process for nitrogen removal using the remaining carbon from the anaerobic reactor and the nitrification process. These processes occur respectively in the anaerobic reactor, in the anoxic reactor and in the activate sludge tank. Anaerobic and anoxic reactors are sludge bed reactors, with 8 L and 8.5 L, inoculated with granular anaerobic sludge. Nitrification occurs in an activated sludge tank.

A supervisory expert system based on fuzzy logic rules developed for diagnosis and control of a lab-scale plant comprising anaerobic/anoxic/aerobic modules for combined high rate biological nitrogen and carbon removal is presented. The fuzzy logic rules were integrated in the supervisory system analyzing the state of the process and taking decisions on better commands. A step increase in ammonia concentration from 20 to 60 mg N/L was applied during a trial period of 73 hours. The manipulated variables (recycle flow and by-pass flow) automatically changed, when new plant conditions were recognized by the expert system. Denitrification efficiency higher than 85% was achieved 30 hours after the disturbance and 15 hours after the system response at an HRT as low as 1.5 hours. Nitrification efficiency gradually increased from 12 to 50% at an HRT of 3 hours. A reduction in the nitrogen concentration was also applied to test the fuzzy logic based control system response to this disturbance. The system proved to properly react in order to set adequate operating conditions that timely led to recover efficient N and C removal rates.

The sequential injection analysis (SIA) system developed in this work for ammonium determination in a range of 0.5 ppm to 40 ppm of N-NH_4^+ presents several advantages namely the low reagent and sample which is very important in continuous processes, facility in adaptation the method to other analytical ranges, easy to manipulate and the simplicity and robustness characteristics of the system. This system can be easily adapted to an on-line analysis which is very important when a process control is need.

The specific methanogenic activity (SMA) of granular sludge with acetate, H_2/CO_2 , propionate, butyrate and ethanol, as individual substrates, was assessed in the presence of nitrate concentrations in the range 5 to 500 mgN- $\text{NO}_3\text{-L}^{-1}$. For all the tested substrates, the reduction of SMA was more acute than expected, considering a simple model of substrate competition between syntrophs/methanogens and denitrifiers, likely due to inhibition by nitrate of by denitrification intermediates, such as nitrite and nitrous oxides. Sequential batch assays with four repeated incubations of anaerobic granular sludge in the

presence of acetate (1920 mg COD/L) and nitrate (300 mg N-NO₃⁻/L), showed that anaerobic sludge was able to produce increasing amounts of dinitrogen gas, and therefore could be acclimated to denitrifying conditions.

A fuzzy logic based control system was developed to control the denitrification process in model BSM1, implemented in the control of the Simulation Benchmark. The results were compared with implemented PID strategy. The controller based on fuzzy logic, presented itself relatively advantageous to controller PID, namely in respect to the percentage of running time where the limits established for the variables in the effluent are exceeded.

Key words: denitrification, methanogenic, anaerobic granular sludge, nitrate, anaerobic digestion; fuzzy logic based system; nutrient removal; distributed supervision; expert system

ÍNDICE



SUMÁRIO

Neste capítulo é apresentado o índice relativo aos vários capítulos da tese, a lista de tabelas, lista de figuras e lista de símbolos.

I) ÍNDICE

II) LISTA DE TABELAS

III) LISTA DE FIGURAS

IV) LISTA DE SÍMBOLOS

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

1. ENQUADRAMENTO, OBJECTIVO E ORGANIZAÇÃO DA TESE	31
1.1 ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO	31
1.2 OBJECTIVOS	34
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE	34
1.4 BIBLIOGRAFIA	35

CAPÍTULO 2

2 INTRODUÇÃO GERAL	39
2.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA	39
2.1.1 HIDRÓLISE	41
2.1.2 ACIDOGÉNESE/FERMENTAÇÃO	41
2.1.3 ACETOGÉNESE	42
2.1.4 METANOGÉNESE	43
2.1.5 CONDIÇÕES AMBIENTAIS DIGESTÃO ANAERÓBIA	44
2.1.5.1 Necessidades Nutricionais	44
2.1.5.2 Condições ambientais físico-químicas	45
2.1.6 MONITORIZAÇÃO DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA	46
2.1.7 CONTROLO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA	46
2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO BIOLÓGICA DE AZOTO	47
2.2.1 CONVERSÕES MICROBIOLÓGICAS DO AZOTO	49
2.2.2 NITRIFICAÇÃO	51
2.2.2.1 Condições ambientais físico-químicas	53
2.2.2.2 Temperatura	54
2.2.2.3 pH	54
2.2.2.4 Oxigénio dissolvido	55
2.2.2.5 Inibidores	55
2.2.2.6 Razão C/N	56
2.2.3 DESNITRIFICAÇÃO	56

2.2.3.1	Desnitrificação e Metanização	58
2.2.3.2	Condições ambientais físico-químicas	60
2.2.3.3	pH	60
2.2.3.4	Temperatura	60
2.2.3.5	Concentração de Oxigénio	60
2.2.3.6	Inibidores	61
2.2.3.7	Potencial redox	61
2.2.3.8	Razão CQO/N	61
2.3	SISTEMAS INTELIGENTES DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO	63
2.3.1	TÉCNICAS CLÁSSICAS DE CONTROLO	65
2.3.1.1	Controlo por retroacção	65
2.3.1.2	Controlo antecipado	67
2.3.1.3	Controlo adaptativo	68
2.3.2	TÉCNICAS DE CONTROLO AVANÇADO	69
2.3.2.1	Controlo Difuso	70
2.3.2.2	Sistemas periciais de controlo baseados em conhecimento	76
2.4	MODELAÇÃO DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS	80
2.4.1	MODELAÇÃO DO PROCESSO DE LAMAS ACTIVADAS	81
2.4.2	MODELO BSM1 – VARIÁVEIS E CONCEITOS	83
2.5	BIBLIOGRAFIA	90

CAPÍTULO 3

3	SISTEMA DE MONITORIZAÇÃO E MÉTODOS	105
3.1	INSTALAÇÃO LABORATORIAL E MODO DE OPERAÇÃO	105
3.1.1	ESQUEMA DA INSTALAÇÃO	105
3.1.2	COMPOSIÇÃO ALIMENTAÇÃO	108
3.1.3	INÓCULO	109
3.1.4	CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	109
3.2	MÉTODOS ANALÍTICOS	110
3.2.1	MÉTODOS “OFF-LINE”	110
3.2.1.1	Carência Química de Oxigénio (CQO)	110
3.2.1.2	AGV's	111
3.2.1.3	Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	111
3.2.1.4	Nitratos, Nitritos e Azoto Amoniacal	111
3.2.1.5	Composição do biogás	112
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA	112

3.3.1 SUBSTRATOS LÍQUIDOS	114
3.3.2 SUBSTRATOS GASOSOS	115
3.4 EQUIPAMENTOS E COMUNICAÇÃO	115
3.4.1 MEDIDORES DE CAUDAL DE BIOGÁS	115
3.4.2 SENSORES E MONITORES	116
3.4.3 BOMBAS	118
3.4.4 PLACAS DE AQUISIÇÃO E COMPUTADORES	119
3.5 SOFTWARE DESENVOLVIDO PARA MONITORIZAÇÃO E CONTROLO	120
3.5.1 PROGRAMAS DESENVOLVIDOS EM LABVIEW	120
3.5.1.1 Programas de Controlo das Bombas	123
3.5.1.2 Programas de Aquisição e Consulta de dados	124
3.5.2 TOOLBOX LÓGICA DIFUSA DO MATLAB	134
3.6 BIBLIOGRAFIA	136

CAPÍTULO 4

4 SISTEMA DE ANÁLISE POR INJECCÃO SEQUENCIAL PARA DETERMINAÇÃO DOS ÍONS DE AZOTO.....	141
4.1 INTRODUÇÃO	141
4.2 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	142
4.3 EQUIPAMENTO	143
4.4 DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS	146
4.5 DETERMINAÇÃO ÍÃO AMÓNIO	149
4.6 RESULTADOS	152
4.7 CONCLUSÃO	155
4.8 BIBLIOGRAFIA	155

CAPÍTULO 5

5 INTERACÇÃO ENTRE DESNITRIFICANTES E METANOGÉNICAS EM BIOMASSA ANAERÓBIA GRANULAR	159
5.1 INTRODUÇÃO	159
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS	161
5.2.1 INÓCULO	161
5.2.2 ENSAIOS EM DESCONTÍNUO	161
5.2.3 ACTIVIDADES DE DESNITRIFICAÇÃO E AMONIFICAÇÃO	162
5.2.4 ENSAIOS DE ACLIMATIZAÇÃO DA BIOMASSA	162
5.2.5 OPERAÇÃO DE REACTOR EM CONTÍNUO	163
5.2.6 MÉTODOS ANALÍTICOS	163

5.3 RESULTADOS	164
5.4 CONCLUSÕES	175
5.5 BIBLIOGRAFIA	176
CAPÍTULO 6	
6 SISTEMA PERICIAL DE CONTROLO BASEADO EM LÓGICA DIFUSA	181
6.1 INTRODUÇÃO	181
6.2 MATERIAIS E MÉTODOS	181
6.2.1 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	183
6.2.1.1 Fase 1: Operação da instalação para estudos dos processos e aquisição de conhecimento.....	184
6.2.1.2 Fase 2: Operação da instalação para testar o sistema pericial de controlo perante uma sobrecarga no azoto alimentado à instalação	184
6.2.1.3 Fase 3: Operação da instalação para testar o sistema pericial de controlo perante uma diminuição na carga de azoto aplicada	185
6.2.1 AS REGRAS DE LÓGICA DIFUSA	185
6.2.2.1 Regras aplicadas na Fase 2 do trabalho: sobrecarga de azoto	186
6.2.2.2 Regras aplicadas na Fase 3 do trabalho: diminuição da concentração de azoto.	190
6.3 RESULTADOS	192
6.3.1 FASE 1: OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO PARA ESTUDOS DOS PROCESSOS E AQUISIÇÃO DE CONHECIMENTO	192
6.3.2 FASE 2: OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO PARA TESTAR O SISTEMA PERICIAL DE CONTROLO PERANTE UMA SOBRECARGA NO AZOTO ALIMENTADO À INSTALAÇÃO	199
6.3.3 FASE 3: OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO PARA TESTAR O SISTEMA PERICIAL DE CONTROLO PERANTE UMA DIMINUIÇÃO NA CARGA DE AZOTO APLICADA	203
6.3.4 APLICAÇÃO DE ESTRATÉGIAS DE CONTROLO BASEADAS EM LÓGICA DIFUSA, AO MODELO “ <i>COST 624 SIMULATION BENCHMARK</i> ” PARA CONTROLO DAS CONCENTRAÇÕES DE AZOTO.	208
6.4 CONCLUSÕES	219
6. BIBLIOGRAFIA	220
CAPÍTULO 7	
7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	225
7.1 CONCLUSÕES	225
7.2 SUGESTÕES	227
7.3 BIBLIOGRAFIA	229
ANEXO	
A. CURVAS DE CALIBRAÇÃO	233
A.1 BOMBAS PERISTÁLTICAS	233

A.2	ÁCIDO ACÉTICO	234
A.3	FACTOR DE CORRECÇÃO PARA OS TRANSDUTORES DE PRESSÃO	235
A.4	CALIBRAÇÃO NITRITOS	237
A.5	CALIBRAÇÃO NITRATOS	238
A.6	CALIBRAÇÃO IÃO AMÓNIO	239
B.	RESULTADOS DO SIMULADOR BENCHMARK	240
B.1	RESULTADOS OBTIDOS QUANDO USADO O CONTROLO DIFUSO PARA UM PERÍODO DE TEMPESTADE	240
B.2	RESULTADOS OBTIDOS QUANDO USADO O CONTROLO PID PARA UM PERÍODO DE TEMPESTADE	242
B.3	RESULTADOS OBTIDOS QUANDO USADO O CONTROLO DIFUSO PARA UM PERÍODO DE CHUVA	244
B.4	RESULTADOS OBTIDOS QUANDO USADO O CONTROLO PID PARA UM PERÍODO DE CHUVA	246
B.5	RESULTADOS OBTIDOS QUANDO USADO O CONTROLO PID PARA UM PERÍODO DE SECA	248
B.6	RESULTADOS OBTIDOS QUANDO USADO O CONTROLO DIFUSO PARA UM PERÍODO DE SECA	250
C.	COST SIMULATION BENCHMARK	252
C. 1	INSTALAÇÃO USADA NA SIMULAÇÃO	252
C. 2	MODELOS APLICADOS	253
C.2.1	MODELO ASM1, PARA OS PROCESSOS BIOLÓGICOS	253
C.2.2	MODELO ASM1, PARA O SEDIMENTADOR	256
C. 3	COMPOSIÇÃO DO EFLUENTE	256
C. 4	PROCEDIMENTOS PARA A SIMULAÇÃO	257
C. 5	ESTRATÉGIAS DE CONTROLO APLICADAS NO MODELO BSM1	257
C. 6	SIMULAÇÃO NO MATLAB/SIMULINK	258

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

<i>Tabela 1-1- Requisitos para as descargas das estações de tratamento de águas residuais sujeitas ao disposto nos artigos 5º e 6º do decreto-lei 152/97 (D.R.nº139- 19/6/1997, pág.2963-2964)</i>	<i>32</i>
--	-----------

CAPÍTULO 2

<i>Tabela 2-1 Valores típicos dos parâmetros cinéticos das bactérias anaeróbias de acordo com o modelo de Monod (Lema et al., 1992)</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 2-2 Termodinâmica de algumas reacções envolvidas na conversão sintrófica durante a decomposição metanogénica (Drake, 1994).</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 2-3 Constantes cinéticas dos microrganismos oxidantes de amónio, nitrito e carbono orgânico, determinadas a 20 °C (Wiesmann, 1994)</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 2-4 Mecanismos de redução biológica de nitrato (adaptado de Tiedje, 1988)</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 2-5 Condições para as diferentes vias de metabolização do azoto e carbono na desnitrificação (Akunna et al., 1992).</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 2-6 Variáveis de estado para o modelo ASM1</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 2-7 Representação matricial do modelo ASM1 (Henze et al., 1987)</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 2-8 Parâmetros estequiométricos para o modelo ASM1, no modelo de simulação BSM1</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 2-9 Parâmetros cinéticos do modelo ASM1, no modelo de simulação BSM1</i>	<i>88</i>

CAPÍTULO 3

<i>Tabela 3-1 Software desenvolvido em LabVIEW, para monitorização e controlo da instalação laboratorial</i>	<i>122</i>
--	------------

CAPÍTULO 4

<i>Tabela 4-1 Soluções usadas para análise de nitratos e nitritos no INSIA.</i>	<i>147</i>
<i>Tabela 4-2 Sequência utilizada para análise dos nitratos, numa gama de 5 a 100 mg N/L.</i>	<i>148</i>
<i>Tabela 4-3 Sequência utilizada para análise dos nitritos, numa gama de 5 a 50 mg N/L.</i>	<i>149</i>

<i>Tabela 4-4</i> Curvas de calibração e limites de detecção na análise dos nitritos e nitratos por injeção sequencial.	149
<i>Tabela 4-5</i> Soluções usadas para análise de nitratos e nitritos no INSIA.	150
<i>Tabela 4-6</i> Sequência utilizada para análise do ião amónio, numa gama de 0.5 a 40 mg N/L.	151
<i>Tabela 4-7</i> Curvas de calibração e limites de detecção na análise do ião amónio pelo método espectrofotométrico e análise por injeção sequencial, numa gama de 0.5 a 40 mg/L.	152
<i>Tabela 4-8</i> Correlação linear entre ambos os métodos (n=24)	154
<i>Tabela 4-9</i> Comparação dos resultados obtidos para oito amostras retiradas da instalação laboratorial, na determinação do ião amónio (n=3).	155

CAPÍTULO 5

<i>Tabela 5-1</i> Reacções de desnitrificação, usando acetato, propionato, butirato, etanol e H ₂ como dadores de electrões. Cálculo dos μ_{GO} baseados em dados de Thauer (1997).	160
<i>Tabela 5-2</i> Concentrações de nitrato e correspondentes razões CQO/N, que reduzem em 50% a AME	168
<i>Tabela 5-3</i> Reacções de desnitrificação com acetato, propionato, butirato, etanol e H ₂ como fontes de energia e carbono.	169
<i>Tabela 5-4</i> Actividade metanogénica específica do inoculo (dia -60), antes (dia 0) e depois (dia 80) do aumento da carga de azoto aplicada (intervalo de confiança $\pm 95\%$)	174

CAPÍTULO 6

<i>Tabela 6-1</i> Níveis das variáveis de entrada usadas no sistema de lógica difusa	187
<i>Tabela 6-2.</i> Tabela das regras estabelecidas	187
<i>Tabela 6-4</i> Comparação das actividades metanogénicas específicas da biomassa antes e depois da operação da instalação.	198
<i>Tabela 6-5</i> Comparação das actividades metanogénicas específicas da biomassa antes e depois da aplicação do choque na instalação laboratorial.	202
<i>Tabela 6-6</i> Comparação das actividades metanogénicas específicas da biomassa antes e depois da operação da instalação.	207
<i>Tabela 6-7</i> Níveis das variáveis de entrada e saída do sistema de controlo baseado em lógica difusa	210
<i>Tabela 6-8</i> Relação entre as diferentes gamas consideradas para cada uma das variáveis de entrada, para originar as regras necessárias à implementação do sistema de controlo baseado em lógica difusa.	210
<i>Tabela 6-9</i> Comparação dos resultados obtidos para a simulação com o “COST 624 Simulation Benchmark” quando são usadas duas estratégias diferentes de controlo: o controlador PID do modelo e um controlador baseado	

<i>em lógica difusa desenvolvido neste trabalho. Resultados obtidos utilizando os dados referentes ao período de tempestade.</i>	<i>214</i>
<i>Tabela 6-10 Comparação dos resultados obtidos para a simulação com o “COST 624 Simulation Benchmark” quando são usadas duas estratégias diferentes de controlo: o controlador PID do modelo e um controlador baseado em lógica difusa desenvolvido neste trabalho. Resultados obtidos utilizando os dados referentes ao período de chuva.</i>	<i>216</i>
<i>Tabela 6-11 Comparação dos resultados obtidos para a simulação com o “COST 624 Simulation Benchmark” quando são usadas duas estratégias diferentes de controlo: o controlador PID do modelo e um controlador baseado em lógica difusa desenvolvido neste trabalho. Resultados obtidos utilizando os dados referentes ao período de seca.</i>	<i>218</i>

ANEXO

<i>Tabela A-1 Valores usados na construção da curva de calibração da bomba peristáltica</i>	<i>233</i>
<i>Tabela A-2 Valores usados na construção da curva de calibração do acetato</i>	<i>234</i>
<i>Tabela A-3 Valores usados na construção da curva de calibração do transdutor</i>	<i>235</i>
<i>Tabela A-4 Valores usados na construção da curva de calibração dos nitritos</i>	<i>237</i>
<i>Tabela A-5 Valores usados na construção da curva de calibração dos nitratos</i>	<i>238</i>
<i>Tabela A-6 Valores usados na construção da curva de calibração do ião amónio</i>	<i>239</i>
<i>Tabela C-1 Variáveis de estado para o modelo ASM1</i>	<i>253</i>
<i>Tabela C-2 Representação matricial do modelo ASM1 (Henze et al., 1987)</i>	<i>254</i>
<i>Tabela C-3 Parâmetros estequiométricos para o modelo ASM1, no modelo de simulação BSM1</i>	<i>255</i>
<i>Tabela C-4 Parâmetros cinéticos do modelo ASM1, no modelo de simulação BSM1</i>	<i>255</i>
<i>Tabela C-5 Parâmetros usados no modelo do sedimentador</i>	<i>256</i>

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

<i>Figura 2-1 Diagrama ilustrativo do processo de digestão anaeróbia (adaptado de Gujer e Zehnder, 1983)</i>	<i>40</i>
<i>Figura 2-2 Ciclo do azoto: a, assimilação; am, amonificação; D, desnitrificação; d, decomposição; N, nitrificação; e f, fixação de azoto.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 2-3 Conversão dos compostos de azoto por via microbiana (van Loosdrecht e Jetten, 1998).</i>	<i>50</i>
<i>Figura 2-4 Esquema de controlo por retroacção (adaptado de Baeza, 1999)</i>	<i>66</i>
<i>Figura 2-5 Esquema de controlo antecipado (adaptado de Baeza, 1999)</i>	<i>68</i>
<i>Figura 2-6 Esquema de controlo adaptativo com modelo de referência (adaptado de Baeza, 1999)</i>	<i>68</i>
<i>Figura 2-7 Representação esquemática de um sistema de controlo de um processo (Palma, 2005)</i>	<i>69</i>
<i>Figura 2-8 Gráfico representativo das operações baseadas na lógica booleana</i>	<i>72</i>
<i>Figura 2-9 Gráfico representativo das operações baseadas na lógica difusa</i>	<i>71</i>
<i>Figura 2-10 Controlador fuzzy (adaptado de Aström e McAvoy, 1992).</i>	<i>72</i>
<i>Figura 2-11 Esquema representativo de um sistema de inferência difusa (Palma, 2005)</i>	<i>73</i>
<i>Figura 2-12 Esquema ilustrativo de um sistema de controlo baseado em conhecimento (Palma, 2005)</i>	<i>77</i>
<i>Figura 2-13 Diagrama de um sistema pericial de controlo proposto por Aström e McAvoy, 1992</i>	<i>78</i>
<i>Figura 2-14 Fluxo de carbono (CQO) no modelo ASM1. Adaptado de Gujer et al.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 2-15 Instalação usada no modelo de simulação BSM1 (adaptado de "Simulation Benchmark Manual")...</i>	<i>89</i>
<i>Figura 2-16 Estratégias de controlo no modelo de simulação BSM1 (adaptado de "Simulation Benchmark Manual").</i>	<i>89</i>

CAPÍTULO 3

<i>Figura 3-1 Representação esquemática da instalação laboratorial (1) tanque de equalização; (2) reactor anaeróbio; (3) reactor anóxico; (4) medidores de caudal de biogás; (5) banho termoestabilizado a 37°C; (6) válvula regulação caudal de água da rede pública; (7) fonte de azoto; (8) fonte de carbono; (9) fonte de macro e micro nutrientes; (10) bomba de by-pass; (11) bomba de alimentação; (12) bomba de reciclo externo; (13) bomba de reciclo externo; (14) tanque arejado; (15) sedimentador; (16) bomba de ar; (17) agitador; (18) bomba de alimentação anaeróbia/anóxico; (19) sistema de arejamento; (20) sensor oxigénio dissolvido; (21)</i>	
---	--

sensor de pH; (22) sensor de potencial redox; (23) sensor de pH; (24) sensor temperatura Pt-100; (25) sensor sólidos; (26) saída da instalação.	105
Figura 3-2 – Fotografia geral da instalação.	106
Figura 3-3 Reactor anaeróbio (1) e reactor anóxico (2)	106
Figura 3-4 Esquema do reactor tipo UASB e das suas dimensões principais (em mm).	107
Figura 3-5 Esquema do reactor de lamas activadas arejado (a) com agitação e do sedimentador (b). As dimensões estão indicadas em mm.	108
Figura 3-6 a) Alimentação da instalação; b) Banho termoestabilizado; c) Bombas de alimentação da instalação.	109
Figura 3-7 Transdutor de pressão portátil utilizado na medição das variações de pressão nos frascos (reproduzido de Alves, 1998).	113
Figura 3-8 Equipamento usados para medição do caudal de biogás produzido no reactor anaeróbio (a) e anóxico (b).	116
Figura 3-9 Sensores e monitores utilizados durante a operação da instalação laboratorial. (a) monitores (296 R/RS – WTW) utilizados para os sensores de pH, temperatura, oxigénio dissolvido e potencial redox; (b) sensor pH; (c) sensor oxigénio dissolvido; (d) sensor temperatura; (e) sensor sólidos dissolvidos; (f) sensor potencial redox e (g) monitor para sensor de sólidos dissolvidos (MIQ/S 184-H3 - WTW).	116
Figura 3-10 Esquema de ligação dos monitores 296 R/RS485 – WTW, ao conversor de sinal RS 485/RS 232.	117
Figura 3-11 (a) Painel frontal e (b) diagrama de blocos usados para gerar o comando para comunicação via RS 232 do sistema de aquisição de dados com os monitores 296 R/RS485 – WTW.	118
Figura 3-12 Bombas utilizadas na instalação laboratorial (a) bombas Flojet; (b) bombas doseadoras electromagnéticas e (c) bombas peristálticas.	118
Figura 3-13 Computadores envolvidos na aquisição de dados e supervisão (a e b); placas de aquisição (c) PCI 6024 National Instruments e PCL 718 Advantech.	119
Figura 3-14 Esquema do tipo de ligação entre os vários equipamentos e os computadores.	120
Figura 3-15 Organização dos diferentes programas utilizados	121
Figura 3-16 Painel frontal do programa responsável por controlar as bombas peristálticas e bombas doseadoras (BOMBAS.VI)	123
Figura 3-17 Diagrama de blocos do programa BOMBAS.VI. Aqui podem ver-se introduzidas as calibrações das bombas e a comunicação TCP/IP para chamar o subVI instalado no computador Methanotrix (IP: 192.168.13.202)	123
Figura 3-18 Painel frontal do programa BIOGÁS.VI, responsável pela aquisição dos volumes de biogás produzidos pelos reactores anaeróbio e anóxico.	124
Figura 3-19 Diagrama de blocos do programa BIOGÁS.VI. No diagrama de blocos são feitas as correcções necessárias para converter o número de impulsos gerados pelos equipamentos no volume de biogás produzido em mililitros ou em litros.	124

<i>Figura 3-20 Painel frontal do programa PARÂMETROS.VI, responsável pela comunicação bidireccional com os monitores 296 R/RS485 – WTW, através do envio de um comando ASCII.</i>	125
<i>Figura 3-21 Diagrama de blocos do programa PARÂMETROS.VI. Diagrama correspondente à primeira e quarta das cinco acções sequenciais.</i>	126
<i>Figura 3-22 Painel frontal do programa HISTORIAL_PARÂMETROS.VI. O utilizador poderá indicar o intervalo de datas, nas quais pretende visualizar a evolução dos parâmetros, e após correr o programa, permite visualizar graficamente a evolução de cada parâmetro. São ainda calculados para cada variável, o valor máximo, mínimo, média desvio-padrão e variância nesse intervalo de tempo.</i>	127
<i>Figura 3-23 Diagrama de blocos do programa HISTORIAL_PARÂMETROS.VI, para a sequência n° 0 e n°1.....</i>	128
<i>Figura 3-24 Diagrama de blocos do programa HISTORIAL_PARÂMETROS.VI, para a sequência n° 2 e n°3.....</i>	129
<i>Figura 3-25 Painel frontal do programa OFF_LINE.VI.</i>	130
<i>Figura 3-26 Diagrama de blocos do programa OFF_LINE.VI.</i>	130
<i>Figura 3-27 Painéis frontais e diagramas de bloco, respectivamente, dos programas OBSERVAÇÕES.VI (a e b) e OBSERVAÇÕES_READ.VI (c e d)</i>	131
<i>Figura 3-28 Painel frontal do programa WWW_FUZZY.VI</i>	132
<i>Figura 3-29 Diagramas de blocos do programa WWW_FUZZY.VI.</i>	133
<i>Figura 3-30 Editor de sistema de regras difusas (FIS EDITOR)</i>	134
<i>Figura 3-31 Editor de funções de pertença (MEMBERSHIP FUNCTION EDITOR)</i>	135
<i>Figura 3-32 Editor de regras (RULE EDITOR)</i>	135
<i>Figura 3-33 Visualização das regras estabelecidas (RULE VIEWER e SURFACE VIEWER)</i>	136

CAPÍTULO 4

<i>Figura 4-1 (1) Imagem dos módulos de análise de azoto amoniacal; (2) Representação esquemáticas os módulos de análise do azoto amoniacal (b) e dos nitritos e nitratos (a). A- amostra, Cr – coluna de redução de cádmio; De – degaseificador; D – detector; E- esgoto; F.M – fase móvel; P- padrões; R- reagentes; Rc – reacção.</i>	143
<i>Figura 4-2 Menu principal do software de controlo e aquisição (LABSIA) do sistema de análise por injeccão sequencial (INSIA)</i>	144
<i>Figura 4-3 Painéis de controlo do software LABSIA. (a) Painel “VISUAL”; (b) painel “SEQUÊNCIA”; (c) painel “MÉTODOS” e painel “CALIBRAÇÃO”.</i>	145
<i>Figura 4-4 Módulo de determinação dos nitritos e nitratos. Cr- coluna de crómio; FM – fase móvel; P – padrões; R – reagente; E – Esgoto; Rc – reacção; De – detector; A – amostra.</i>	146
<i>Figura 4-5 Picos obtidos referentes à análise dos nitratos (a) e nitritos (b).</i>	148
<i>Figura 4-6 Módulo de determinação do ião amónio. F.M – Fase móvel; P – padrões; R – reagente de Nessler; E – Esgoto; Rc – reacção; De – detector; A – amostra.</i>	150

<i>Figura 4-7 Picos obtidos durante a análise das amostras contendo o ião amónio.</i>	151
<i>Figura 4-8 Comparação da concentração do ião amónio na corrente de alimentação, determinada pelo método INSIA (◆) e pelo método de Nessler convencional (□), durante a operação dos reactores.</i>	153
<i>Figura 4-9 Comparação da concentração do ião amónio na corrente de saída, determinada pelo método INSIA (◆) e pelo método de Nessler convencional (□), durante a operação dos reactores.</i>	153
<i>Figura 4-10 Correlação linear entre as concentrações de amónio determinadas pelo método INSIA e pelo método de Nessler convencional.</i>	154

CAPÍTULO 5

<i>Figura 5-1 Produção cumulativa de biogás usando acetato como fonte de energia, na presença de diferentes concentrações de N-nitrato. Branco (◇) – sem nitrato, sem acetato; controlo (■) –sem nitrato; 5 mg N/L (▲); 10 mgN/L (□); 25 mgN/L (▣); 50 mgN/L (●); 100 mgN/L (+); 200 mgN/L (x); 300 mgN/L (○) e 500 mgN/L (◆).....</i>	164
<i>Figura 5-2 Produção cumulativa de biogás usando propionato como fonte de energia, na presença de diferentes concentrações de N-nitrato. Branco (◇) – sem nitrato, sem propionato; controlo (■) –sem nitrato; 5 mg N/L (▲); 10 mgN/L (□); 25 mgN/L (▣); 50 mgN/L (●); 100 mgN/L (+); 200 mgN/L (x); 300 mgN/L (○) e 500 mgN/L (◆).....</i>	165
<i>Figura 5-3 Produção cumulativa de biogás usando butirato como fonte de energia, na presença de diferentes concentrações de N-nitrato. Branco (◇) – sem nitrato, sem butirato; controlo (■) –sem nitrato; 5 mg N/L (▲); 10 mgN/L (□); 25 mgN/L (▣); 50 mgN/L (●); 100 mgN/L (+); 200 mgN/L (x); 300 mgN/L (○) e 500 mgN/L (◆).....</i>	165
<i>Figura 5-4 Produção cumulativa de biogás usando etanol como fonte de energia, na presença de diferentes concentrações de N-nitrato. Branco (◇) – sem nitrato, sem etanol; controlo (■) –sem nitrato; 5 mg N/L (▲); 10 mgN/L (□); 25 mgN/L (▣); 50 mgN/L (●); 100 mgN/L (+); 200 mgN/L (x); 300 mgN/L (○) e 500 mgN/L (◆).....</i>	166
<i>Figura 5-5 Produção cumulativa de biogás usando H₂/CO₂ como fonte de energia, na presença de diferentes concentrações de N-nitrato. Branco (◇) – sem nitrato, sem H₂/CO₂; controlo (■) –sem nitrato; 5 mg N/L (▲); 10 mgN/L (□); 25 mgN/L (▣); 50 mgN/L (●); 100 mgN/L (+); 200 mgN/L (x); 300 mgN/L (○) e 500 mgN/L (◆).....</i>	166
<i>Figura 5-6 Percentagem da actividade metanogénica específica máxima (AME) para o acetato, obtida para diferentes concentrações de nitrato.</i>	167
<i>Figura 5-7 Percentagem da actividade metanogénica específica máxima (AME) para o propionato, obtida para diferentes concentrações de nitrato.</i>	167
<i>Figura 5-8 Percentagem da actividade metanogénica específica máxima (AME) para o butirato, obtida para diferentes concentrações de nitrato.</i>	167
<i>Figura 5-9 Percentagem da actividade metanogénica específica máxima (AME) para o etanol, obtida para diferentes concentrações de nitrato.</i>	168
<i>Figura 5-10 Percentagem da actividade metanogénica específica máxima (AME) para H₂/CO₂, obtida para diferentes concentrações de nitrato.</i>	168

<i>Figura 5-11</i> Variação da quantidade de metano produzida com a concentração de nitrato, considerando pura competição pelo substrato, sem crescimento (○); competição pelo substrato, com crescimento (●) e metano obtido (□), para acetato(a); propionato (b); butirato (c) e etanol (d).	170
<i>Figura 5-12</i> Variação das concentrações de nitrato (Δ), acetato-CQO nos testes com nitrato (□), e acetato-CQO no controlo, sem nitrato (○).....	171
<i>Figura 5-13</i> Composição do biogás e variação da pressão (mV) ao longo do tempo nos testes de adaptabilidade ao nitrato, com 300 mg N-NO ₃ -/L e 30 mM acetato, nas diferentes inoculações, nos testes (□) e nos brancos – sem nitrato nem acetato (○).....	172
<i>Figura 5-14</i> Desempenho de um reactor anóxico, inoculado com biomassa anaeróbia granular após dois meses de operação com uma concentração de N-NO-x de 13 mg/L e TRH=3h. Efeito do aumento da concentração de nitrato/nitrito para 20 mg N-NO-x/L e redução do TRH para 1.5h. (a) Carga de N-NO-x aplicada (—); carga de N-NO-x removida (○) e carga de N-NO-x convertida em N ₂ (●). (b) TRH (—) e N-NO-x efluente (mg/L). (c) produção de metano esperada (—) e medida (●), a partir da CQO remanescente, que não foi usada no processo de desnitrificação.	173

CAPÍTULO 6

<i>Figura 6-1</i> Gráfico de superfície do sistema de controlo difuso. Caudal de reciclo (R); caudal de desvio (B) versus as variáveis de entrada razão de CQO/N e concentração de N-NH ₄ ⁺ à entrada da instalação, aplicadas durante uma sobrecarga de azoto na alimentação da instalação.	188
<i>Figura 6-2</i> Funções de pertença do sistema de controlo difuso para as variáveis de entrada razão CQO/N e concentração de N-NH ₄ ⁺ à entrada da instalação, e para as variáveis de saída caudal de reciclo e caudal de desvio, aplicadas durante uma sobrecarga de azoto na alimentação da instalação.	189
<i>Figura 6-3</i> Funções de pertença do sistema de controlo difuso para as variáveis de entrada razão CQO/N e concentração de N-NH ₄ ⁺ à entrada da instalação, e para as variáveis de saída caudal de reciclo e caudal de desvio, aplicadas à instalação na fase 3 do trabalho.	190
<i>Figura 6-4</i> Gráfico de superfície do sistema de controlo difuso. Caudal de reciclo (R); caudal de desvio (B) versus as variáveis de entrada razão de CQO/N e concentração de N-NH ₄ ⁺ à entrada da instalação, aplicadas à operação da instalação na fase 3 do trabalho.	191
<i>Figura 6-5</i> Normalização das variáveis e aplicação do sistema pericial, seguida de transformação dos valores das variáveis de saída normalizadas em valores reais.	191
<i>Figura 6-6</i> Vista geral da instalação laboratorial em operação.	192
<i>Figura 6-7</i> Reactor anaeróbio (a) e anóxico (b) inoculados com biomassa anaeróbia granular.	193
<i>Figura 6-8</i> Variação da carga de carbono aplicada e removida no reactor anaeróbio durante a operação. Variação do tempo de retenção hidráulico ao longo do tempo.	193
<i>Figura 6-9</i> Variação do caudal de metano produzido ao longo da operação da instalação, e comparação com o caudal teoricamente esperado, no reactor anaeróbio.	194
<i>Figura 6-10</i> Variação dos caudais de reciclo e desvio e do TRH ao longo da operação no reactor anóxico.	194
<i>Figura 6-11</i> Variação do TRH e das cargas de azoto aplicadas e removidas no reactor anóxico, ao longo do tempo de operação.	195
<i>Figura 6-12</i> Variação da percentagem de remoção de azoto e do tempo de retenção hidráulico no reactor arejado, ao longo do tempo de operação.	196
<i>Figura 6-13</i> Aspecto do reactor arejado durante a operação da instalação.	196

<i>Figura 6-14</i>	<i>Variação da temperatura e do pH no reactor anóxico ao longo da operação da instalação.....</i>	<i>197</i>
<i>Figura 6-15</i>	<i>Variação do potencial redox no reactor anóxico ao longo do tempo.</i>	<i>197</i>
<i>Figura 6-16</i>	<i>Variação dos caudais de biogás nos reactores anaeróbio e anóxico ao longo do tempo.....</i>	<i>197</i>
<i>Figura 6-17</i>	<i>Oxigénio dissolvido e pH no reactor arejado ao longo da operação da instalação.</i>	<i>198</i>
<i>Figura 6-18</i>	<i>Variação ao longo do tempo da eficiência de remoção da CQO e TRH no reactor anaeróbio.</i>	<i>200</i>
<i>Figura 6-19</i>	<i>Variação ao longo do tempo do caudal de reciclo e do caudal de desvio no reactor anóxico.....</i>	<i>200</i>
<i>Figura 6-20</i>	<i>Variação ao longo do tempo da eficiência de remoção de azoto e do TRH no reactor anóxico.....</i>	<i>201</i>
<i>Figura 6-21</i>	<i>Variação ao longo do tempo da eficiência de remoção de amónio e do TRH no reactor arejado</i>	<i>201</i>
<i>Figura 6-22</i>	<i>Variação ao longo do tempo da percentagem de remoção de carbono e do tempo de retenção hidráulico no reactor anaeróbio.</i>	<i>203</i>
<i>Figura 6-23</i>	<i>Variação ao longo do tempo dos caudais de reciclo e de desvio controlados pelo sistema pericial de controlo baseado em lógica difusa, aplicados ao reactor anóxico.</i>	<i>204</i>
<i>Figura 6-24</i>	<i>Variação ao longo do tempo da remoção de azoto na forma de N-NO_x e do tempo de retenção hidráulico no reactor anóxico.</i>	<i>205</i>
<i>Figura 6-25</i>	<i>Desempenho de um reactor anóxico, relativamente a (a) Carga de N-NO_x aplicada (—); carga de N-NO_x removida (●) e carga de N-NO_x convertida em N₂ (o). (b) TRH (—) e N-NO_x efluente (mg/L). (c) produção de metano esperada (o) e medida (●), a partir da CQO remanescente, que não foi usada no processo de desnitrificação.</i>	<i>206</i>
<i>Figura 6-26</i>	<i>Variação ao longo do tempo da percentagem de remoção de azoto na forma amoniacal, e do tempo de retenção hidráulico no reactor arejado.</i>	<i>207</i>
<i>Figura 6-27</i>	<i>Esquema da instalação usada no modelo COST 624 Simulation Benchmark.</i>	<i>208</i>
<i>Figura 6-28</i>	<i>Simulador Matlab/Simulink, aplicado ao modelo COST 624 Simulation Benchmark, com o controlador PID (a) e com o controlador difuso (b).</i>	<i>209</i>
<i>Figura 6-29</i>	<i>Gráfico de superfície do sistema de controlo difuso. Caudal de reciclo (flow) versus as variáveis de entrada concentração de nitritos e nitratos na corrente de entrada no segundo reactor anóxico e o caudal de entrada na instalação Q_{in}.</i>	<i>211</i>
<i>Figura 6-30</i>	<i>Funções de pertença do sistema de controlo difuso para as variáveis de entrada caudal de entrada na instalação (Q_{in}) e concentração de nitratos e nitritos na corrente de entrada no segundo reactor anóxico SNO_2 e para a variável de saída caudal de reciclo (flow).</i>	<i>211</i>
<i>Figura 6-31</i>	<i>Variação do caudal de reciclo durante a simulação no período de tempestade, actuado pelo controlador baseado em lógica difusa e pelo controlador PID.</i>	<i>212</i>
<i>Figura 6-32</i>	<i>Variação da concentração de azoto no efluente de saída durante a simulação no período de tempestade, para a actuação do controlador baseado em lógica difusa e pelo controlador PID.</i>	<i>213</i>
<i>Figura 6-33</i>	<i>Variação do caudal de reciclo durante a simulação, actuado pelo controlador baseado em lógica difusa e pelo controlador PID, no período de chuva.</i>	<i>215</i>
<i>Figura 6-34</i>	<i>Variação da concentração de azoto no efluente de saída durante a simulação no período de chuva, para a actuação do controlador baseado em lógica difusa e pelo controlador PID.</i>	<i>215</i>
<i>Figura 6-35</i>	<i>Variação do caudal de reciclo durante a simulação, actuado pelo controlador baseado em lógica difusa e pelo controlador PID, no período de seca.</i>	<i>217</i>
<i>Figura 6-36</i>	<i>Variação da concentração de azoto no efluente de saída durante a simulação no período de seca, para a actuação do controlador baseado em lógica difusa e pelo controlador PID.</i>	<i>217</i>

ANEXO

<i>Figura A-1 Curva de calibração para uma bomba peristáltica</i>	233
<i>Figura A-2 Curva de calibração para o acetato</i>	234
<i>Figura A-3 Curva de calibração do transdutor de pressão</i>	236
<i>Figura A-4 Curva de calibração para os nitritos</i>	237
<i>Figura A-5 Curva de calibração para os nitratos</i>	238
<i>Figura A-6 Curva de calibração para o ião amónio</i>	239
<i>Figura C1 Esquema da instalação usada no modelo COST 624 Simulation Benchmark.</i>	252
<i>Figura C2 Estratégias de controlo no modelo de simulação BSM1 (adaptado de "Simulation Benchmark Manual").</i>	258
<i>Figura C3 Simulador Matlab/Simulink, aplicado ao modelo COST 624 Simulation Benchmark</i>	258

LETRAS E SIGLAS

LETRAS LATINAS

b_A	Taxa de decaimento dos autotróficos	T^{-1}
b_H	Taxa de decaimento dos heterotróficos	T^{-1}
f_p	Fracção de biomassa para produtos particulados	MM^{-1}
i_{XB}	Fracção de azoto na biomassa	MM^{-1}
i_{XP}	Fracção de azoto nos produtos particulados	MM^{-1}
K_a	Taxa de amonificação	$L^{-3}(MT)^{-1}$
K_h	Taxa específica máxima de hidrólise	$M(M.T)^{-1}$
K_{NH}	Constante de saturação do crescimento dos autotróficos	ML^{-3}
K_{NO}	Constante de saturação	ML^{-3}
K_{OA}	Constante de saturação, oxigénio nos autotróficos	ML^{-3}
K_{OH}	Constante de saturação para crescimento aeróbio da biomassa heterotrófica	ML^{-3}
K_s	Constante de saturação para o crescimento dos heterotróficos	ML^{-3}
K_x	Constante de saturação da hidrólise	MM^{-1}
S_{ALK}	Alcalinidade	$MoIL^{-3}$
S_i	Matéria orgânica inerte solúvel	ML^{-3}
S_{ND}	Azoto orgânico solúvel biodegradável	ML^{-3}
S_{NH}	Azoto solúvel na forma amoniacal	ML^{-3}
S_{NO}	Azoto solúvel na forma NOx	ML^{-3}

S_o	Oxigénio dissolvido	ML^{-3}
S_s	Substrato solúvel rapidamente biodegradável	ML^{-3}
$X_{B,A}$	Biomassa autotrófica activa	ML^{-3}
$X_{B,H}$	Biomassa heterotrófica activa	ML^{-3}
X_i	Matéria orgânica particulada inerte	ML^{-3}
X_{ND}	Azoto orgânico biodegradável particulado	ML^{-3}
X_P	Produtos particulados resultantes do decaimento da biomassa	ML^{-3}
X_S	Substrato lentamente biodegradável	ML^{-3}
Y_A	Rendimento crescimento biomassa autotrófica	MM^{-1}
Y_H	Rendimento crescimento biomassa heterotrófica	MM^{-1}

LETRAS GREGAS

μ_{mH}	Taxa máxima de crescimento dos heterotróficos	T^{-1}
μ_{mA}	Taxa máxima de crescimento dos autotróficos	T^{-1}
η_g	Factor de correcção da taxa de crescimento anóxico	-
η_h	Factor de correcção da taxa de hidrólise anóxica	-

SIGLAS

ADM1	Anaerobic digestion model n° 1	
AGV	Ácidos gordos voláteis	
AME	Actividade metanogénica específica	$L^3M^{-3}T^{-1}$
ASCII	American Standard Code for Information Interchange	
BSM1	Benchmark Simulation Model n° 1	
CBO_5	Carência bioquímica de oxigénio	ML^{-3}

CQO	Carência química de oxigénio	ML ⁻³
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais	
FIS	Sistema de inferência difusa	
GC	Cromatografia gasosa	
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência	
INSIA	Equipamento de determinação de azoto por análise sequencial	
P	Acção de controlo proporcional	
PCI	Peripheral Component Interconnect	
PI	Acção de controlo proporcional e integral	
PID	Acção de controlo proporcional integral derivativo	
PTN	Condições normais de pressão e temperatura	
SS	Sólidos suspensos	ML ⁻³
SSV	Sólidos suspensos voláteis	ML ⁻³
TCP/IP	Tranmission Control Protocol/Internet Protocol	
TRH	Tempo de retenção hidráulico	
UASB	Digestor anaeróbia de manto de lamas de fluxo ascendente	
VI	Instrumento virtual	

CAPÍTULO 1

ENQUADRAMENTO, OBJECTIVO E ORGANIZAÇÃO DA TESE



SUMÁRIO

Neste capítulo é apresentado o enquadramento da tese, com referência ao contexto e motivação da realização deste trabalho.

Seguidamente é apresentado o objectivo principal do trabalho e as metodologias utilizadas para desenvolvimento do mesmo.

Termina-se o capítulo com uma breve descrição da organização da tese.

1.1 ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO 1.2 OBJECTIVO DO TRABALHO 1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE 1.4 BIBLIOGRAFIA

1. ENQUADRAMENTO, OBJECTIVO E ORGANIZAÇÃO DA TESE

1.1 ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

A actividade de todos os seres vivos, produzem resíduos, que quando devolvidos à natureza em quantidades que excedem a capacidade de regeneração e auto-depuração causam desequilíbrios nos variados ecossistemas em geral, e na saúde pública em particular.

O crescimento urbano, juntamente com a agricultura intensiva, fizeram com que a produção de resíduos tenha superado a capacidade de auto-depuração do meio, e consequentemente, criaram-se problemas ambientais produzidos pelo excesso de resíduos (Baeza, 1999). A maior parte dos problemas ambientais existentes são consequência de uma má gestão de resíduos industriais produzidos ao longo de mais de dois séculos (Fuente, 2002).

As preocupações ambientais na sociedade (e.g. Sociedade Ponto Verde), nas indústrias (e.g. NP EN ISO 14001), ou na política (e.g. Tratado de Kyoto, 2003, e a declaração do Rio de Janeiro sobre ambiente e desenvolvimento, 1992) são actualmente preocupações universais e mundiais.

As águas residuais provenientes de áreas urbanas e industriais, superam a capacidade de depuração de meio, pelo que se tornou necessário impor limites de descarga mais restritivos o que tem levado a investir um grande esforço na melhoria e desenvolvimento de processos de tratamento, assim como no seu controlo para otimizar os rendimentos de depuração.

Os limites máximos das concentrações dos principais contaminantes, estabelecidos pela directiva do Conselho Comunitário nº91/271/CEE (Diário da República nº139- 19/6/1997, pág.2963-2964), encontram-se apresentados na Tabela 1-1. Os limites relativos aos azotos juntamente com a matéria orgânica presente e os sólidos em suspensão aumentaram a complexidade dos processos de tratamento, potenciando o aparecimento de mais problemas de operação.

Numa estação de tratamento de águas residuais, em que a depuração é feita através de processos biológicos em que interactuam várias comunidades de microrganismos, está

naturalmente sujeita a perturbações e instabilidade devido essencialmente à variabilidade da quantidade e composição dos efluentes a tratar. As variações nas condições de entrada, a par das variações próprias do sistema biológico, implicam que o controlo deste tipo de sistemas deva ser mais elaborado, robusto e completo do que o de um processo químico ou físico-químico tradicional.

Tabela 1-1- Requisitos para as descargas das estações de tratamento de águas residuais sujeitas ao disposto nos artigos 5º e 6º do decreto-lei 152/97 (D.R.nº 139- 19/6/1997, pág.2963-2964).

PARÂMETRO	CONCENTRAÇÃO	PERCENTAGEM MÍNIMA DE REDUÇÃO (1)
CBO ₅ (mg O ₂ /ml)	25	70-90%
CQO (mg O ₂ /ml)	125	75%
SS mg/l	35	90%
Azoto total mg/l	15 mg/l N (10 000-100000 e.p.) 10 mg/l N (mais de 100 000 e.p.)	70-80%

(1) Redução em relação à carga do afluente.

As características particulares destes sistemas são (Poch, 1995):

1. A entrada é variável em qualidade, sem possibilidade de modificação por parte do responsável da estação;
2. O processo é complexo, já que envolve a acção de um elevado número de espécies microbianas;
3. A informação que se consegue obter em linha é escassa, e corresponde a parâmetros globais (pH, temperatura, oxigénio dissolvido);
4. Os modelos propostos para descrever o sistema são muito simplificados.
5. Existe um elevado número de informação qualitativa (aspecto, cor, odor, etc) difícil de incorporar num sistema de controlo.

Face a estes aspectos, é consensual a necessidade de desenvolver ferramentas de supervisão e controlo, que permitam obter uma elevada qualidade do efluente final, minimizando os custos de operação associados. Constatou-se experimentalmente que o uso de algoritmos de controlo preditivo numa Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) permitiu diminuir em 30% o seu consumo energético (Moreno, 1992).

O controlo em tempo-real de uma ETAR constitui uma tarefa difícil devido à falta de modelos dinâmicos precisos que descrevam o sistema e também devido à falta de instrumentação em linha (Olsson e Newell, 1999). A operação de ETAR's é uma tarefa de conhecimento intensivo. Torna-se assim importante a disponibilidade de sistemas capazes de originar toda a informação possível sobre o estado do processo de forma a estabelecer a base para um sistema de diagnóstico. Este requisito é uma etapa importante para decisões de controlo com sucesso (Patry e Chapman, 1989).

Existem já aplicações de Sistemas Baseados em Conhecimento (SBC) aplicados a processos de lamas activadas (Barnett et al., 1992). A maioria dos SBC é relativa a sistemas em diferido (*off-line*), usados para diagnóstico, sendo essencialmente utensílios de aconselhamento dos operadores. São poucos os SBC projectados com o objectivo de supervisão em linha e em que a ênfase no controlo de supervisão em tempo-real está normalmente ausente.

Os métodos de controlo convencionais são poderosos quando se dispõe de modelos analíticos para suportar o seu desenvolvimento e operação. Todavia, esta situação é pouco frequente em processos reais. O conhecimento existente é frequentemente do tipo qualitativo, empírico e incompleto, devendo contudo ser aproveitado para integração em sistemas de controlo. Lidar com factores como a ambiguidade, a incerteza e informações vagas na resolução de problemas é uma característica do pensamento humano, que usa o conhecimento adquirido e experiências para lidar com esses factores (Klir, 1997; Mukaidono, 2001). Nos problemas de difícil solução, em que é necessário o auxílio matemático/computacional, modelar tais factores é extremamente difícil. A modelação computacional convencional não trabalha com ambiguidades, pois utiliza o conceito de verdadeiro ou falso (Mukaidono, 2001). A precisão computacional também é limitada, deixando sempre uma margem, por mínima que seja, para a incerteza (Klir, 1997). Para lidar com isso de forma matemática, foi desenvolvida por Zadeh (1965) a Teoria dos Conjuntos Fuzzy (difusos) possibilitando o tratamento de níveis de incerteza e ambiguidade.

Os sistemas periciais são sistemas informáticos baseados no conhecimento humano que usam ferramentas da Inteligência Artificial. A utilização destes sistemas nos ciclos de controlo, seja no controlo digital directo ou em tarefas de supervisão, é designada por controlo inteligente e constitui uma via muito promissora. Os sistemas difusos (*Fuzzy*), que permitem o processamento de conhecimento qualitativo e o projecto de controladores baseados em

raciocínios qualitativos são ferramentas que demonstraram já as suas capacidades para controlo de sistemas não lineares complexos (Müller et al., 1997).

1.2 OBJECTIVOS

Com o presente trabalho de investigação pretendeu-se:

- i. Desenvolver estratégias de engenharia de sistemas para a supervisão e controlo de processos combinados de tratamento biológico de efluentes;
- ii. Projectar e construir uma pequena instalação à escala laboratorial, para tratamento de um efluente sintético representativo de um efluente real processado em ETAR;
- iii. Desenvolver um sistema de tratamento integrado para remoção de matéria orgânica e azoto, utilizando biomassa anaeróbia para o processo de desnitrificação;
- iv. Desenvolver regras empíricas, relacionadas com a operação da instalação e com os processos biológicos integrados de remoção de carbono e azoto, para implementação de um sistema inteligente baseado em lógica difusa para diagnóstico e controlo do tratamento integrado.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A tese é organizada em sete capítulos onde se descreve o trabalho de investigação realizado. O contexto e âmbito da tese são introduzidos no presente capítulo.

No Capítulo 2 é feita uma introdução geral, onde se descrevem os processos biotecnológicos em estudo, fazendo uma abordagem aos processos anaeróbios, processos de nitrificação e desnitrificação, com o propósito de melhor compreender o comportamento dos mesmos durante a operação da instalação. É também feita uma abordagem aos sistemas inteligentes de controlo e monitorização de processos biológicos e uma contextualização relativa aos modelos matemáticos existentes que têm sido utilizados para descrever o comportamento de determinadas populações microbianas em processos de tratamento biológico de efluentes líquidos sendo feita uma breve abordagem ao modelo BSM1.

No capítulo 3 é descrita em pormenor a instalação laboratorial utilizada durante este trabalho de investigação bem como as técnicas de análise adoptadas e equipamentos inerentes a todo o processo de monitorização e controlo dos processos integrados de tratamento utilizados.

No capítulo 4 é descrito pormenorizadamente o sistema de análise sequencial utilizado na análise de azoto amoniacal durante a operação da instalação. É feita uma comparação entre as concentrações determinadas pelos métodos de bancada e as obtidas utilizando o sistema de análise sequencial.

No capítulo 5 estão descritos os trabalhos em descontinuo, realizados no estudo das interacções entre a população desnitrificante e a população metanogénica presentes nos reactores biológicos.

No capítulo 6 está descrito o sistema inteligente baseado em lógica difusa, para controlo e monitorização dos processos biotecnológicos em estudos. São descritas as regras empíricas integradas no sistema *fuzzy* e os softwares que foram desenvolvidos em LABVIEW para comunicação e controlo de toda a instrumentação associada à instalação laboratorial, bem como para aquisição dos dados de operação adquiridos em linha.

Por fim, as conclusões assim como sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no capítulo 7.

1.4 BIBLIOGRAFIA

Baeza Labat, J., Desarrollo e implementación de um sistema supervisor para la gestión y control de EDAR, Tese de Doutoramento, Universidade Autónoma de Barcelona, 1999.

Barnett, M.W., Patry, G.G., e Hiraoka, M. (1992). Knowledge-based (expert) systems for the activated sludge process. In: Dynamics and control os the activated sludge process. Andrews, J.F. editor. 231-243. Technomoc Publ. Co. Lancaster, Los Angeles, 1992

Fuente, C. Supervisory systems in waste water treatment plants: sistematise their implementation, PhD Thesis, Universitat de Girona, Catalunha, 2002

G. Patry e D. Chapman (editors). Dynamic Modelling and Expert Systems in Wastewater Engineering. Chelsea, MI. Lewis Publishers, 1989.

Klir, George, Clair, Ute H. St., Yuan, Bo. Fuzzy Set Theory – Foundations and plications, Estados Unidos : ed. Prentice Hall, 1997.

Moreno R, de Prada C, Lafuente J, Poch M, e Montague GA. (1992). Non-linear predictive control of dissolved oxygen in the activated sludge process. ICCAFT 5/IFAC-BIO 2 Conference, Keystone Colorado. 289-293,1992.

Mukaidono, Masao (2001). Fuzzy Logic for beginners, Singapore: ed. World Scientific, 2001.

Müller, A., Marsili-Libelli, S., Aivasidis, A., Lloyd, T., Kroner, S. and Wandrey, C. (1997). Fuzzy control of disturbances in a wastewater treatment plant. Wat. Res., 31(12), 3157–3167.

Olsson G. e Newell B., Wastewater Treatment Systems - Modelling, Diagnosis and Control. IWA Publishing, London, United Kingdom, 742 pages, 1999.

Snchez, M., Corts, U., R.-Roda, I., Lafuente, J., Poch, M. "Integrating General Expert Knowledge and Specific Experimental Knowledge in WWTP". IJCAI'95 Workshop on Artificial Intelligence and the Environment, pp. 75-81. Montral, Canada. August, 1995.

Zadeh, A. Fuzzy Sets. Information and control 8, 338-353, 1965.

CAPÍTULO 2

INTRODUÇÃO GERAL



SUMÁRIO

Neste capítulo é feita uma abordagem aos processos biotecnológicos em estudo, nomeadamente a digestão anaeróbia e processos de nitrificação e desnitrificação, com o propósito de melhor compreender o comportamento dos mesmos durante a operação da instalação. É também feita uma abordagem aos sistemas inteligentes baseados em conhecimento para controlo e monitorização de processos biológicos. São contextualizados os modelos matemáticos existentes que têm sido utilizados para descrever o comportamento de determinadas populações microbianas em processos de tratamento.

2.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA **2.2** PROCESSOS DE REMOÇÃO BIOLÓGICA DE AZOTO **2.3** SISTEMAS INTELIGENTES DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO **2.4** MODELAÇÃO DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS **2.5** BIBLIOGRAFIA

2. INTRODUÇÃO GERAL

2.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um processo de degradação biológico, realizado por um complexo ecossistema microbiológico no qual substratos orgânicos e ocasionalmente inorgânicos são degradados na ausência de oxigénio. Durante o processo, a matéria orgânica é convertida maioritariamente em metano, dióxido de carbono e biomassa (Batstone, 1999).

O biogás produzido pode ser recolhido e utilizar-se como fonte de energia, sendo assim possível a depuração do efluente líquido e a produção de uma fonte de energia de forma simultânea (Lema e Mendez, 1997).

A digestão anaeróbia ocorre através de uma série de processos sequenciais e paralelos onde intervém uma grande variedade de microrganismos. Os compostos degradados anaerobiamente podem ser agrupados em substratos primários, que estão presentes nas águas residuais a tratar, intermediários e produtos. Os substratos primários podem ser agrupados em óleos e gorduras, hidratos de carbono e proteínas (substratos particulados) ou ácidos gordos de cadeia longa, açúcares solúveis e aminoácidos (substratos solúveis). Enquanto que os intermediários podem ser uma vasta gama de compostos gasosos e solúveis, os produtos finais são normalmente metano e dióxido de carbono (Batstone, 1999).

A bioquímica e a microbiologia do processo de degradação anaeróbia são muito mais complexas do que as do processo aeróbio, devido à maior variedade de caminhos metabólicos disponíveis para a comunidade anaeróbia (Henze e Harremões, 1983). A degradação anaeróbia da matéria orgânica a metano e dióxido de carbono envolve uma cadeia sequencial de percursos metabólicos e requer a acção combinada e coordenada de diferentes grupos tróficos de bactérias anaeróbias (Zeikus, 1980).

O processo de digestão anaeróbia consiste em quatro passos principais (ver figura 2.1):

- Hidrólise, é um passo mediado por enzimas extracelulares que solubilizam matéria

particulada e substratos que não podem ser utilizados directamente pelos organismos anaeróbios;

- Acidogénese ou fermentação, consiste na degradação de substratos solúveis, como aminoácidos e açúcares, que podem ser facilmente degradados na ausência de um aceitador de electrões externo. Os produtos deste processo metabólico são ácidos orgânicos e álcoois;
- Acetogénese sintrófica, é um passo onde os produtos da fermentação são degradados a acetato usando iões de hidrogénio ou bicarbonato como aceitadores de electrões externos;
- Metanogénese acetoclástica, é produção de metano e dióxido de carbono a partir do acetato, por acção de microrganismo especializados.

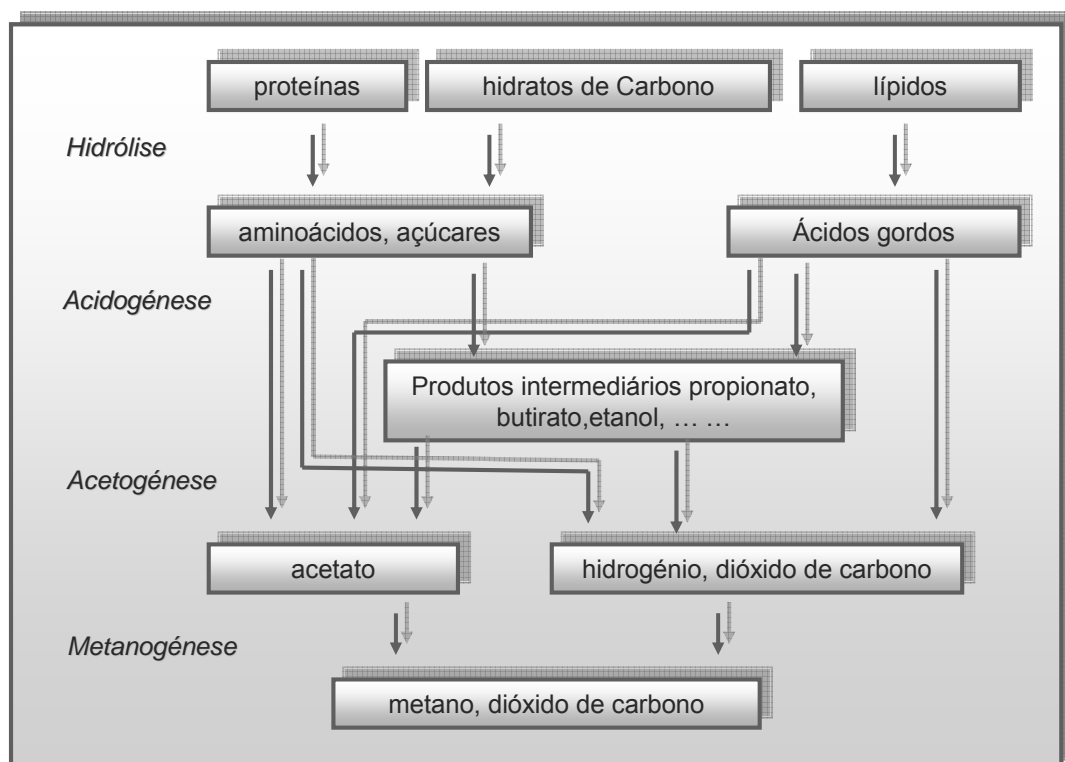


Figura 2-1 Diagrama ilustrativo do processo de digestão anaeróbia (adaptado de Gujer e Zehnder, 1983).

Lema *et al.*, (1992) estabeleceram uma descrição mais completa, com nove etapas, que inclui as transformações de azoto (N) e enxofre (S) das reacções biológicas implicadas no processo.

Dada a diversidade dos microrganismos anaeróbios e a complexidade bioquímica envolvida, somente uma breve descrição das principais características será considerada em cada um dos

passos de degradação.

2.1.1 HIDRÓLISE

Os microrganismos envolvidos nos diferentes passos metabólicos da digestão anaeróbia não conseguem utilizar directamente substratos na forma de compostos complexos suspensos ou na forma coloidal por terem dimensões que não permitem a passagem através da membrana celular. As enzimas extracelulares (celulases, amilases, proteases, lipases) são responsáveis pela conversão destes compostos mais complexos em moléculas mais pequenas (monómeros ou dímeros) tal como aminoácidos, açúcares simples e ácidos gordos. Este processo é vulgarmente conhecido como hidrólise. Trata-se de um processo lento, que pode, em caso de substratos muito complexos, ser o passo limitante de todo o processo de degradação (Parkin e Owen, 1986). A velocidade global de todo o processo de transformação da matéria biodegradável é controlada pelo processo mais lento. Se o substrato é facilmente hidrolizado, a etapa que controla será a metanogénese. Porém, se a matéria a tratar é rica em polímeros complexos, a hidrólise torna-se mais lenta pela inferior acessibilidade do substrato, e portanto, controlaria a velocidade global do processo. A velocidade relativa dos diferentes processos é muito distinta, como se pode verificar na Tabela 2.1, onde também se mostram os parâmetros estequiométricos e cinéticos correspondentes a um modelo tipo Monod.

2.1.2 ACIDOGÉNESE/FERMENTAÇÃO

Os substratos utilizados no processo fermentativo (acidogénese), são os monómeros resultantes da hidrólise que, após transportados através da membrana celular para o interior da célula, são transformados numa variedade de produtos entre os quais acetato, propionato e butirato (Alves, 1998). A velocidade de produção dos ácidos é elevada quando se compara com a velocidade de produção do metano, o que significa que um aumento brusco de compostos facilmente degradáveis dá lugar a um incremento na produção de ácidos e consequentemente a sua acumulação. Paralelamente à produção de ácidos, forma-se azoto amoniacal a partir da degradação de proteínas e aminoácidos (Ruiz, 2005). Geralmente, a população fermentativa representa cerca de 90% da população bacteriana total dos digestores anaeróbios (Zeikus, 1980). A diversidade e número das espécies bacterianas fermentativas envolvidas no processo depende largamente da composição do substrato e o comportamento da fase acidogénica afecta a metanogénese (Britz et al., 1994). Estudos efectuados em digestores anaeróbios mostraram que a maioria das bactérias fermentativas são anaeróbias obrigatórias sendo algumas

anaeróbias facultativas (Mah e Sussman, 1968). Estas últimas permitem manter o potencial redox no meio em níveis baixos, consumindo o oxigénio que eventualmente possa entrar no digestor, dissolvido no efluente a tratar (Alves, 1998).

As bactérias fermentativas têm tempos de duplicação muito curtos (Mosey, 1983), verificando-se que a fermentação nunca é limitante no processo global da degradação anaeróbia (Gujer e Zehnder, 1983).

Tabela 2-1 Valores típicos dos parâmetros cinéticos das bactérias anaeróbias de acordo com o modelo de Monod (Lema *et al.*, 1992)

	¹ μ_{max}	² $Y_{x/s}$	³ K_s	⁴ r_s
	d ¹	g SSV/s CQO	g CQO/l	g CQO/g SSV.d
BACTÉRIAS ACIDOGÉNICAS (APOH)	2.0	0.15	0.2	13.0
BACTÉRIAS METANOGÉNICAS (METHANOSAETA SP.)	0.16	0.05	0.037	2.0
BACTÉRIAS METANOGÉNICAS (METHANOSARCINA SP.)	0.45	0.05	0.35	9.0
BIOMASSA ANAERÓBIA (VALOR GLOBAL NO DIGESTOR)	0.1 – 0.45	0.18	0.1 – 1.4	0.5 – 2.5

¹ μ_{max} velocidade específica máxima de crescimento

² $Y_{x/s}$ rendimento de biomassa

³ K_s constante de afinidade pelo substrato

⁴ r_s velocidade de degradação do substrato

2.1.3 ACETOGÉNESE

A etapa da acetogénese consiste na transformação dos produtos da fermentação em acetato, dióxido de carbono e hidrogénio por acção das chamadas bactérias sintróficas ou produtoras obrigatórias de hidrogénio (OHPA – *obligate hydrogen producing acetogens*). Em condições normais estas transformações são termodinamicamente desfavoráveis (Tabela 2.2), dado exibirem valores positivos para a energia livre de Gibbs ($\Delta G^{0'}$). Alguns estudos concluíram que estas reacções ocorrem apenas se os produtos da reacção (especialmente H_2) forem suficientemente reduzidos em concentrações que originem um valor negativo para a variação na energia livre. Isto é conseguido pelas metanogénicas hidrogenofílicas que utilizam o hidrogénio diminuindo a sua concentração no meio (Dolfing, 1988).

Tabela 2-2 Termodinâmica de algumas reacções envolvidas na conversão sintrófica durante a decomposição metanogénica (Drake, 1994).

REACÇÕES	ΔG° (KJ/MOL) ^(a)
$\text{Etanol} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Acetato} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+9.6
$\text{Butirato} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Acetato} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	+48.1
$\text{Propionato} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Acetato} + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 3\text{H}_2$	+76.1
$\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135.6

(a) 298°K, pH 7, 1M para solutos e 1 atm para gases.

De acordo com os dados apresentados nesta tabela, a acetogénese a partir do propionato é a conversão menos favorável. Stams e Plugge (1994) consideram (pensam) que a digestão do propionato ocorre principalmente pela via da metil-malonil-CoA, invertendo-a para a via do butirato e daqui para acetil-CoA e acetato. Contudo podem também ocorrer em ambiente metanogénico outras reacções da degradação do propionato via butirato (Tholozan et al., 1988; Lens et al., 1996). Syntrophobacter sp. assim como S. wolinii (Boone e Bryant, 1980), S. pfennigii (Wallrabenstein et al, 1995) e S. fumaroxidans (Harmsen et al., 1998) são as bactérias oxidantes do propionato mais reportadas. O acetato pode também ser sintetizado pelas bactérias redutoras do dióxido de carbono, chamadas de bactérias homoacetogénicas. Contudo, em ambientes cujas concentrações de hidrogénio são baixas, tal como nos biorreactores, as bactérias hidrogenofílicas, que possuem uma elevada afinidade para o hidrogénio, competem com as bactérias homoacéticas (Katinka, 1994). Também do ponto de vista termodinâmico, a metanogénese H_2/CO_2 (-135.6 kJ/mol) é um processo mais energético do que a acetogénese H_2/CO_2 (-95 kJ/mol) e, conseqüentemente as actividades das bactérias metanogénicas podem ser tão elevadas que as homoacetogénicas não são essencialmente detectadas (Dolfing, 1988). Isto é evidente nos trabalhos de Mackie e Bryant (1981), que verificaram que em condições mesófilas, as bactérias metanogénicas competem com sucesso pelo H_2 com as acetogénicas, dado que a produção de acetato a partir de H_2/CO_2 representa menos de 2% da produção de acetato total durante a degradação anaeróbia.

2.1.4 METANOGENÉSE

A metanogénese é a etapa final do processo, responsável directa pela produção de metano e constitui, em muitos casos, o passo limitante do processo (Lawrence, 1971). As bactérias

metanogénicas pertencem ao reino das *Arqueobactérias*, sendo este o grupo trófico especializado envolvido neste último passo, que metaboliza os produtos finais das reacções anteriores (essencialmente acetato, hidrogénio molecular, formato e dióxido de carbono) para formar metano (Pereira, 2003). Aproximadamente 70% do metano é produzido a partir do acetato (Jeris e McCarty, 1965), através da reacção vulgarmente denominada de metanogénese acetoclástica (equação 2.1).



A utilização de hidrogénio ou formato para produzir metano é vulgarmente referida como metanogénese hidrogenotrófica. As bactérias hidrogenofílicas controlam o potencial redox do meio, mantendo a concentração de hidrogénio em níveis baixos, condicionando a acetogénese sintrófica. Este grupo trófico inclui um elevado número de espécies dentro de 5 ordens no reino *archaea* (Boone et al., 1993).

2.1.5 CONDIÇÕES AMBIENTAIS DIGESTÃO ANAERÓBIA

2.1.5.1 NECESSIDADES NUTRICIONAIS

Dado que a metanogénese é normalmente a etapa limitante do processo de degradação anaeróbia é fundamental satisfazer os requisitos nutricionais deste grupo trófico, de modo a assegurar a eficiência e a estabilidade operacionais. Os microrganismos necessitam de todos os ingredientes essenciais para o crescimento, nomeadamente macro e micro-nutrientes (Speece, 1964). Se houver limitação de nutrientes, o crescimento é deficiente, embora tenha sido demonstrado que, mesmo nessas condições, pode ocorrer uma significativa redução da carga poluente, o que pode ser interessante na perspectiva da redução da produção de biomassa (Lettinga, 1995).

Em geral, a maior parte dos efluentes industriais contém quantidades suficientes dos nutrientes essenciais ao crescimento microbiano, considerando-se apenas necessária a adição de azoto, em quantidade determinada de acordo com a síntese celular. Henze e Harremões (1983) referem razões CQO/N de 400/7 para sistemas a operar com cargas orgânicas mássicas elevadas (de 0.8 a 1.2 kgCQO/kg VSS.dia) e razões CQO/N bastante mais elevadas, da ordem de 1000/7, para sistemas a operar com cargas orgânicas inferiores a 0.5 kgCQO/kg VSS.dia. Em estudos efectuados sobre a razão C/N/P no tratamento anaeróbio de um efluente de uma indústria de lacticínios, concluiu-se que a deficiência em azoto provocava a diminuição das

actividades hidrolítica e acetoclástica em cerca de 50 a 60%, mas que a deficiência em fósforo só diminuía essas actividades em 10 a 20%. Além do azoto e fósforo há outros nutrientes essenciais ao processo anaeróbio, nomeadamente alguns metais, co-factores essenciais a determinadas enzimas.

Dado que os rendimentos bacterianos são bastante baixos na digestão anaeróbia, a necessidade de nutrientes resulta relativamente baixa. Uma fórmula adoptada frequentemente para a composição bacteriana é $C_5H_8O_3N$ a partir da qual se pode assumir uma relação CQO/N de 11.4, estando o fósforo geralmente relacionado com o azoto entre 1:5 e 1:7. Considerando o rendimento bacteriano (Y_x/s) como o apresentado na Tabela 2.1, deduz-se uma proporção mínima de 79.8/7/1 para a razão CQO/N/P (Lema et al., 1992). Na literatura podem encontrar-se outras razões, como as propostas por Henze e Harremöes (1983) de 350/7/1 e 400/7/1.

2.1.5.2 CONDIÇÕES AMBIENTAIS FÍSICO-QUÍMICAS

As condições ambientais físico-químicas (pH, pressão, temperatura) podem afectar de forma muito importante o processo (Lema et al., 1991). O pH é o factor chave no equilíbrio de dissociação de alguns produtos intermédios (ácidos gordos voláteis - AGV) que podem provocar efeitos inibitórios em alguns casos. A solubilidade do dióxido de carbono, que afecta a capacidade tampão do meio ($H_2CO_3/HCO_3^-/CO_2$), depende também de forma muito importante das condições físico-químicas no reactor (Ruiz, 2005).

Podem distinguir-se três gamas de temperaturas relativamente à actividade da biomassa: psicrófilo (5-20°C), mesófilo (20-40 °C) e termófilo (40-70 °C). As temperaturas de operação óptimas do ponto de vista energético estão entre 35°C e 55°C (Nyns, 1986). A maioria dos reactores industriais existentes opera numa gama mesófila. Lettinga (1995) observou que a gama mesófila e termófila são as melhores para favorecer a granulação da biomassa e Weiland e Rozzi (1991) fixaram as gamas de 33-37°C e 50-55°C para os processos mesófilos e termotolerantes, respectivamente.

Os organismos metanogénicos em particular são muito sensíveis a variações de temperatura e recomenda-se operar entre 35°C e 37°C, definidos como os valores óptimos para o desenvolvimento das bactérias metanogénicas mesófilas (van der Berg, 1977). Quando a temperatura é inferior a 20°C, a digestão dos substratos complexos está, geralmente, limitada

pela velocidade da etapa hidrolítica.

Da mesma forma, cada grupo trófico implicado tem um valor óptimo de pH, que corresponde a 7.2 – 7.4 para as bactérias hidrolíticas, 6.0 – 6.2 para as acidogénicas e 6.5 – 7.5 para as metanogénicas. Quando o pH desce para valores inferiores a 6.5, a actividade metanogénica decresce (ficando completamente inibida para valores inferiores a 5.5). Nestas condições de operação, o pH poderia continuar a baixar, devido à acção de outros grupos bacterianos, cuja actividade cessaria finalmente a pH 4,5 (Ruiz, 2005). A alcalinidade pode ajudar a manter os valores óptimos de pH, suprimindo a capacidade tampão necessária. A presença de bicarbonato, o tampão mais activo na digestão anaeróbia, pode ajudar a neutralizar os AGV formados durante a fase de fermentação, de acordo com a seguinte equação (Rozzi, 1986):



em que, HA representa um ácido genérico que se dissocia nas espécies A e H⁺. Segundo esta equação é necessário dispor de uma alcalinidade suficiente, estimada em 1.5 gCaCO₃/l (Lema e Méndez, 1997), para o funcionamento adequado dos sistemas anaeróbios. A alcalinidade total, devida ao bicarbonato e aos AGV, não tem por si mesma, influência directa sobre a actividade bacteriana, mas pode dar informações sobre as condições do processo.

2.1.6 MONITORIZAÇÃO DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA

Parâmetros tal como a eficiência de remoção da Carência Química de Oxigénio (CQO), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e a produção de metano são geralmente usados para avaliar a operação de um digestor. O pH é também um parâmetro importante que pode ser medido de forma directa dando indicações indirectas relativas à concentração de AGV e alcalinidade (Pereira, 2003). A concentração de hidrogénio determina a taxa de degradação de alguns compostos intermediárias pelas culturas sintróficas (Sakharova e Rabotnova, 1976) e é um parâmetro potencialmente útil na monitorização em controlo de processos. No caso de desequilíbrio entre acidogénese e metanogénese um pH neutro pode ser mantido à custa da capacidade tampão que conduziria à acidificação (Grady e Lim, 1980). A alcalinidade é por isso útil em conjunto com as medições de pH.

2.1.7 CONTROLO DA DIGESTÃO ANAERÓBIA

O controlo de um reactor tenta manter um contorno apropriado em resposta às variações das características do afluente (caudal, composição), assim como das condições no interior do

sistema. As situações típicas que requerem controlo são os arranques dos reactores, sobrecargas na alimentação ou *choques* produzidos pela entrada no reactor de substâncias tóxicas (Puñal, 1999). O controlo da digestão anaeróbia é geralmente difícil, devido à complexidade das reacções envolvidas no processo e aos tempos longos de reacção, que fazem com que os mecanismos de controlo por retroacção não sejam eficientes (Lema *et al.*, 1991).

Segundo Rozzi (1991), o controlo pode basear-se na adição/eliminação de um composto químico ou pelo controlo do caudal do afluente. Este último pode ser considerado uma opção mais efectiva, já que afecta a perturbação directamente e não trata unicamente de restabelecer temporalmente as condições ambientais do sistema. Isto só é possível quando existir a hipótese de poder acumular-se a água residual (Puñal, 1999).

A estratégia de controlo a adoptar depende do tipo de reactor, das características da água residual, das condições de operação, embora alguns autores tenham observado que os parâmetros e estratégias de operação para o processo de controlo são similares para qualquer tipo de reactor (Weiland e Rozzi, 1991).

Têm sido propostos vários sistemas de controlo da digestão anaeróbia, que foram aplicados com êxito em casos específicos à escala laboratorial ou piloto (Lapointe et al., 1989; Hawkes et al., 1994). Puñal (1999), propôs um sistema que permite efectuar o arranque automático de um reactor anaeróbio tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), tratando água residual sintética com diferentes concentrações de matéria orgânica. Neste estudo a variável utilizada para efectuar o controlo foi o caudal de biogás produzido.

2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO BIOLÓGICA DE AZOTO

Os sistemas convencionais de tratamento de águas residuais, tradicionalmente, tinham como principal finalidade a remoção de carbono orgânico. Contudo, existe uma preocupação crescente com a remoção de macro-nutrientes como o azoto e fósforo, reconhecidos como os principais intervenientes na eutrofização dos meios aquático receptores. Com a diminuição da disponibilidade dos recursos hídricos e com o aumento das restrições às descargas de efluentes, tornou-se prioritário o desenvolvimento de tratamentos que incluam a remoção de macro-nutrientes.

A remoção biológica de azoto é considerada a solução mais económica para controlar a

quantidade deste nutriente em efluentes líquidos (Alves, 2005). O processo global envolve duas etapas: a etapa de nitrificação, onde o azoto sob a forma amoniacal é transformado a nitrato através de duas reacções sequenciais em condições aeróbias; e a etapa de desnitrificação, onde em condições anóxicas e na presença de carbono orgânico o nitrato formado na etapa anterior é transformado em azoto molecular.

No processo de remoção de azoto, a etapa da nitrificação é geralmente reconhecida como a mais vulnerável, dependendo de muitos factores interligados pela natureza sequencial das suas reacções. Por este motivo é difícil a monitorização do processo de nitrificação numa estação de tratamento em operação (Surmacz-Gorska et al., 1996).

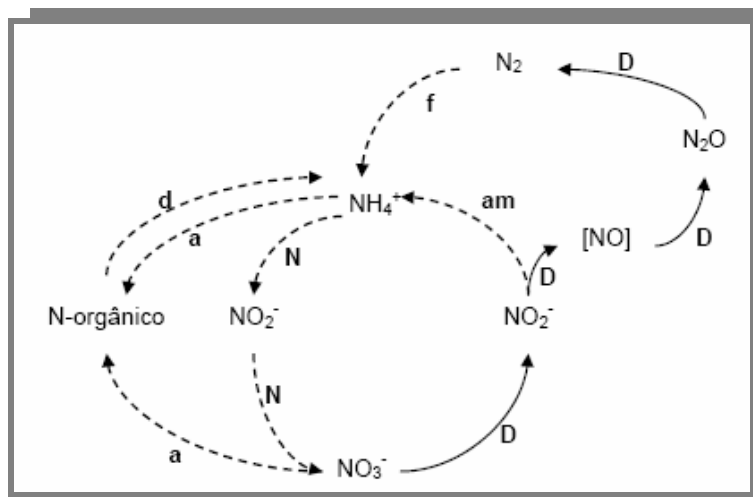


Figura 2-2 Ciclo do azoto: **a**, assimilação; **am**, amonificação; **D**, desnitrificação; **d**, decomposição; **N**, nitrificação; e **f**, fixação de azoto.

O azoto é um componente essencial à vida, participando na constituição das proteínas do ADN (ácido desoxirribonucleico), do ARN (ácido ribonucleico), da clorofila e de outras moléculas orgânicas importantes, representando o quarto elemento mais abundante nos tecidos vivos. Apesar do azoto (N_2) ser o elemento predominante da atmosfera terrestre (cerca de 78%), a maioria dos seres vivos não possui a capacidade de utilizá-lo directamente nesta forma, tal como fazem com o oxigénio e o dióxido de carbono, mas apenas após a sua fixação.

Em ecossistemas naturais, o passo limitante do ciclo do azoto é a sua fixação (Delwiche, 1981). Por este motivo, o nitrato e o amónio incluem-se entre os principais constituintes dos fertilizantes agrícolas.

A remoção biológica de azoto é baseada no ciclo do azoto. Este ciclo é composto por uma série

de processos e microrganismos que se mantêm em equilíbrio na natureza. Os processos envolvidos neste ciclo são: assimilação, amonificação, nitrificação e desnitrificação (Bohinski, 1994).

O desequilíbrio do ciclo do azoto na natureza provoca alterações directas ou indirectas no conjunto complexo das reacções interligadas (Figura 2.2), acarretando graves problemas ao biótopo relacionados com:

- a presença de azoto amoniacal durante o processo de desinfecção de águas aumenta o consumo de cloro devido à formação de cloroaminas e tricloreto de azoto com menor poder desinfectante. Estas substâncias são comprovadamente cancerígenas e responsáveis pelo odor e sabor desagradáveis em águas potáveis (Metcalf & Eddy, 1995);
- a ingestão de nitratos através do consumo de águas ou alimentos contaminados, pode originar a metahemoglobinemia em populações sensíveis (recém-nascidos) em resultado da reacção do nitrito com a hemoglobina do sangue (Pontius, 1992);
- o nitrato e o nitrito são compostos classificados como potencialmente cancerígenos. A ingestão de elevadas concentrações de nitrato e a sua transformação no organismo em nitrito que reage com aminas formando nitrosaminas é indicado como a causa de tumores cancerígenos no estômago (Pontius, 1992);
- a desnitrificação das águas origina óxidos de azoto que contribuem para a destruição da camada de azoto. Calcula-se que as emissões de óxidos de azoto gasosos provenientes de estações de tratamento de efluentes possam representar até 25 % das emissões totais (Robertson, 1992). A acumulação de óxido nitroso (N_2O) nos estratos superiores da atmosfera contribui para a destruição da camada protectora de ozono (O_3), para o efeito estufa e produz um enriquecimento da chuva em ácido e azoto (Grant e Long, 1989).

A remoção de compostos azotados por via biológica tem sido utilizada por oferecer vantagens económicas sobre os processos de oxidação química. Adicionalmente, a nitrificação e desnitrificação são os mesmos processos naturais que ocorrem no ciclo do azoto, contribuindo desta forma para o seu equilíbrio.

2.2.1 CONVERSÕES MICROBIOLÓGICAS DO AZOTO

Existem várias reacções possíveis para a conversão microbiana do azoto (Figura 2-3). Na prática, apenas algumas são exploradas, designadamente no tratamento de águas residuais, onde a

nitrificação, a desnitrificação e em muito menor escala o processo ANAMMOX constituem os processos de eleição na remoção de azoto dos efluentes.

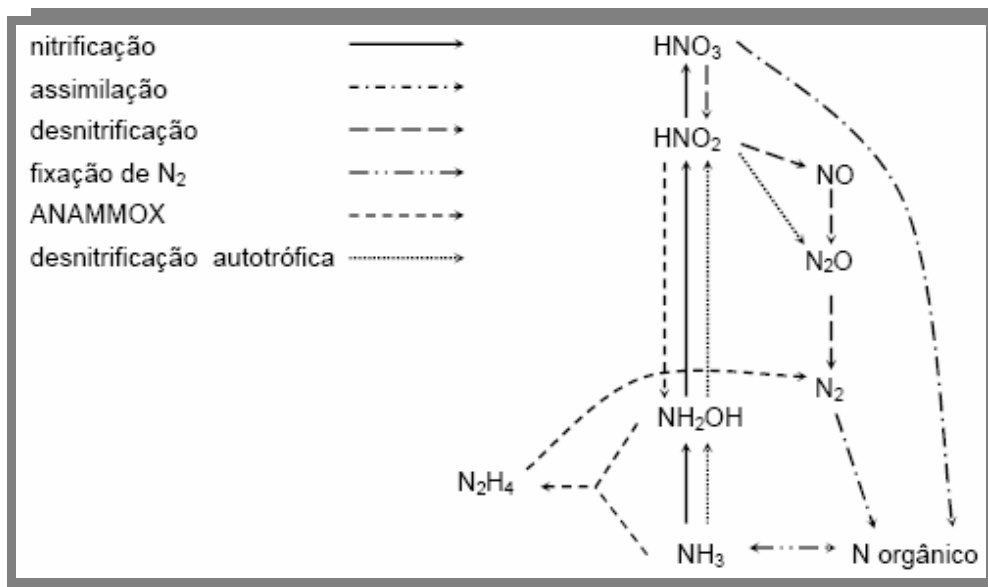
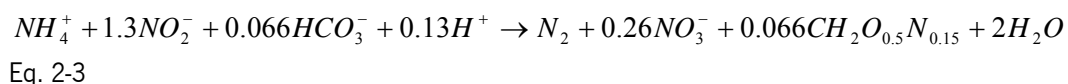


Figura 2-3 Conversão dos compostos de azoto por via microbiana (van Loosdrecht e Jetten, 1998).

O processo designado por ANAMMOX, “ANaerobic AMMonia OXidation”, é realizado por bactérias quimiolitotóxicas que, em condições anaeróbias, oxidam o amónio a azoto molecular, utilizando o nitrito como aceitador de electrões (Mulder *et al.*1995). De acordo com Straus *et al.* (1999a), a estequiometria da reacção pode ser traduzida pela seguinte equação:



Apesar do crescimento destes microrganismos ser muito lento (0.065 d⁻¹; Straus *et al.*, 1999a), após estabelecimento do processo, a eficiência de remoção de azoto é elevada, tornando possível a sua implementação no tratamento de águas residuais (Jetten *et al.*, 1997).

Nas reacções envolvidas na nitrificação e desnitrificação, o átomo de azoto sofre constantes alterações no seu estado de oxidação. As tecnologias utilizadas na remoção de azoto de efluentes, tradicionalmente, combinam os processos de nitrificação e desnitrificação, em sistemas de duas etapas interligados ou em sistemas sequenciais com alternância das condições aeróbias e anóxicas. Desta forma, existe um aproveitamento da produção de iões H⁺, do processo de nitrificação, e de iões OH⁻ provenientes do processo de desnitrificação (Alves, 2005). Esta estratégia permite a redução de custos associados com o controlo do pH.

Tabela 2-3 Constantes cinéticas dos microrganismos oxidantes de amónio, nitrito e carbono orgânico, determinadas a 20 °C (Wiesmann, 1994)

PARÂMETRO	MICROORGANISMOS OXIDANTES		HETEROTRÓFICOS AERÓBIOS
	AMÓNIO	NITRITO	
μ_{\max} (d ⁻¹)	0.77	1.08	7.2
$Y_{\text{biomassa/substrato}}$ (g·g ⁻¹)	0.147	0.042	0.43
$Y_{\text{O}_2/\text{substrato}}$ (g·g ⁻¹)	3.16	1.1	0.6
$K_{\text{substrato}}$ (g·m ⁻³)	0.7	1.3	100
K_{O_2} (g·m ⁻³)	0.3	1.1	0.08

μ_{\max} – taxa específica máxima de crescimento; Y – rendimento em biomassa; K – constante de afinidade do modelo de *Monod* para o crescimento microbiano (valores obtidos a pH = 8). A biomassa está expressa em sólidos suspensos voláteis (SSV), e o substrato em azoto, para os microrganismos oxidantes de amónio (N-NH₄⁺) e de nitrito (N-NO₂⁻), e em carência química de oxigénio (CQO) para os microrganismos heterotróficos.

A remoção de azoto das águas residuais é limitada pelo processo de nitrificação, devido a (Prosser, 1989): (1) o lento crescimento das bactérias nitrificantes; (2) o baixo rendimento celular; (3) a elevada necessidade em oxigénio; e a (4) baixa afinidade para o oxigénio, quando comparada com a afinidade das bactérias heterotróficas (Tabela 2-3).

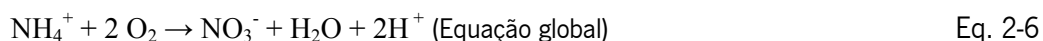
Para a remoção de azoto das águas residuais, utilizam-se as etapas de nitrificação e desnitrificação, desta forma o azoto poluente é transformado em azoto gasoso e regressa à natureza.

2.2.2 Nitrificação

A nitrificação é um processo realizado por uma população de bactérias que oxidam sequencialmente o azoto amoniacal e nitrato, com a formação intermédia de nitrito. Os microrganismos nitrificantes referidos com maior frequência na bibliografia (Henze, 1995) como responsáveis pelo processo de nitrificação biológica são do género *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. No entanto, e inesperadamente, a aplicação de sondas genéticas à biomassa proveniente de alguns sistemas de tratamento revelou a dominância do género *Nitrospira* sobre a *Nitrobacter* na oxidação de nitrito (Schramm *et al.*, 1998). Estes dois grupos são classificados como autotróficos por obterem a energia necessária ao seu crescimento a partir da oxidação do azoto inorgânico (Sharma e Ahlert, 1977; Wiesmann, 1994; Henze, 1995), contrariamente aos grupos heterotróficos cuja energia necessária ao crescimento é obtida a partir da oxidação de compostos orgânicos. Do total da energia gerada, aproximadamente 95 % é transformada em calor, sendo a restante utilizada na síntese celular. As bactérias nitrificantes são também

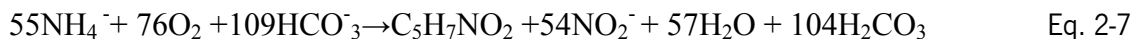
caracterizadas por utilizarem carbono inorgânico (CO₂) para os processos de síntese, no lugar de carbono orgânico. Sendo o processo de nitrificação sequencial, envolvendo dois grupos de bactérias, os processos de tratamento devem ser projectados de forma a oferecer um ambiente adequado aos dois grupos de bactérias envolvidos (Baeza, 1999).

De uma forma simplificada, o processo de nitrificação pode ser descrito pelas equações (2.3) e (2.4) (Muxi, 1994):

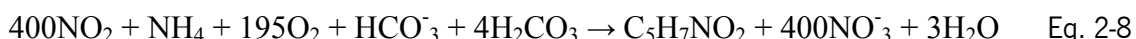


Incorporando às equações anteriores o crescimento microbiano, e supondo que a fonte de carbono é administrada e que a biomassa pode ser representada por C₅H₇NO₂ (Wiesman, 1994), obtêm as seguintes equações:

Oxidação do amoníaco: Nitritação



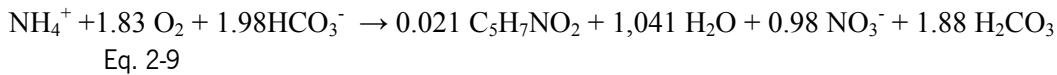
Oxidação do nitrito: Nitratação



Em estudos efectuados por alguns autores (Anthonisen *et al.*, 1976; Soriano *et al.*, 1997; Yang e Alleman, 1992), tem sido observada a acumulação de nitrito sendo atribuída à inibição dos microrganismos do género *Nitrobacter*, responsáveis pela oxidação do nitrito a nitrato. Esta inibição é associada com a elevada concentração de amónio livre, variações bruscas de temperatura, baixas concentrações de oxigénio dissolvido e altas concentrações de sólidos em suspensão.

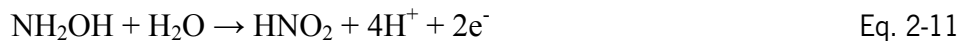
Um factor importante a ser destacado no processo de nitrificação está relacionado com a formação de iões H⁺. A maior parte da alcalinidade do meio é utilizada na neutralização destes iões, enquanto que apenas uma pequena parte é incorporada ao material celular. Uma alcalinidade insuficiente promoverá uma diminuição da taxa de oxidação. Trata-se de um processo que requer uma elevada quantidade de oxigénio, tendo uma taxa de crescimento baixa

(Bitton, 1994), de acordo com a equação de crescimento celular (equação 2.8).



Onde, $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$, representa a composição química do material celular.

A primeira etapa do processo de nitrificação consta da oxidação do amónio a nitrito, sendo designada por nitrificação. A maior parte dos estudos sobre o metabolismo dos microrganismos oxidantes de amónio foram realizados com *Nitrosomonas* e sugerem que o amoníaco, e não o amónio, é utilizado como substrato. Para este género de bactérias, a oxidação de amoníaco a nitrito ocorre em duas fases, com a formação de hidroxilamina como intermediário (Bock *et al.*, 1991).



Bock *et al.* (1991 e 1986) referem que os microrganismos oxidantes de amónio são quimiolitotróficos obrigatórios, e que o crescimento óptimo ocorre para uma concentração de amónio entre $28 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ e $700 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, e valores de temperatura e pH nos intervalos $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, e 7.5 a 8.0, respectivamente.

De acordo com Watson *et al.* (1989), a maioria das bactérias oxidantes de nitrito cresce mais rapidamente em condições quimioautotróficas, na presença de uma concentração de nitrito (N-NO_2^-) compreendida entre $28 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ e $420 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. O pH e a temperatura que optimizam o crescimento encontram-se entre 7.5 e 8.0 e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $30 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Algumas bactérias oxidantes de nitrito crescem em condições mixotróficas, utilizando piruvato ou acetato, como fonte de carbono. Relativamente ao crescimento em condições autotróficas, observa-se uma diminuição do tempo de duplicação e um aumento do rendimento celular. Apenas as bactérias do género *Nitrobacter* são quimioautotróficas facultativas e podem crescer heterotroficamente, utilizando acetato, formato e piruvato como fonte de carbono e energia.

2.2.2.1 CONDIÇÕES AMBIENTAIS FÍSICO-QUÍMICAS

O processo de nitrificação é afectado pelas condições do meio em que ocorre, salientando-se a importância da temperatura, do pH, do oxigénio dissolvido e da toxicidade do meio.

2.2.2.2 TEMPERATURA

A temperatura é um parâmetro que interfere fortemente no processo de nitrificação afectando tanto a velocidade de crescimento como a constante de saturação. A velocidade de nitrificação segue um comportamento tipo Hoff-Arrhenius até uma temperatura de 30°C (Henderson *et al.*, 1997). A temperatura óptima para a nitrificação está entre os 28°C e os 36°C (Sharma e Ahlert, 1977), encontrando-se microrganismos nitrificantes que suportam temperaturas extremas de 2°C e 42°C (Henderson *et al.*, 1997).

Para $10\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, a velocidade específica de crescimento é calculada através da seguinte equação:

$$\mu_{\max} = \mu_{\max, T_{\text{ref}}} \cdot \exp[\kappa \cdot (T - T_{\text{ref}})] \quad \text{Eq. 2-12}$$

sendo,

$\mu_{\max, T_{\text{ref}}}$ = velocidade específica de crescimento a uma determinada temperatura, T_{ref} (°C)

κ = Constante ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) é de 0.1075 $^{\circ}\text{C}^{-1}$ e 0.0625 $^{\circ}\text{C}^{-1}$ (Grady e Lim, 1980) para *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, respectivamente, para T em °C.

Apesar da temperatura ter grande influência sobre os resultados da nitrificação, em sistemas de tratamento de águas residuais convencionais não é uma variável controlada por razões de ordem económica.

2.2.2.3 PH

O pH, para além de influenciar as condições ambientais óptimas para o desenvolvimento fisiológico dos microrganismos envolvidos no processo, tem também influencia no grau de inibição pelo substrato que estes microrganismos apresentam, e na concentração efectiva do substrato (não ionizado), devido ao equilíbrio ácido/base entre os pares $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ e $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$.

Foram já desenvolvidos vários estudos para encontrara o valor óptimo de pH para as bactérias nitrificantes. Sharma e Ahlert (1976) apontam para um valor óptimo de pH para o processo de nitrificação compreendido entre 7.5 e 8.5, podendo, no entanto, a nitrificação ocorrer num intervalo mais amplo. À medida que o pH diminui, diminui a taxa de oxidação do amónio, devido ao efeito do ião H^+ na taxa de crescimento das bactérias nitrificantes. Apesar do pH afectar tanto *Nitrosomonas* com *Nitrobacter*, em alguns trabalhos encontrados na literatura (Anthonisen, et

al., 1976), apenas o efeito desta variável sobre *Nitrosomonas* é modelado uma vez que estas bactérias produzem o substrato para *Nitrobacter* e o seu metabolismo é normalmente considerado limitante. Anthonisen *et al.*, (1976) mostraram também que o pH e a temperatura têm, em conjunto, grande influência na nitrificação.

2.2.2.4 OXIGÉNIO DISSOLVIDO

O oxigénio dissolvido constitui um substrato limitante quando presente em baixas concentrações. De acordo com trabalhos encontrados na literatura (Grady e Lim, 1980; Ferraz, 1994), concentrações de oxigénio dissolvido acima de 0.5 mg/L são necessárias para que a nitrificação ocorra com taxa máxima. Para concentrações inferiores a 0.5 mg·L⁻¹ a taxa de nitrificação é praticamente nula. Adams e Eckenfelder (1974) mostraram que concentrações de oxigénio dissolvido acima de 2 mg/L não influenciam a taxa de nitrificação.

2.2.2.5 INIBIDORES

Tanto *Nitrosomonas* como *Nitrobacter* estão sujeitas a inibição pelo substrato. Uma concentração elevada de substratos levará a uma diminuição nas taxas de crescimentos dos microrganismos. Mauret *et al.*, (1996) verificaram que a inibição por amoníaco livre (NH₃) e por ácido nitroso (HNO₂), quando não dissociados, aparenta ser superior ao efeito inibitório dos iões NH₄⁺ e NO₂⁻. Balmelle *et al.*, (1992), em trabalhos realizados para estudar a acumulação de nitrito na nitrificação, apontaram como principais factores desta inibição o NH₃ e a temperatura, mostrando que o pH e o oxigénio dissolvido têm menor influência.

A inibição da actividade nitrificante por iões metálicos como Ni²⁺, Cr³⁺ e Cu²⁺ é também referida na literatura (Benmoussa *et al.*, 1986). O efeito de um composto tóxico sobre a actividade nitrificante depende da concentração do tóxico, do tempo de exposição ao tóxico, da concentração de microrganismos e da sua aclimação ao composto. O tóxico pode produzir apenas um efeito de inibição sobre as bactérias nitrificantes ou pode ter um efeito letal. Entre os tóxicos mais referenciados na bibliografia encontram-se a tiourea, o cianeto, os fenóis e a anilina. Compostos orgânicos contendo enxofre podem diminuir as taxas de crescimento das bactérias nitrificantes, por actuarem como agentes quelantes para os metais. Grady e Lim (1980) verificaram que as bactérias nitrificantes são particularmente susceptíveis a este tipo de inibição devido à necessidade de alguns metais para activação das suas enzimas.

2.2.2.6 RAZÃO C/N

Na competição microbiana existente num sistema biológico de tratamento, e dadas as baixas taxas de crescimento e baixos rendimentos celulares das bactérias nitrificantes, este grupo apresenta-se como o mais sensível.

Embora a relação entre a velocidade de nitrificação e a concentração de matéria orgânica não esteja clara, sabe-se que ao existir competição pelo oxigénio dissolvido entre os microrganismos responsáveis pela nitrificação e a restante flora heterotrófica presente nas lamas activadas, terá que existir uma relação entre a concentração de matéria orgânica e a velocidade de nitrificação. Na presença de concentrações elevadas de matérias orgânica, o crescimento dos microrganismos heterotróficos crescerá de forma ilimitada, devido à sua maior velocidade de crescimento e maior rendimento celular, conduzindo a uma diminuição da flora nitrificante o que conduz a uma queda na eficiência ou colapso total do processo.

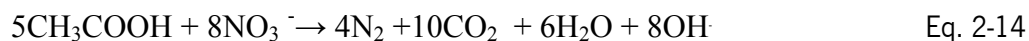
Alguns autores consideram que o efeito verificado não é competição, mas que a matéria orgânica ou algum intermediário da sua degradação actua directamente como inibidor da nitrificação (Cheng e Chen, 1994). Gupta e Sharma (1996), mostraram a importância da presença de microrganismos heterotróficos em conjunto com as espécies nitrificantes para adequada sedimentação das lamas. O factor determinante para manter a sedimentação das lamas num valor óptimo é a razão Carência Química de Oxigénio/Azoto total (CQO/N). Okabe *et al.*, (1996) para valores numa gama de $0 < CQO/N < 1.5$ para um sistema de biomassa imobilizada. Os resultados deste estudo indicam que em cargas orgânicas elevadas a acumulação de nitrificantes é atrasado, o que resulta numa longa fase inicial para entrar num regime de remoção completa.

2.2.3 DESNITRIFICAÇÃO

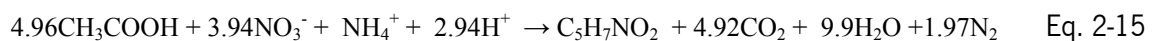
A nitrificação não é o único passo necessário para eliminar o azoto da água. É necessária a desnitrificação, que é efectuada por alguns microrganismos heterotróficos que em condições de ausência de oxigénio (anóxicas), substituem o oxigénio por nitrato como aceitador de electrões para a oxidação da matéria orgânica. Os microrganismos desnitrificantes são os responsáveis por devolver o azoto fixado à atmosfera. A maioria pode reduzir o nitrato através de nitrito, Óxido Nitroso, Óxido Nítrico e finalmente Azoto molecular, segundo a seguinte sequência:



A desnitrificação biológica é o procedimento mais utilizado no tratamento de águas residuais e de águas para consumo humano. No processo de desnitrificação, o nitrato é reduzido a azoto molecular em condições anóxicas por bactérias quimiorganotróficas. Na desnitrificação biológica intervêm basicamente bactérias aeróbias facultativas que têm a capacidade de reduzir os óxidos de azoto (utilizando-os como aceitadores de electrões) e oxidar a matéria orgânica quando o oxigénio se torna limitante. Os microrganismos envolvidos na desnitrificação são principalmente aeróbios, que em condições de limitação de oxigénio têm a capacidade de reduzir Óxidos de azoto, sendo portanto o processo de desnitrificação inibido pela presença de oxigénio. Utilizando o acetato como fonte de energia, a equação estequiométrica que descreve a redução do nitrato é a seguinte:



Com base no rendimento em biomassa das bactérias heterotróficas, a partir de acetato, de 0.5 g biomassa·g⁻¹ CQO (biomassa expressa em sólidos suspensos voláteis e acetato sob a forma de CQO), (Henze, 1995), o processo de desnitrificação (obtenção de energia e síntese celular) é traduzido pela seguinte equação:



A redução de nitrato em sistemas anaeróbios é dominada por dois processos dissimilativos: a desnitrificação e a redução dissimilativa de nitrato a amónio (Tabela 2-4). No entanto, também pode ocorrer a redução assimilativa do nitrato, com formação de amónio mas, na maioria dos sistemas ambientais anaeróbios, existem concentrações elevadas de amónio e azoto orgânico, exercendo um efeito repressivo sobre este processo ou tornando-o insignificante. Os processos dissimilativos são distinguidos dos assimilativos pelo facto do azoto reduzido não ser utilizado pela célula. Como os processos dissimilativos são inibidos pelo oxigénio, estes só ocorrem em ambientes anaeróbios (Tiedje, 1988).

Tabela 2-4 Mecanismos de redução biológica de nitrato (adaptado de Tiedje, 1988)

PROCESSO	VIA	REGULADO POR	ORGANISMOS RESPONSÁVEIS
MECANISMO ASSIMILATIVO Redução assimilativa de nitrato	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$	NH_4^+ , N-orgânico	Plantas, fungos, algas, bactérias
MECANISMO DISSIMILATIVO Desnitrificação	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$	O_2	Bactérias aeróbias facultativas
Redução dissimilativa de nitrato a amónio	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$	O_2	Bactérias anaeróbias e anaeróbias facultativas

No processo de desnitrificação o nitrato (NO_3^-) é reduzido sequencialmente a nitrito (NO_2^-), a óxido nitroso (N_2O) e a azoto molecular (N_2), em condições anóxicas, por bactérias quimiorganotróficas (Tabela 2.2). Na desnitrificação biológica intervêm bactérias aeróbias facultativas com capacidade para utilizar o nitrato e nitrito como aceptadores de electrões, oxidando a matéria orgânica em condições limitantes de oxigénio. Os microrganismos desnitrificantes mais abundantes no solo são *Pseudomonas spp.* e *Alcaligenes spp.* e no meio aquático *Pseudomonas*, *Aeromonas* e *Vibrio* (Grant e Long, 1989).

2.2.3.1 DESNITRIFICAÇÃO E METANIZAÇÃO

Alguns estudos relacionados com a possibilidade de efectuar o processo de desnitrificação em ambiente anaeróbios têm sido efectuados. Hendriksen e Ahring (1996) verificaram ser possível a remoção combinada de carbono e nitrato num reactor inoculado com biomassa anaeróbia granular. Neste trabalho verificaram que a biomassa anaeróbia granular, proveniente de reactor tipo UASB usado para tratar um efluente sintético contendo ácidos gordos voláteis e nitrato, apresentava eficiências próximas de 100% na remoção de ambos, em condições de excesso de carbono.

Alternativas às configurações tradicionais para o processo de desnitrificação foram propostas há alguns anos, em que a desnitrificação ocorrer no reactor metanogénico (Kuruda et al., 1988; Hanaki e Polprasert, 1989; Akunna e tal., 1992). Nestes processos, a fonte de carbono é inicialmente utilizada para o processo de desnitrificação, e o carbono remanescente deste

processo é então convertido em metano, assegurando uma remoção completa de carbono e nitrato. A esta configuração existe geralmente associada uma unidade aeróbia de nitrificação, que completa a remoção de carbono e efectua a nitrificação do efluente. Garrido et al., (2001) efectuaram a remoção de azoto num reactor com condições anóxicas e anaeróbias, proveniente da hidrólise de ureia. Akunna et al., (1992) estudaram a possibilidade de desnitrificação em reactores anaeróbios completamente agitados. Verificaram que mantendo a CQO e TRH (Tempo de Retenção Hidráulico) e alterando as concentrações de nitrato e nitrito na alimentação, a produção de metano sem azoto ocorria para $CQO/N > 53$, desnitrificação e produção de metano ocorriam com $8.86 < CQO/N < 53$ e só desnitrificação ocorria quando $CQO/N < 8.86$.

A capacidade de a biomassa crescer em agregados compactos e densos (grânulos) foi demonstrada em condições anaeróbias e anóxicas (Lettinga *et al.*, 1980, van der Hoek 1988). Embora a cultura inicial de grânulos seja um processo moroso e difícil, e o acesso a biomassa granular anaeróbia não seja um problema que se coloque actualmente, tal oportunidade não foi até agora conseguida para grânulos desnitrificantes. Existem, contudo, estudos de adaptação de grânulos anaeróbios metanogénicos a condições anóxicas para desnitrificação (Jenicek *et al.*, 2002). Esta possibilidade tem levado vários autores a estudarem a interacção entre as comunidades desnitrificantes e anaeróbias metanogénicas. Têm também sido efectuados estudos relativos aos efeitos dos óxidos de azoto na actividade metanogénica. Balderston e Payne (1976) verificaram que o óxido nitroso era um forte inibidor da metanogénese. Quando misturadas comunidades desnitrificantes e metanogénicas, na presença de metanol como fonte de carbono, a metanogénese é suprimida enquanto existir nitrato no meio (Chen Chen e Feng Lin, 1993). Biomassa anaeróbia que não tenha sido aclimatizada com nitrito ou nitrato, apresenta um potencial para reduzir nitrato, sendo os produtos da redução dependentes da natureza da fonte de carbono presente no meio (Akunna et al., 1993). Na presença de biomassa anaeróbia, natureza da fonte de carbono afecta a competição entre a desnitrificação e a amonificação do nitrato, sendo a última detectada apenas para substratos fermentáveis. A metanogénese a partir do acetato é inibida reversivelmente, não pelo nitrato, mas pelos compostos intermediários da desnitrificação (Quevedo *et al.*, 1996). A interacção entre desnitrificantes e metanogénicas foi também estudada no processo de degradação de fenóis num reactor tipo UASB, onde se verificou que a biomassa anaeróbia possui capacidade desnitrificante mesmo com pouca aclimação ao nitrato (Fang *et al.*, 1999).

2.2.3.2 CONDIÇÕES AMBIENTAIS FÍSICO-QUÍMICAS

Existem vários factores que afectam o processo de desnitrificação biológica ou alguma das suas etapas, referindo-se de seguida, resumidamente, alguns deles.

2.2.3.3 PH

O valor de pH óptimo no processo de desnitrificação encontra-se na gama de 7.0 a 8.0, embora o processo possa ocorrer a pH compreendidos entre 4.0 a 11.0 (Beaubien *et al.*, 1995; Encina e Rojas, 1994; Knowles, 1982). O pH tem influência sobre o produto final da desnitrificação, para valores de pH superiores a 7.3 o produto final é o N₂, para valores inferiores obtém-se N₂O (Encina e Rojas, 1994; Beccari *et al.*, 1993) e a pH 4.0 tem-se como produto maioritário da desnitrificação o óxido nitroso (Knowles, 1982).

2.2.3.4 TEMPERATURA

Do mesmo modo que os restantes processos biológicos, a desnitrificação também é afectada pela temperatura, encontrando-se a temperatura óptima compreendida entre 65 °C e 75 °C (Fernández, 1996), acima desta gama verifica-se uma diminuição acentuada da actividade desnitrificante. As temperaturas elevadas provocam um aumento da fracção de óxido nitroso como produto da desnitrificação (Knowles, 1982). Para temperaturas baixas, a actividade desnitrificante diminui acentuadamente, registando-se uma actividade muito reduzida na gama de 0 °C a 5 °C (Beccari *et al.*, 1993). A equação seguinte relaciona a variação da velocidade específica de desnitrificação (q_{dn} , em mg N-NO_x⁻ · mg⁻¹ SSV · d⁻¹) com a temperatura (Beccari *et al.*, 1993).

$$q_{dn} = q_{dn,20} \cdot \theta^{(T-20)} \quad \text{Eq. 2-16}$$

Sendo $q_{dn,20}$ a velocidade específica de desnitrificação a 20 °C (compreendida entre 0.1 e 0.3 mg N-NO_x⁻ · mg⁻¹ SSV · d⁻¹ para reactores de biomassa suspensa), θ um valor que varia entre 1 e 10 para sistemas de biomassa em suspensão e T a temperatura (°C).

2.2.3.5 CONCENTRAÇÃO DE OXIGÉNIO

O oxigénio pode ser considerado como o regulador principal da actividade desnitrificante, pois interfere na actividade enzimática das várias espécies microbianas de forma diferente. De uma forma geral, o oxigénio, em função da sua concentração, inibe a síntese e a actividade da

enzima nitrato redutase, bloqueando a transformação do nitrato em nitrito (Krul e Veeningen, 1977). No entanto, algumas estirpes processam a redução do nitrato mesmo em condições de aerobiose (Korner e Zumft, 1989; Krul e Veeningen, 1977). Contudo, algumas espécies são capazes de desnitrificar com valores de oxigénio dissolvido de 80% de saturação, outras a 50% e outras só conseguem desnitrificar em condições anóxicas (Tiedje, 1988). De qualquer forma, a velocidade de desnitrificação apresenta valores inferiores na presença de oxigénio do que em condições anóxicas, aumentando a velocidade à medida que a concentração de oxigénio diminui (Robertson e Kuenen, 1992). Verifica-se também que a enzima Oxido Nitroso Redutase (enzima responsável pela catalise da passagem de óxido nitroso a azoto molecular) é reprimida pela presença de oxigénio, sendo que rapidamente fica activa quando este é eliminado do meio (Knowles, 1982; von Schulthess *et al.*, 1994).

2.2.3.6 INIBIDORES

Existe pouca informação acerca dos inibidores da desnitrificação, sendo o principal regulador o oxigénio (Oh e Silverstein, 1999). Também o amoníaco e o ácido nitroso são referidos na literatura como inibidores, o ácido nitroso é referido nas concentrações de 0.02 mg HNO₂/L (Glass *et al.*, 1997) e 0.13 mg HNO₂/L (Abeling e Seyfried, 1992). Para valores de pH da ordem dos 7.8, ocorre inibição para concentrações de 250 mg N-NO₂/L (Akunna *et al.*, 1992).

A elevada concentração de metais pesados ou a presença de pesticidas Grant e Payne (1989), também são referidos como substâncias tóxicas que interferem na desnitrificação.

2.2.3.7 POTENCIAL REDOX

O potencial redox pode ser usado como parâmetro de controlo da actividade desnitrificante a nível macroambiental, sempre que o valor requerido de controlo seja determinado em cada caso particular (Encina e Rojas, 1994).

O processo de desnitrificação biológica dá-se em condições anóxicas, estando o valor do potencial relacionado com o estado de oxidação-redução que se verifica quando as reacções ocorrem. Para valores de potencial redox inferiores a -200 mV existe a certeza de que a desnitrificação se processa até ao fim, isto é, o NO₃⁻ reduz-se totalmente a N₂ sem a existência de produtos intermédios (Alves, 2005).

2.2.3.8 RAZÃO CQO/N

A desnitrificação é um processo que necessita de uma fonte de carbono orgânica como dador de

electrões para reduzirem o nitrato ou nitrito (aceitadores de electrões) a azoto molecular. As fontes de carbono mais utilizadas são: metanol, ácido acético, etanol, açúcares, a própria matéria orgânica da água residual, entre outras (García e Becerril, 1992). A escolha do tipo de carbono orgânico a utilizar prende-se com vários factores: custo, velocidade de desnitrificação, toxicidade e factores práticos, entre outros. A quantidade de carbono orgânico necessária para a realização do processo de desnitrificação depende da concentração de nitrato, da concentração de nitrito e da concentração de oxigénio existente na água a tratar. Gerber *et al.*, (1987) verificaram que substratos como o acetato, propionato, lactato e butirato originavam velocidades de desnitrificação superiores às obtidas com a glicose, metanol e citrato.

Quando a razão C/N é insuficiente, a velocidade de desnitrificação diminui, reduzindo, conseqüentemente, a eficiência de desnitrificação. Teoricamente, são necessários 1.07 g de carbono orgânico (C-acetato) para reduzir 1 grama de azoto sob a forma de nitrato, na prática os requisitos da relação C/N são cerca de 20 % mais elevados que a relação teórica (Fernández, 1996).

Vários autores referem a importância do tipo da fonte de carbono utilizada na desnitrificação (Akunna *et al.*, 1992; Akunna *et al.*, 1993; Lee e Welander, 1996). A natureza da fonte de carbono tem importância na competição que existe entre os microrganismos desnitrificantes e os microrganismos que realizam a redução de Nitrito e Nitrato a Amónio (amonificação). Akunna *et al.*, (1993) verificaram que quando a fonte de carbono é fermentável a via de redução de azoto é a amonificação, ocorrendo a alteração para a via da desnitrificação quando a fonte de carbono é alterada indistintamente para carbono não fermentável (ácidos gordos voláteis, álcoois, etc.). Actualmente é consensual que o tipo de matéria orgânica influencia o processo de desnitrificação (Akunna *et al.*, 1994; Akunna, 1995). Existe contudo um estudo que confirma a existência de amonificação ao alimentar o processo com acetato (Cervantes *et al.*, 1999), não se dispondo ainda de muita informação a este respeito.

A razão CQO/N é outro factor que tem um papel fundamental no processo já que influencia a via de redução do azoto pela via da desnitrificação ou amonificação (Akunna *et al.*, 1992). Para baixas razões CQO/N, a desnitrificação é favorecida face à amonificação, já que ao ser um processo respiratório gera mais energia por mol de azoto consumido. Contrariamente, para razões CQO/N elevadas é favorecida a amonificação já que através desta via se podem re-oxidar um excesso de co-factores reduzidos, produto do excesso de fonte de energia (Muxi, 1994).

Alguns estudos apontam também para a concentração de amónio alimentada ao processo,

controla as diferentes vias de utilização do azoto (desnitrificação ou amonificação), sendo a via da amonificação favorecida para concentrações superiores de amónio na alimentação (Cervantes *et al.*, 1999). Estes resultados são contudo confrontados com trabalhos realizados por Sánchez *et al.* (1998) que não detectou amonificação alimentando o processo até 1 g N-NH₄/L.

Também a razão CQO/N influencia o caminho de utilização da matéria orgânica metanização ou desnitrificação. A metanização ocorre para razões CQO/N mais elevadas, sendo o excesso de carbono metanizado. Akunna *et al.*, (1992) indicam alguns valores da razão CQO/N que favorecem as diferentes vias.

Tabela 2-5 Condições para as diferentes vias de metabolização do azoto e carbono na desnitrificação (Akunna *et al.*, 1992).

PROCESSO BIOLÓGICO	RAZÃO CQO/N
METANIZAÇÃO E AMONIFICAÇÃO	>53
METANIZAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO	8.9 - 53
DESNITRIFICAÇÃO	<8.9

Existem estudos que apontam também que quer a razão CQO/N quer o Tempo de Retenção Hidráulico têm influência na produção de óxido nitroso, sendo a sua produção superior em condições de razões de CQO/N e TRH baixos (Bernet *et al.*, 1996).

2.3 SISTEMAS INTELIGENTES DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO

Os sistemas de tratamento biológico de águas residuais são processos nos quais populações complexas de microrganismos estão envolvidas e que necessitam de ambientes com condições muito específicas para se conseguirem obter de forma eficiente as transformações pretendidas. A complexidade das reacções microbiológicas que ocorrem neste processos, a necessidade de medir diferentes parâmetros e a falta muitas vezes de instrumentação de medição em linha adequada tornam o controlo destes processos difícil.

Existem várias perturbações que podem afectar a operação destes sistemas. Essas perturbações podem estar relacionadas com as características da alimentação (composição e caudal), ou podem ser perturbações do próprio processo como avarias nas bombas, falhas na operação, entre outras. Estas circunstâncias implicam a necessidade de uma monitorização contínua, e de

preferência em tempo real, destes processos assim como o seu controlo para garantir que os objectivos da operação sejam cumpridos.

As principais dificuldades encontradas no controlo de processos biotecnológicos são (Baeza, 1999):

- São limitados os métodos de análise em linha adequados;
- Interacção elevada existente entre os processos bioquímicos e os fenómenos de transporte;
- O complexo sistema regulador existente dentro dos próprios microrganismos, tendo em conta que o sistema de controlo apenas manipula as condições ambientais extracelulares.

Olsson e Newell (1999) apontam alguns benefícios da implementação de um sistema de controlo para uma estação de tratamento de águas residuais:

- Qualidade do efluente tratado: a implementação de um sistema de monitorização e controlo que permita manter a qualidade da água tratada dentro de determinados parâmetros de qualidade é necessária.
- Economia do processo: a implementação de um sistema de controlo permite um uso mais adequado das unidades de tratamento, tanto no consumo de nutrientes como no que diz respeito ao consumo de energia.
- Complexidade do sistema: os processos incluídos numa estação de tratamento de água residuais são cada vez mais complexos por se tratar de processos integrados para a remoção de carbono, nutrientes e digestão de lamas. A implementação de um sistema de controlo permite que um operário menos qualificado consiga operar todo o sistema.

O sistema de controlo a utilizar tem que ser ajustado à ETAR para a qual vai ser desenhado e aplicado, dado que cada ETAR tem características próprias, que a distinguem dos outros processos. Olsson e Newell (1999) apontam algumas dessas características como sendo:

- O caudal diário de água a tratar;
- Variação na composição do efluente a tratar;
- Alterações nos comportamentos dos microrganismos e da composição nas

populações microbianas ao longo da operação;

- O processo, como é desenvolvido por microrganismos, necessita ter em consideração a sensibilidade a tóxicos, às alterações de temperatura, etc.
- O valor comercial do produto de uma ETAR é baixo.

Estes factores podem, por um lado, fomentar a implementação de sistemas de controlo e monitorização, mas por outro podem condicionar a utilização de sistemas de controlo simples, sendo necessário o desenvolvimento de sistemas de controlo avançado (Ruiz, 2005).

A definição de objectivos a alcançar com a implementação de um sistema de controlo é a primeira consideração a fazer. Para um sistema de controlo podem mencionar-se os seguintes objectivos (Baeza 1999):

- Eliminação das perturbações: podem considerar-se estas perturbações como sendo aquelas que não dependem de forma directa do operador: temperatura, presença de substâncias tóxicas; variações de caudal, variação nas concentrações do efluente. O sistema de controlo, nestes casos, tem como função eliminar o efeito negativo causado por estas perturbações no processo.
- Estabilidade do processo: para que o processo tenha uma evolução favorável é necessário controlar algumas variáveis como o pH, que se vai alterando com a evolução do processo. Para manter o processo estável, o sistema de controlo deverá permitir a operação numa gama reduzida para as variáveis ambientais e operacionais.
- Optimização do rendimento: poder modificar as condições operacionais é muito importante para poder manter o processo dentro de limites que permitam um rendimento adequado, ajustando a operação a novas condições.

Dentro das técnicas de controlo clássicas podem-se distinguir o controlo por retroacção, controlo antecipado e controlo adaptativo. Todos os processos apresentam vantagens e desvantagens, sendo que todos eles requerem um modelo do processo mais ou menos detalhado em função da técnica utilizada (Olsson e Newell, 1999).

2.3.1 TÉCNICAS CLÁSSICAS DE CONTROLO

2.3.1.1 CONTROLO POR RETROACÇÃO

Num sistema de controlo por retroacção a variável controlada é analisada através de um sensor

sendo os valores adquiridos em cada instante comparados com um valor de referência introduzido pelo operador do sistema (Figura 2-4). Tendo por base o erro existente entre o valor de referência e o valor real, o controlador actua alterando a variável manipulada. Os sistemas de controlo por retroacção actuam somente depois de ter sido detectado um desvio relativamente ao valor de referência da variável medida, não evitando os desvios sobre o valor de referência tentando apenas minimizar o erro produzido (Olsson e Newell, 1999).

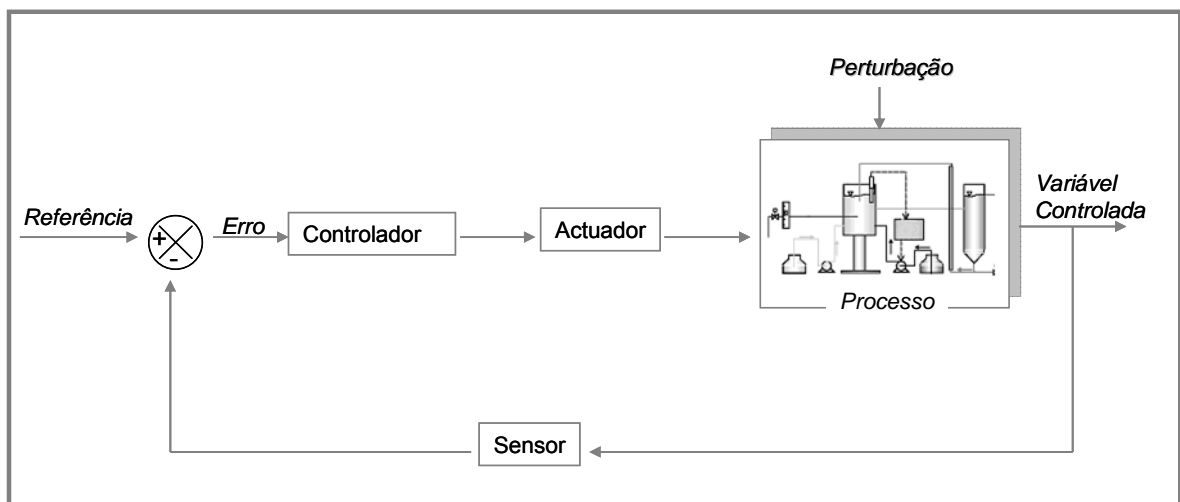


Figura 2-4 Esquema de controlo por retroacção (adaptado de Baeza, 1999)

A resposta do controlador pode ser independente da magnitude do erro (controlador ON/OFF, ou pode ser em função do valor do desvio (controladores P, PI ou PID).

O controlador tipo ON/OFF é a configuração mais simples do controlo automático. Neste tipo de controlo a actuação no elemento final pode ser desajustada relativamente ao erro detectado. As vantagens deste controlador são a simplicidade e o baixo custo, as desvantagens são a contínua oscilação da saída entre os limites de actuação do controlador, não garantindo.

Num controlador P (proporcional), a saída é proporcional ao sinal de erro (diferença entre valor da variável medida e valor de referência), de modo que o actuador opera continuamente, com potência variável. Este sistema é ainda simples e de baixo custo, tendo uma precisão boa, mas nem sempre é rápido, e pode tornar-se instável, se o ganho for muito alto. Instabilidade é a situação em que o controlador reage muito rápido, e a saída passa do valor na entrada sem que haja a reversão da tendência, o que pode levar à saturação do amplificador ou à oscilação

continua em torno do valor na entrada.

O controlo integral utiliza um integrador como controlador. O integrador é um circuito que executa a operação matemática da integração, que pode ser descrita como o somatório dos produtos dos valores instantâneos da grandeza de entrada por pequenos intervalos de tempo, desde o instante inicial até o final (período de integração). A acção integral tem a ver com a correcção de erros pequenos mas que por existirem há muito tempo requerem correcção mais intensa.

O controlo PI (Proporcional-Integral) é a combinação dos dois controlos anteriores. Este controlador alia a vantagem do controlo proporcional, resposta mais rápida, com a do integral, erro de regime nulo.

O controlo PID é a combinação do anterior com o integral. Este é o mais usado dos tipos de controlo. Os parâmetros deste sistema podem ser alterados ajustando-se os potenciômetros (que alteram as constantes de integração e diferenciação), o que dá flexibilidade a estes sistemas analógicos somente superados pelos digitais.

2.3.1.2 CONTROLO ANTECIPADO

Este tipo de controlo actua antes da perturbação afastar o sistema relativamente às condições desejadas. A perturbação é analisada antes de entrar no sistema actuando-se de imediato para minimizar os efeitos no processo (Figura 2-5).

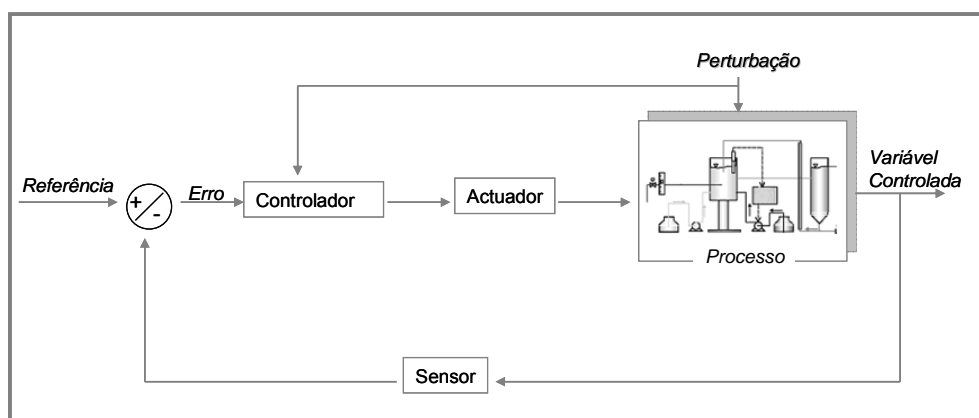


Figura 2-5 Esquema de controlo antecipado (adaptado de Baeza, 1999)

Este sistema de controlo tem como desvantagem o facto de se tornar difícil conhecer ou

identificar todas as perturbações possíveis que podem afectar o sistema. Um controlo deste género não é usualmente utilizado de forma individual, mas acoplado a um sistema de controlo por retroacção.

2.3.1.3 CONTROLO ADAPTATIVO

Têm sido desenvolvidas outras técnicas de controlo para poder superar os problemas que os bioprocessos apresentam (Dochain, 1993; Ferreira, 1995). O termo adaptativo é utilizado para designar técnicas de projecto de sistemas (estimadores, controladores) para situações de modelo parcialmente conhecido (Goodwin e Sin, 1984). Os sistemas adaptativos podem ser do tipo (Bastin e Dochain, 1990; Ferreira, 1995):

- Controlo auto-sintonizável: usa uma lei de adaptação para estimação dos parâmetros do modelo, utilizados em linha para cálculo dos ganhos do controlador de acordo com uma dada regra do projecto.
- Controlo com modelo de referência: o sistema em ciclo fechado é levado a comportar-se com uma dinâmica fixada num modelo de referência dado.
- Controlo preditivo: utiliza um modelo do processo, para prever num instante t_0 , o comportamento futuro do processo, actuando o sistema de controlo de acordo com essa predição.

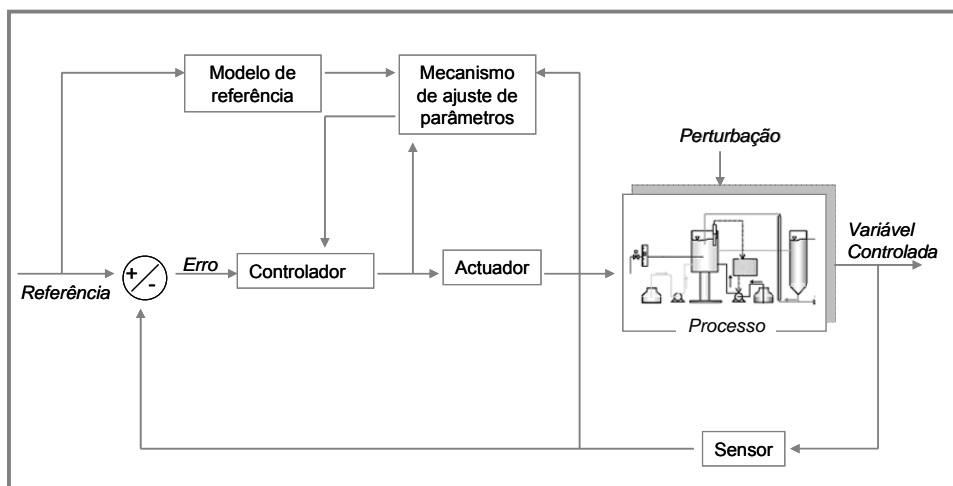


Figura 2-6 Esquema de controlo adaptativo com modelo de referência (adaptado de Baeza, 1999)

Esta técnica de controlo tem como desvantagem o facto de requerer um modelo do processo, tendo contudo a vantagem de antecipar a actuação à perturbação (Olsson e Newell, 1999).

2.3.2 TÉCNICAS DE CONTROLO AVANÇADO

Num sistema de controlo, as informações recebidas pelos sensores de medição, as observações feitas pelos operadores e os resultados obtidos pelas análises físico-químicas das amostras recolhidas são diversas. Torna-se difícil e moroso interpretar todos os dados adquiridos, qualitativos e quantitativos de modo a aplicar sistemas de controlo convencionais. A Figura 2-7 apresenta o funcionamento convencional de um processo com um sistema de controlo.

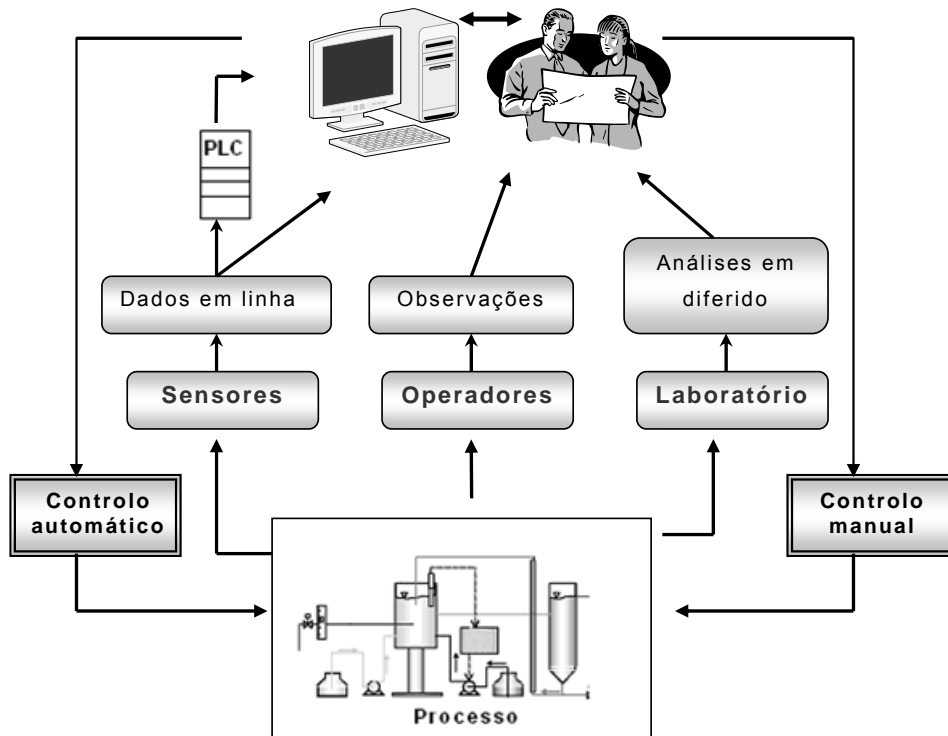


Figura 2-7 Representação esquemática de um sistema de controlo de um processo (Palma, 2005)

Tentando dar resposta a estas dificuldades, os sistemas inteligentes de supervisão aparecem como uma alternativa de resolução eficaz, pois trabalham com decisões estruturadas em incertezas – o típico raciocínio utilizado nos sistemas biológicos (Hitzmann *et al.*, 1992; Konstantinov e Yoshida, 1992). As técnicas de controlo avançado são baseadas na experiência do operador do processo (técnicas baseadas em conhecimento), no historial de dados de entrada e saída do sistema, em modelos de caixa negra e modelos determinísticos (Olsson e Newell, 1999). Astrom e McAvoy (1996) referem que todo o conhecimento adquirido e armazenado pode ser usado no controlo do processo, considerando que embora nos sistemas convencionais exista uma grande quantidade de dados adquirida, estes estão longe de ser completamente usados no controlo. Consideram que as técnicas avançadas de controlo,

nomeadamente sistemas baseados em conhecimento, controlo *fuzzy* e redes neuronais, podem ser usadas em conjunto com as técnicas de controlo clássicas, usando um sistema pericial como ferramenta de integração. A introdução de um sistema inteligente de controlo pode ser feita por um conjunto de regras (Konstantinov *et al.*, 1993) constituindo um sistema inteligente ou também designado sistema pericial. Entre as técnicas mais recentes de Inteligência Artificial encontra-se a lógica difusa, também conhecida como conjuntos difusos. A lógica difusa (Zadeh, 1965) tem-se destacado, principalmente na área da supervisão e é uma maneira de executar o conhecimento inteligente com o objectivo de efectuar um controlo automático avançado nos processos. A utilização de um conjunto de regras na lógica difusa permite a introdução de variáveis com valores linguísticos em funções de pertença.

2.3.2.1 CONTROLO FUZZY

Os sistemas periciais de controlo são uma metodologia de controlo baseada num conjunto de regras operacionais previamente descritas por um operador experiente e com muito conhecimento do processo, designadas de sistema baseado em conhecimento (SBC) (Ruiz, 2005). Geralmente as regras possuem uma estrutura do tipo “SE...ENTÃO...”.

A lógica booleana é um forma de poder integrar estas regras num sistema de controlo, indicando previamente critérios que permitam identificar se está “OK” ou “NÃO OK” (1 ou 0). O matemático George Boole, no seu livro “The Mathematical Analysis of Logic” atribui valores numéricos para as classificações: 1 (um) para as proposições verdadeiras e 0 (zero) para as proposições falsas. Para além disso, estabeleceu operações baseadas nesses valores criando a álgebra booleana.

Definindo uma função de pertença $\mu_A : \mu_A \rightarrow [0,1]$ tal que $\mu_A(x) = \begin{cases} 0 & \leftarrow x \notin A \\ 1 & \leftarrow x \in A \end{cases}$ (Eq.

2-17), os valores que pertençam a A têm o valor de pertença 1 e todos os outros têm o valor de pertença 0, como ilustra o gráfico da Figura 2-8.

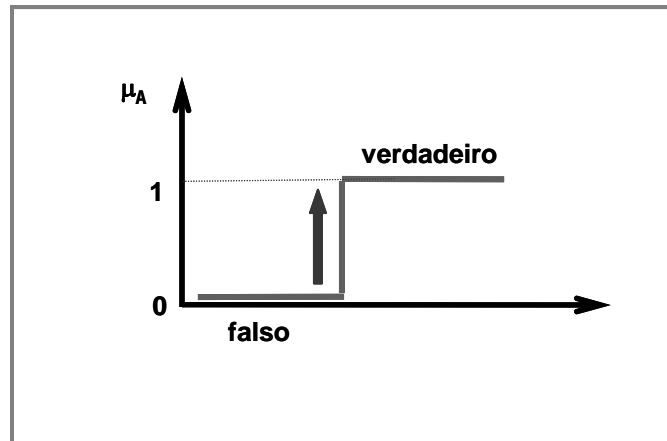


Figura 2-8 Gráfico representativo das operações baseadas na lógica booleana

Praticamente, toda a lógica tradicional de controle e/ou computação é baseada nas operações da lógica booleana.

Em meados de 1960, com a publicação “Fuzzy Sets, Information and Control”, Lofti A. Zadeh constatou que os recursos tecnológicos disponíveis, eram incapazes de automatizar processos mais complexos relacionados com problemas de natureza industrial, biológica ou química. Estes compreendiam situações ambíguas, não sujeitas a processamento através da lógica booleana.

Surgiu então um modo aproximado de tomar decisões racionais num ambiente de incerteza e imprecisão, a ***lógica difusa***. Esta lógica faz incluir o conceito de parcialmente verdadeiro ou o parcialmente falso, ou seja, considera valores entre o verdadeiro 1 (um) e o falso 0 (zero), quantificando o grau de incerteza e imprecisão, como ilustra a Figura 2-9.

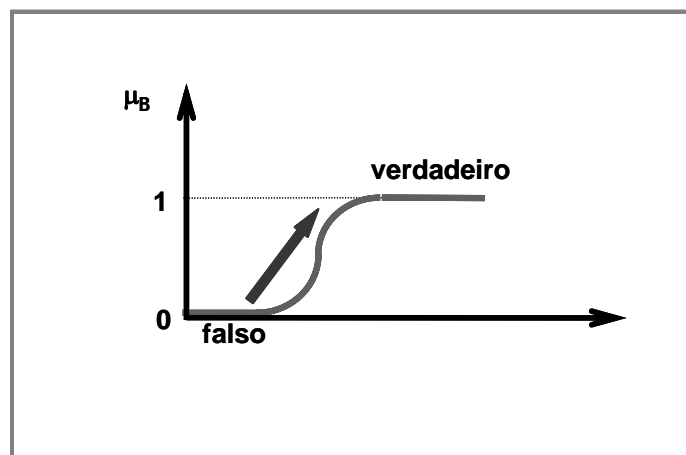


Figura 2-9 Gráfico representativo das operações baseadas na lógica difusa

Definindo a função de pertinência μ_B , por: $\mu_B \rightarrow [0,1]$ tal que $\mu_B(x) = \{0 \leq x \leq 1\}$ (Eq. 2-18) os valores que pertencem a B tomam valores entre 0 e 1.

A essência dos sistemas inteligentes baseados em lógica difusa é a aquisição de uma base de conhecimento heurístico, geralmente representada através de um conjunto de expressões condicionais qualitativas e com significado verbal, cujo objectivo é serem claras e simples (Barbalho, 2001).

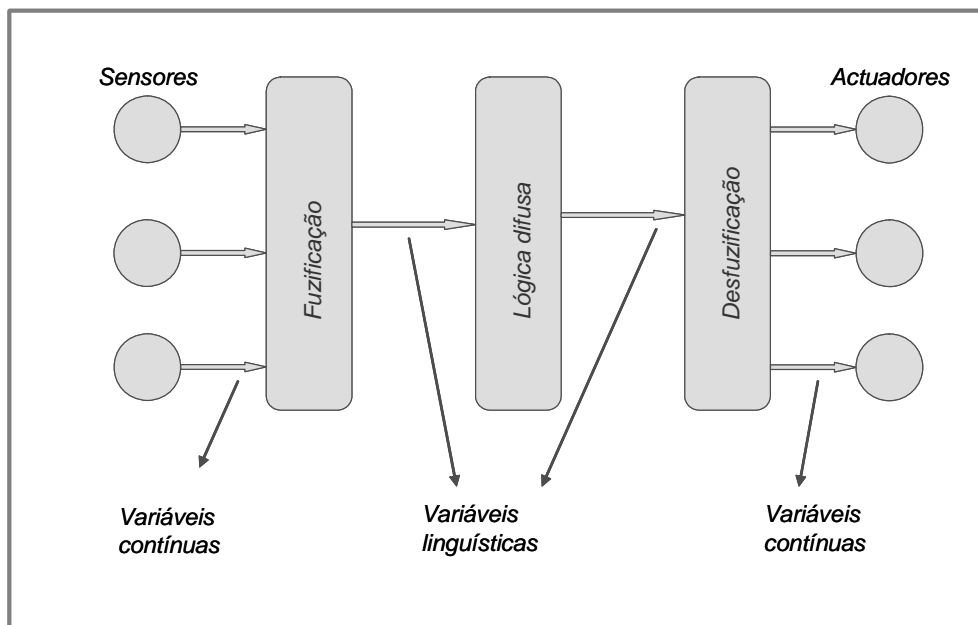


Figura 2-10 Controlador fuzzy (adaptado de Aström e McAvoy, 1996).

SISTEMAS DE INFERÊNCIA DIFUSA (FIS)

Na lógica difusa, o processo de cálculo para transformar os valores numéricos das variáveis controladas em valores linguísticos é denominado de fuzificação. Os valores linguísticos gerados passam por um conjunto de regras que determinam a acção que deve ser tomada, também em termos linguísticos (Figura 2-10). As actuações a efectuar são então desfuzificadas, sendo determinados os valores numéricos correspondentes ao valor linguístico (Zadeh, 1965).

Os sistemas de inferência (FIS - Fuzzy Inference System) são mecanismos de raciocínio utilizados pela lógica difusa que permitem a utilização de um conjunto de regras do tipo “SE <antecedente> ENTÃO <consequente>”, aliados a uma base de conhecimento e a mecanismos de controlo. Estes indicam a sequência e a combinação das regras, tendo como base os dados de entrada e de saída. Este tipo de sistemas é largamente aplicado em controlo automático, em

classificação de dados, em análises de decisão e em sistemas periciais (Jang e Gulley, 1995).

A estrutura FIS é constituída essencialmente por cinco módulos fundamentais: um módulo de fuzificação, uma base de dados, uma base de regras, um mecanismo de inferência e um módulo de desfuzificação (Tsoukalas, 1997). A interligação destes módulos permite definir uma determinada função não linear.

A Figura 2-11 representa a interpretação de um sistema de inferência difuso. Os dados algébricos são convertidos no seu equivalente difuso no sistema. O mecanismo de inferência avalia todas as regras e o resultado é novamente convertido na sua forma algébrica.

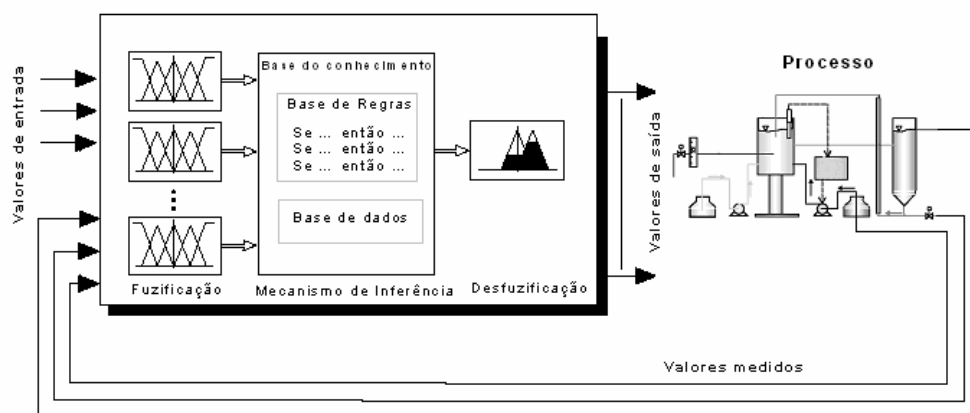


Figura 2-11 Esquema representativo de um sistema de inferência difusa (Palma, 2005)

A definição das propriedades de cada um dos módulos constitui o aspecto fundamental do projecto de sistemas de inferência difusos (Lee, 1990):

Módulo da fuzificação – é a primeira etapa do sistema de inferência e consiste na conversão de entradas numéricas em conjuntos difusos, definidos num dado intervalo. Esta operação é fundamental, uma vez que na generalidade das aplicações da lógica difusa os dados observados são numéricos. São utilizadas funções de pertinência (*membership functions*) que fornecem aos conjuntos difusos a flexibilidade necessária à modelação, pois vão representar funções linguísticas comuns (Jang e Gulley, 1995). A função de pertinência distribui cada elemento do universo apresentado em valores compreendidos entre 0 e 1 e pode apresentar diversas formas: triangular, trapezoidal ou gaussiana. De todas, as triangulares são as que apresentam maiores vantagens ao nível de eficiência computacional, pelo que a sua utilização é predominantemente em tarefas de controlo. No entanto, em problemas de modelação, o sistema difuso deverá

aproximar-se ao processo a modelar, o qual é muitas vezes não linear. É frequente, neste contexto, recorrer-se a funções de pertença com forma sinusoidal, como as funções gaussianas. Após a distribuição das funções de pertença é importante adequar o seu grau de pertença para que se verifiquem eventuais requisitos de interpretação.

Base de regras – é constituída por um conjunto de regras/proposições difusas susceptíveis de descrever o sistema de inferência. Estas regras têm a forma apresentada:

$$\text{Se } \underbrace{\text{(entrada do sistema)}}_{\text{antecedente}} \quad \text{Então } \underbrace{\text{(saída do sistema)}}_{\text{consequente}}$$

A primeira parte da regra, a premissa, é habitualmente designada por antecedente e descreve o estado do sistema em termos de composição de proposições difusas através de conectivas de conjunção (e) ou disjunção (ou). A segunda parte designa-se por consequente e representa as saídas do sistema em resultado das condições de premissa.

A construção de uma base de regras envolve a escolha das variáveis linguísticas de entrada e saída do sistema (geralmente é feita com base no conhecimento do sistema), a selecção do formato das regras condicionais, a selecção dos termos linguísticos associados a cada uma das variáveis linguísticas e a síntese do conjunto de regras (as regras podem ser obtidas com base na experiência e conhecimento dos peritos ou automaticamente através das relações entre as variáveis do sistema expressas por um conjunto de regras condicionais). O mecanismo mais recente para selecção de regras é o de agrupamento por classes (*clustering*). De acordo com o formato do consequente as regras podem ser de dois tipos: regras linguísticas ou regras de Takagi-Sugeno. Nas regras linguísticas, o consequente é um conjunto difuso tal como o antecedente. Nas regras do tipo Takagi-Sugeno, só os antecedentes são conjuntos difusos pois as variáveis do consequente são definidas como uma função dos antecedentes, tal como representa:

$$\text{Se } \underbrace{\text{(entrada do sistema)}}_{\text{antecedente}} \quad \text{Então } \underbrace{\text{(saída do sistema)}}_{f(\text{antecedente})}$$

Neste tipo de regras, o consequente constitui uma variável numérica, cujo resultado é obtido como uma função dos valores numéricos dos antecedentes.

Base de dados – a sua função principal é armazenar e fornecer a informação necessária ao

funcionamento dos módulos de fuzificação, base de regras e desfuzificação. Esta informação inclui a definição do tipo de universo utilizado, o ser contínuo ou discreto. Se o universo for discreto haverá a necessidade de se fazer uma quantificação dos valores.

Mecanismo de inferência – a sua função é determinar o valor difuso de saída, com base nos parâmetros estabelecidos nos módulos de fuzificação e base do conhecimento (base de dados e base de regras).

Existem dois modos de representação do conjunto de regras empregue no mecanismo de inferência difuso: a inferência baseada em regras individuais e a inferência baseada na combinação de regras. A primeira é levada a cabo determinando-se o grau de pertença do valor numérico em causa em cada um dos conjuntos difusos que descrevem o antecedente da regra. O antecedente fuzificado é obtido pela aplicação de operadores lógicos de intersecção, união e negação difusa dos graus de pertença obtidos. Em seguida, os conjuntos difusos de saída relativos a cada uma das regras são transformados de acordo com a operação de implicação definida e com o valor de activação do antecedente correspondente. Este modo de accionamento das regras é preferida por ser mais eficiente e requerer menos memória sob o ponto de vista computacional.

Módulo de desfuzificação – transforma os resultados difusos obtidos na inferência em valores numéricos, transformando-os em valores precisos. Existem vários métodos de desfuzificação (Harris et al., 1993): centróide ou centro de gravidade (COG), média dos máximos (MOMs) e o centro da soma das áreas (COA) (Miranda, 1998):

Sugeno (1993) apresenta uma descrição das etapas a seguir para a construção de um mecanismo de inferência difuso:

1. Definição das variáveis de entrada e saída. Geralmente usa-se o conhecimento prévio do sistema, seja por dados qualitativos, de modelos ou de através de técnicas de reconhecimento de padrões.

2. Fase experimental onde se planifica e executa a experiência para a aquisição do conjunto de dados de entrada e de saída do sistema que será usado na construção e validação do modelo, quando necessário;

3. Aquisição dos dados experimentais;

4. Selecção da estrutura do modelo. Esta abrange as seguintes etapas:

- Selecção do tipo de regras;
- Definição do número de valores linguísticos por variável - baseia-se no conhecimento humano do sistema ou através de conhecimentos matemáticos de optimização.
- Geração das funções de pertença - podem ser derivadas do conhecimento do especialista ou de técnicas, tais como as de reconhecimento de padrões.
- Ajuste da forma e posição das funções de pertença;
- Escolha do método de inferência;
- Definição, por tentativa-erro, dos operadores lógicos;
- Escolha do método de desfuzificação - pode ser feita a partir do conhecimento do operador ou por tentativa-erro até se atingir o desempenho desejado.

5. Elaboração das regras. Podem ser feitas por um especialista utilizando variáveis linguísticas ou automaticamente, através de uma base de dados;

6. Simplificação das regras e das funções de pertença redundantes, este procedimento é feito pelo especialista;

7. Validação do modelo.

A grande vantagem da utilização da técnica de controlo recorrendo à lógica difusa é o facto de aproveitar a experiência do utilizador facilitando a interacção operador-máquina ao utilizar valores linguísticos, próprios do raciocínio humano. Para processos nos quais existe uma grande experiência operacional e para processos complexos ou de modelos demasiado complexos e não lineares, a lógica difusa apresenta-se como uma boa alternativa (Olsson e Newell, 1999).

2.3.2.2 SISTEMAS PERICIAIS DE CONTROLO BASEADOS EM CONHECIMENTO

O desenvolvimento de sistemas inteligentes em estações de tratamento de águas residuais deu-se na década de 80. No início dos anos 90 foram apresentadas algumas propostas (e.g. Chan e Koe, 1991, Ladiges e Kayser, 1993, Ozgur e Stenstran, 1994) mas não foram bem sucedidas devido à complexidade dos processos. A falta de conhecimento e recursos disponíveis não permitiam fiabilizar os modelos e os sistemas de controlo (Olsson et al., 1998). De facto, o desenvolvimento neste campo só foi possível com o aparecimento de instalações piloto orientadas por programas de simulação de problemas hipotéticos (Olsson et al. 1998).

A primeira geração de sistemas baseados em conhecimento representa o primeiro passo para auxiliar o estudo dos processos biológicos. Embora os primeiros programas desenvolvidos

servissem para tratar dados em diferido, a maior parte deles não foram implementados em estações de tratamento biológico reais. Estes eram desenvolvidos para diagnóstico, optimização de processos e projecto (Sánchez et al., 1996), resolvendo somente alguns problemas do processo.

Uma nova geração de sistemas inteligentes tem vindo a ser desenvolvida. Estes são baseados na lógica difusa e redes neuronais, complementados com o conhecimento específico do processo. Nestes sistemas os dados são obtidos em tempo real e são interpretados e validados a partir de informações qualitativas baseadas em regras de conhecimento. Estes sistemas já são implementados em instalações de tratamento reais.

O sistema de controlo inteligente é implementado na ETAR, fazendo o controlo e o diagnóstico do processo. Com a aplicação das regras da lógica difusa é reduzido o número e complexidade das informações do processo (Alsina, 1998).

As características dos sistemas de supervisão baseados em lógica difusa superam os sistemas de controlo convencionais, pois têm a capacidade de executar decisões baseadas em interpretações de peritos sobre os comportamentos complexos do processo (Baeza, 1999).

O esquema apresentado na Figura 2-12 representa o funcionamento de um sistema de controlo baseado em conhecimento.

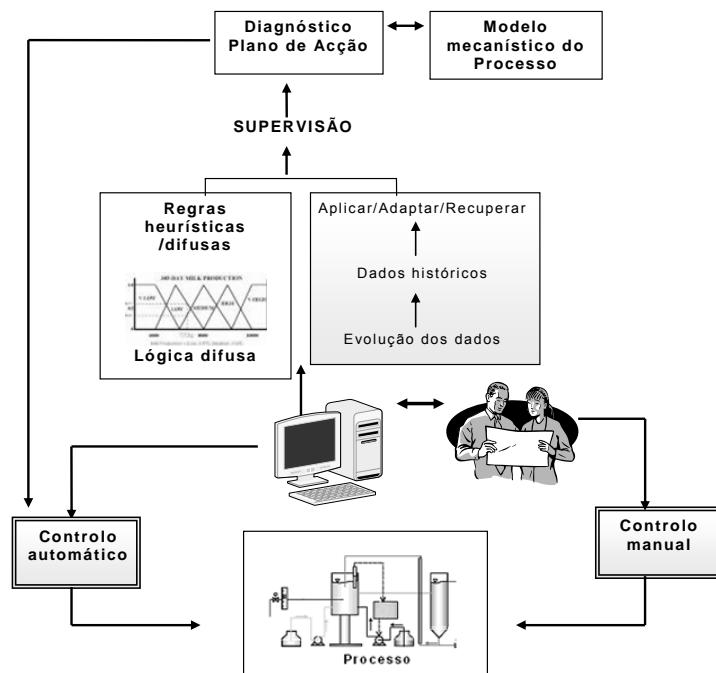


Figura 2-12 Esquema ilustrativo de um sistema de controlo baseado em conhecimento (Palma, 2005)

Aström *et al.*, (1996) propuseram um sistema pericial de controlo baseado numa arquitectura

flexível que combina algoritmos em tempo-real com lógica. Na Figura 2-13 está representado esquematicamente o diagrama proposto por Aström e McAvoy (1996) para um sistema pericial de controlo. O sistema consiste num conjunto de diferentes algoritmos para controlo, estimação de parâmetros, diagnóstico e supervisão. Um controlador tipo PI pode ser usado quando existir pouca informação sobre o processo, evoluindo para algoritmos mais complexos quando existir mais informação sobre a operação do processo.

Os algoritmos são coordenados pelo sistema pericial de controlo, que decide qual o algoritmo a ser usado e quando. Quando os processos não podem ser descritos por modelos simples, e se torna necessário recorrer a modelos complexos e não lineares, os sistemas de controlo baseados em conhecimento apresentam-se como uma boa alternativa para o controlo pericial desses processos (Ruiz, 2005).

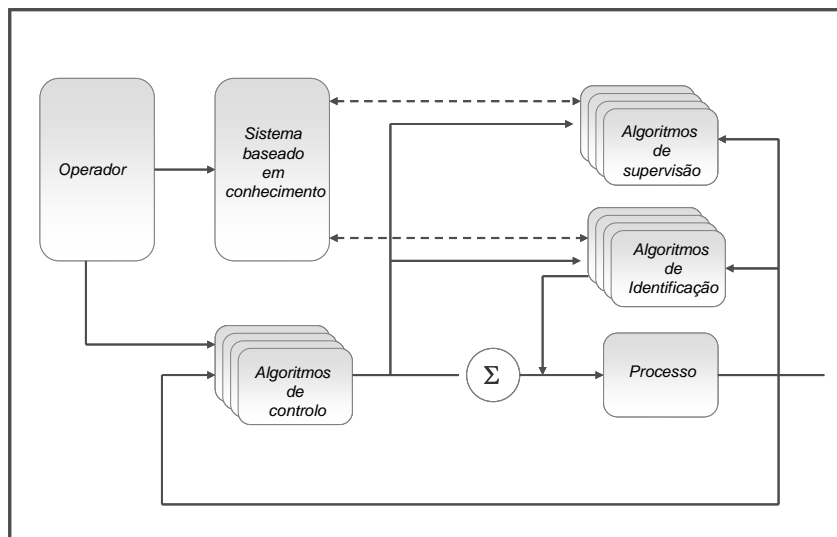


Figura 2-13 Diagrama de um sistema pericial de controlo proposto por Aström e McAvoy, 1996

A aplicação de sistemas baseados em conhecimento tem vindo a aumentar consideravelmente nos últimos anos, sendo especialmente notável na área da biotecnologia, sendo aplicados com algum êxito no tratamento de águas residuais, produção de leveduras, etc (Baeza, 1999). Com as técnicas de programação convencionais baseadas em programação algorítmica, é quase impossível aproveitar todo o conhecimento e experiência acumulados de um operador do processo (Hitzmann e tal., 1992).

Huong et al. (1994) desenvolveram um modelo baseado em lógica difusa para detectar imperfeições nos registos de dados industriais. O modelo permitia seleccionar a informação específica dos dados adquiridos em diferido e transformá-los em regras heurísticas da lógica

difusa. Estas eram armazenadas numa base de dados de um sistema pericial. Esse sistema, com base em diagnóstico, determinava a eficiência média de degradação biológica, o efeito do pH no fluxo de entrada do reator e a dinâmica e o tempo necessário para alcançar a actividade máxima da população microbiana.

Foram desenvolvidos controladores baseados em lógica difusa e em redes neuronais para controlar processos de lamas activadas (Tomiello *et al.*, 1999; Du *et al.*, 1999). Tomiello *et al.*, (1999) projectaram um controlador difuso para uma estação de lamas activas para remoção de nitrogénio (nitrificação-desnitrificação) da carga orgânica. O objectivo principal do sistema é conseguir, com consumo mínimo de energia, concentrações mínimas de amoníaco, nitratos e sólidos suspensos.

Baeza *et al.*, (1999) desenvolveram um sistema pericial de supervisão, aplicado a uma instalação piloto com remoção biológica integrada de carbono e nutrientes, baseado em diferentes estratégias de controlo que podem ser ajustadas a diferentes configurações da instalação. O sistema pericial de controlo, implementado em linha, apresentou um excelente desempenho durante a operação da instalação tendo demonstrado capacidade para detectar problemas e controlar operações (Baeza *et al.*, 2000).

Genoviési *et al.*, (1999) desenvolveram um sistema de diagnóstico baseado em lógica difusa para supervisão em linha de um digestor anaeróbio.

Flores *et al.*, (2000) desenvolveram um sistema inteligente para controlo de um processo anaeróbio de tratamento de águas residuais, com supervisão remota.

Rosen e Yuan, (2001) implementaram uma metodologia de integração multivariada para monitorizar e controlar estações de tratamento biológico. Para monitorizar o processo, foi usada a técnica de Análise de Componentes Principais (PCA - Principal Component Analysis) para extrair as principais informações que representam o processo. O agrupamento difuso FCM (Fuzzy C-Mean) é usado para classificar o estado do processo, após implementadas algumas perturbações.

Controlo baseado em lógica difusa, redes neuronais e sistemas inteligentes de controlo e diagnóstico têm sido aplicados em processos de degradação anaeróbia (Bongards, 2001; Holubar *et al.*, 2002; Puñal *et al.*, 2002; Murnleitner *et al.*, 2002; Polit *et al.*, 2002; Carrasco *et al.*, 2002; Carrasco *et al.*, 2003).

Carrasco *et al.*, (2002) desenvolveram um sistema de diagnóstico e controlo, baseado na lógica, capaz de diagnosticar e controlar o estado de uma estação de tratamento anaeróbio. A

informação das diversas variáveis em linha é executada com base em regras difusas, identificando e ajustando o comportamento do processo quando detecta alguma falha.

Meyer e Pöpel (2003) desenvolveram um controlador baseado em lógica difusa para melhorar a remoção de azoto numa estação de tratamento de águas residuais com pré-desnitrificação num sistema real. O sistema selecciona os comandos para a obtenção de um efluente com as concentrações impostas, num menor consumo de energia. Os controlos difusos foram desenvolvidos para determinar o nível de oxigénio dissolvido (OD) nas zonas de arejamento e a concentração do OD entre as zonas arejadas e não arejadas. As concentrações de amónio e nitrato do efluente e a concentração de amónio no afluente foram usadas como variáveis de entrada no sistema difuso. Relativamente ao sistema convencional utilizado, o controlador difuso conseguiu, nas zonas de nitrificação/desnitrificação, reduzir para valores superiores a 24% a circulação de ar, traduzindo-se numa redução substancial no consumo de energia.

Sadiq (2003) modelou um sistema baseado em regras difusas para controlar a eficiência de remoção de coliformes totais, nos filtros de areia nas estações de tratamento de águas residuais. Puñal et al. (2004) desenvolveram um sistema de controlo automático de AGV (Volatile Fatty Acids – ácidos gordos voláteis) num digestor anaeróbio de tratamento de efluente proveniente da destilação industrial de produtos vinícolas, baseado em regras da lógica difusa. A variável controlada é a concentração de AGV e a variável manipulável é o caudal de entrada do efluente.

2.4 MODELAÇÃO DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS

Os modelos matemáticos desenvolvidos para processos biológicos são usados para descrições quantitativas, consistindo numa ou várias equações que relacionam entradas, saídas e parâmetros importantes do sistema.

O desenvolvimento convencional de um modelo envolve diversos procedimentos, iniciando-se com a sua concepção, seguida pela especificação de um esquema apropriado de solução, pela calibração, validação e, finalmente, pela aplicação do modelo no propósito desejado (Ogunaike e Ray, 1994).

A finalidade para a qual o modelo é formulado determina a sua complexidade, visto que modelos destinados à pesquisa e observação de fenómenos tendem a ser mais complexos uma vez que incluem um maior número de termos que aqueles usados em aplicações práticas, por exemplo

para controlo. Um modelo que apresente uma estrutura muito complexa e necessite de medidas difíceis para a sua implementação prática está sujeito a cair no esquecimento acabando por não ser implementado (Andrews, 1993).

Os processos biológicos de tratamento de águas residuais são sistemas não lineares sujeitos a perturbações de caudais e cargas orgânicas, bem como sujeitos a composição desconhecida dos efluentes que chegam aos reactores biológicos. Estes factores, associados à complexidade dos fenómenos biológicos e bioquímicos, dificultam a criação de modelos que consigam traduzir de uma forma realista a dinâmica de um processo desta natureza.

2.4.1 MODELAÇÃO DO PROCESSO DE LAMAS ACTIVADAS

Particularmente desde a década de 70, o processo convencional de tratamento de águas residuais por lamas activadas tem vindo a ser desenvolvido e a ser sujeito a alterações estruturais significativas. Inicialmente o tratamento de águas residuais visava, apenas, a remoção de matéria orgânica carbonada através de actividade biológica, tendo sido aperfeiçoado de forma a incluir, progressivamente, os processos de nitrificação, desnitrificação e remoção de fósforo. Estas extensões foram realizadas através de alterações na configuração do sistema de tratamento, incorporando reactores múltiplos em série, com ou sem arejamento e com várias correntes de recirculação. Desta forma, tanto a configuração do sistema como a forma de operação aumentaram significativamente a complexidade do processo de tratamento. Simultaneamente, o número de processos biológicos que foram considerados com impacto na qualidade final do efluente e o número de compostos envolvidos nestes processos cresceram consideravelmente. Com tal complexidade, torna-se impossível a realização de previsões quantitativas e, até mesmo, qualitativas sem a utilização de um modelo matemático que simule o comportamento do sistema (Wentzel *et al.*, 1992).

Os modelos matemáticos são particularmente interessantes na descrição do comportamento dos sistemas de lamas activadas para remoção de matéria orgânica e nutrientes, devido ao elevado número de processos biológicos envolvidos (Manga *et al.*, 2003). Têm sido propostos na literatura vários modelos para simulação dos processos de remoção biológica de carbono e nutrientes (Henze *et al.*, 1995; Barker e Dold, 1997; Maurer e Gujer, 1998). Entre os modelos propostos, o modelo mais aceite tem sido o modelo ASM2 (Henze *et al.*, 1995). É um modelo que descreve o comportamento dinâmico e estacionário dos processos envolvidos no tratamento biológico de águas residuais com remoção integrada de carbono e nutrientes.

A primeira versão do modelo ASM foi formulado em 1987 pela IAWQ (International Association Water Quality) - o modelo ASM1 ("Activated Sludge Model No. 1") para projecto e operação de tratamentos biológicos de águas residuais com lamas activadas (Henze *et al.*, 1987). O modelo ASM1 permite a simulação dinâmica da remoção de matéria orgânica, nitrificação e desnitrificação biológica (remoção de azoto) em sistemas de lamas activadas. Posteriormente, foram propostos os modelos ASM2 e ASM2d (Henze *et al.*, 1995; Henze *et al.*, 1999) constituindo uma extensão do modelo ASM1, onde é introduzida a remoção biológica de fósforo. Em 1999, o grupo de trabalho IAWQ propôs o modelo ASM3 ("Activated Sludge Model No. 3"), pretendendo corrigir e substituir o ASM1 (Gujer *et al.*, 1999). Alguns processos não incluídos no modelo ASM2 foram observados: a) acumulação de polifosfato e crescimento de microrganismo acumuladores de fósforo (PAOs) em condições anóxicas e b) armazenamento intracelular de glicogénio (Maurer *et al.*, 1997; Filipe e Daigger, 1998). Este processo tem vindo a ser estudado e referido na literatura por vários autores (Kuba, 1996a; Barker e Dold, 1996). Recentemente, o modelo ASM2 foi modificado no sentido de incluir os processos referidos, permitindo simular a competição entre os microrganismos acumuladores de fósforo e os microrganismos acumuladores de glicogénio, num sistema de lamas activadas para remoção de nutrientes (Manga *et al.*, 2001).

A principal diferença entre os modelos ASM1 e o ASM3 é o reconhecimento da importância do armazenamento intracelular de polímeros de reserva nas conversões heterotróficas em processos de lamas activadas. O modelo ASM3 inclui um processo de armazenamento de substratos facilmente biodegradáveis na forma de polímeros intracelulares de reserva (X_{sto}). No processo de armazenamento é assumido que todos os substratos orgânicos facilmente biodegradáveis são convertidos a polímeros intracelulares de reserva pela biomassa heterotrófica e posteriormente assimilados a biomassa. O processo de decaimento de biomassa do modelo ASM1 é substituído por um processo de respiração endógena. Na ausência de substrato externo, os microrganismos utilizam compostos internos de reserva para fins de manutenção (van Loosdrecht e Henze, 1999).

O programa Europeu COST 624 propôs um "Benchmark" para avaliação de estratégias de controlo em processos biológicos de tratamento de águas.

O modelo BSM1 (Benchmark Simulation Model No. 1) é um modelo formulado pelo grupo de trabalho *IWA Task Group on Benchmarking of Control Strategies for WWTPs* do programa "COST

Action 624” aplicado ao tratamento de águas residuais para remoção de carbono e azoto. Nesta simulação estão contempladas estratégias de controlo para manter níveis de biomassa nos reactores biológicos e a concentração de oxigénio dissolvido nos tanques de arejamento, através da manipulação dos caudais de reciclo da biomassa e da capacidade de arejamento. Estas estratégias baseiam-se em medições efectuadas aos sólidos suspensos e ao oxigénio dissolvidos nos reactores de biomassa suspensa. Este modelo de simulação é baseado num sistema de tratamento de águas convencional contemplando nitrificação e desnitrificação, com uma sequência de duas unidades de lamas activadas para desnitrificação seguidas de três unidades de tanques de arejamento e um sedimentador (Cadet *et al.*, 2003).

O desenvolvimento do modelo BSM1 (Copp, 2002) foi bem sucedido e é actualmente usado extensamente pela comunidade científica como um sistema de referência para o processo de lamas activadas. Como continuação do desenvolvimento deste modelo, está em desenvolvimento o modelo BSM2 que inclui os processos de tratamento mais comuns numa estação de tratamento de águas (Jeppsson *et al.*, 2006). O modelo BSM2 inclui um clarificador primário, um sistema de cinco tanques de lamas activadas em série com um clarificador secundário onde não ocorre nenhuma reacção e um digestor anaeróbio para tratamento das lamas. Neste modelo, é implementado do modelo ADM1 (Anaerobic Model No. 1) (Batstone *et al.*, 2002) como parte integrante do modelo BSM2. Rosen *et al.*, (2003) reportam as possibilidades de integração do modelo ADM1 no modelo BSM2, tendo em conta as transformações necessárias nas variáveis de estado quando se transita do modelo ASM1 e ADM1.

2.4.2 MODELO BSM1 – VARIÁVEIS E CONCEITOS

Na formulação do modelo BSM1, o modelo ASM1 (Henze *et al.*, 1987) é utilizado para modelar os processos biológicos sendo equação de Takács *et al.*, (1991) seleccionada para representar o processo de sedimentação. Na tabela 2-6 estão apresentadas as variáveis de estado consideradas no modelo aplicado ao processo de lamas activadas (ASM1).

Tabela 2-6 Variáveis de estado para o modelo ASM1

VARIÁVEIS DE ESTADO	SÍMBOLO	UNIDADES
Matéria orgânica inerte solúvel	S_i	g CQO m ⁻³
Substrato rapidamente biodegradável	S_s	g CQO m ⁻³
Matéria orgânica inerte particulada	X_i	g CQO m ⁻³
Substrato lentamente biodegradável	X_s	g CQO m ⁻³
Biomassa heterotrófica	$X_{B,H}$	g CQO m ⁻³
Biomassa autotrófica	$X_{B,A}$	g CQO m ⁻³
Matéria particulada resultante do decaimento da biomassa	X_p	g CQO m ⁻³
Oxigénio	S_o	g CQO m ⁻³
Nitritos e nitratos	S_{NO}	g Nm ⁻³
$NH_4^+ + NH_3$	S_{NH}	g Nm ⁻³
Azoto orgânico solúvel biodegradável	S_{ND}	g Nm ⁻³
Azoto orgânico particulado biodegradável	X_{ND}	g Nm ⁻³
Alcalinidade	S_{ALK}	mol L ⁻¹

O modelo ASM1 é composto por 13 componentes (variáveis do modelo) e 8 processos de conversão. As componentes do modelo, variáveis envolvidas no modelo, são divididas em componentes solúveis e particuladas, designando-se por $S_{\text{índice}}$ a concentração das componentes solúveis e por $X_{\text{índice}}$ a concentração das componentes particuladas.

A matéria orgânica não biodegradável é, por definição, recalcitrante à degradação biológica, sendo inerte no sistema.

De acordo com o estado físico em que se encontra, a matéria orgânica não biodegradável é dividida em matéria orgânica inerte solúvel, S_i , e matéria orgânica inerte particulada, X_i .

Estas variáveis, apesar de não estarem propriamente envolvidas em nenhum processo de conversão, são incluídas no modelo por serem factores que alteram a eficiência do processo. A matéria orgânica inerte solúvel pode ser um constituinte da água residual ou pode ser produzida no processo de hidrólise de substratos particulados lentamente biodegradáveis. A matéria orgânica inerte particulada pode ser constituinte da água residual ou pode ser produzida via decaimento da biomassa (respiração endógena).

A matéria orgânica biodegradável é subdividida de acordo com a sua velocidade de consumo em: substrato rapidamente biodegradável, S_s , considerado solúvel, e substrato lentamente biodegradável, X_s , designado como matéria particulada. O substrato rapidamente biodegradável é

constituído por moléculas simples (aminoácidos, hidratos de carbono, álcoois, entre outros) directamente assimiláveis pelos microrganismos heterotróficos. O substrato lentamente biodegradável é constituído por moléculas de elevado peso molecular, substratos orgânicos particulados e coloidais que sofrem o processo de hidrólise antes de estarem disponíveis para serem degradados. Os produtos da hidrólise podem ser compostos orgânicos solúveis rapidamente biodegradáveis (S_s) e compostos orgânicos solúveis inertes (S_i). A população heterotrófica, $X_{B,H}$, é considerada como uma componente particulada e a sua variação no sistema depende dos processos de crescimento, em condições aeróbias e anóxicas, e de respiração endógena. Estes microrganismos são os responsáveis pela hidrólise dos substratos lentamente biodegradáveis (X_s) a substratos solúveis (S_s). A população nitrificante, $X_{B,A}$, à semelhança da população heterotrófica é modelada como uma componente particulada. Os compostos orgânicos solúveis rapidamente biodegradáveis são considerados os únicos substratos da população heterotrófica. Os microrganismos nitrificantes são aeróbios estritos e a sua concentração varia com os processos de crescimento aeróbio e respiração endógena.

Os aceptadores finais de electrões são componentes importantes no modelo, pois a sua disponibilidade afecta directamente o desempenho do processo. No caso dos processos aeróbios, o aceitador final é o oxigénio (S_o) e o seu consumo está relacionado com o crescimento aeróbio da biomassa autotrófica e heterotrófica e respiração endógena aeróbia. O nitrato (S_{No}) é o aceitador final de electrões no caso dos processos anóxicos, sendo produzido no crescimento aeróbio da biomassa autotrófica e consumido no crescimento anóxico da biomassa heterotrófica e na respiração endógena da biomassa.

O modelo ASM1 inclui apenas processos de transformação microbiológicos. No modelo ASM1 são incluídos os seguintes processos de transformação:

- 1. Crescimento aeróbio da população heterotrófica.** Este crescimento ocorre devido ao consumo de substrato, em presença de oxigénio, tendo como resultado a produção de nova biomassa e a formação de CO_2 e H_2O . O azoto removido sob a forma de amónio destina-se à síntese de proteínas, sendo incorporado em nova biomassa.
- 2. Crescimento anóxico da população heterotrófica.** Este processo é idêntico ao crescimento aeróbio (1), no entanto a respiração é baseada na desnitrificação, utilizando o nitrato como aceitador final de electrões.
- 3. Crescimento aeróbio da população autotrófica.** O azoto amoniacal solúvel serve de

fonte de energia ao crescimento das nitrificantes, resultando no crescimento de biomassa autotrófica e nitrato.

- 4. Decaimento heterotrófico.** Neste processo ocorre a lise celular da biomassa heterotrófica dando origem a matéria particulada (X_p) e substrato lentamente biodegradado.
- 5. Decaimento autotrófico.** Este processo ocorre de forma idêntica ao processo de decaimento da biomassa heterotrófica.
- 6. Amonificação.** Este processo converte o azoto orgânico solúvel em azoto amoniacal.
- 7. Hidrólise de compostos orgânicos.** Neste processo ocorre a hidrólise a matéria orgânica de degradação lenta.
- 8. Hidrólise do azoto orgânico.** Este processo é responsável pela hidrólise do azoto orgânico biodegradável.

O fluxo de carbono (CQO) do modelo ASM1, está apresentado na figura 2-14.

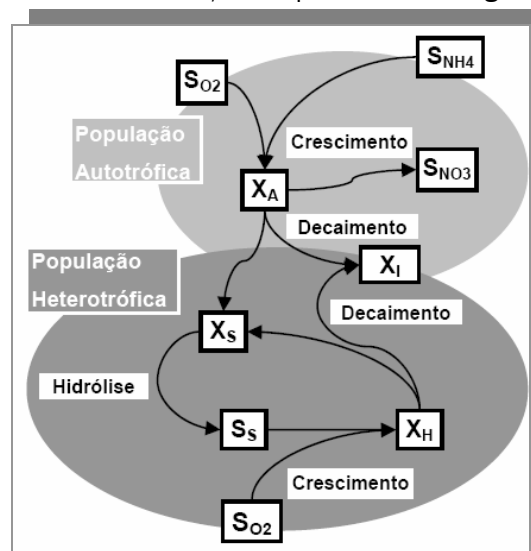


Figura 2-14 Fluxo de carbono (CQO) no modelo ASM1. Adaptado de Gujer et al. (1999).

Como anteriormente referido, no modelo ASM1 apenas um processo de decaimento, o lise celular, foi introduzido para descrever o decaimento total da biomassa.

A população heterotrófica, no modelo ASM1, utiliza o carbono num esquema de reacções cíclicas. O decaimento de biomassa alimenta o processo de hidrólise que, por sua vez, origina crescimento adicional. Desta forma, o decaimento da população autotrófica contribui para o crescimento da população heterotrófica. Consequentemente, a dinâmica das populações heterotrófica e autotrófica não é independente.

A tabela 2-7 apresenta o modelo ASM1 em forma matricial, com os processos intervenientes, componentes e estequiometrias.

Nas tabelas 2-8 e 2-9, estão apresentados os parâmetros estequeométricos e cinéticos utilizados pelo BSM1 na implementação do modelo ASM1.

Tabela 2-7 Parâmetros estequeométricos para o modelo ASM1, no modelo de simulação BSM1

DESCRIÇÃO DOS PARÂMETROS	SÍMBOLO	VALOR	UNIDADES
Rendimento autotrófico	Y_A	0.24	$gX_{B,A}CQO_{formada} (gN_{utilizado})^{-1}$
Rendimento heterotrófico	Y_H	0.67	$gX_{B,H}CQO_{formada} (gCQO_{utilizada})^{-1}$
Fracção da biomassa para produtos particulados	f_p	0.08	Adimensional
Fracção de azoto na biomassa	i_{XB}	0.08	$gN(gCQO)^{-1}$ na biomassa $X_{B,A}$ & $X_{B,H}$
Fracção de azoto nos produtos particulados	i_{XP}	0.06	$gN(gCQO)^{-1}$ em X_p

Tabela 2-8 Parâmetros cinéticos do modelo ASM1, no modelo de simulação BSM1

DESCRIÇÃO DOS PARÂMETROS	SÍMBOLO	VALOR	UNIDADES
Taxa máxima de crescimento dos heterotróficos	μ_{mH}	4.0	dia^{-1}
Constante de saturação (crescimento dos heterotróficos)	K_s	10.0	$gCQOm^{-3}$
Constante de saturação (crescimento aeróbio dos heterotróficos)	K_{OH}	0.2	gO_2m^{-3}
Constante saturação (nitrato)	K_{NO}	0.5	$gN - NO_3m^{-3}$
Taxa de decaimento dos heterotróficos	b_H	0.3	dia^{-1}
Factor de correcção da taxa de crescimento anóxico	η_g	0.8	adimensional
Factor de correcção da taxa de hidrólise anóxica	η_h	0.8	adimensional
Taxa específica máxima de hidrólise	K_h	3.0	$gX_s (gX_{B,H}CQO.dia)^{-1}$
Constante de saturação da hidrólise	K_x	0.1	$gX_s (gX_{B,H}CQO)^{-1}$
Taxa máxima de crescimento dos autotróficos	μ_{mA}	0.5	dia^{-1}
Constante de saturação do crescimento dos autotróficos	K_{NH}	1.0	$gN - NH_3m^{-3}$
Taxa de decaimento dos autotróficos	b_A	0.05	dia^{-1}
Constante de saturação (oxigénio, autotróficos)	K_{OA}	0.4	gO_2m^{-3}
Taxa de amonificação	k_a	0.05	$m^3 (gCQO.dia)^{-1}$

Tabela 2-9 Representação matricial do modelo ASM1 (Henze et al., 1987)

Variáveis de Estado		i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Taxas dos processos, ρ_j
			S_i	S_s	X_i	X_s	$X_{B,H}$	$X_{B,A}$	X_p	S_o	S_{NO}	S_{NH}	S_{ND}	X_{ND}	S_{ALK}	
j	Processos															
1	Crescimento heterotróficos aeróbios			$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$		$-i_{XB}$				$\mu_{mH} \left(\frac{S_s}{K_s + S_s} \right) \left(\frac{S_o}{K_{OH} + S_o} \right) X_{B,H}$
2	Crescimento heterotróficos anóxicos			$-\frac{1}{Y_H}$			1			$-\frac{1-Y_H}{2.86Y_H}$		$-i_{XB}$				$\mu_{mH} \left(\frac{S_s}{K_s + S_s} \right) \left(\frac{S_o}{K_{OH} + S_o} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \eta_g X_{B,H}$
3	Crescimento dos autotróficos aeróbios							1		$-\frac{4.57 - Y_A}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	$-i_{XB} - \frac{1}{Y_A}$				$\mu_{mA} \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_o}{K_{OA} + S_o} \right) X_{B,A}$
4	Decaimento dos heterotróficos				$1 - f_p$	-1			f_p					$i_{XB} - f_p i_{XP}$		$b_H X_{B,H}$
5	Decaimento dos autotróficos				$1 - f_p$		-1		f_p					$i_{XB} - f_p i_{XP}$		$b_A X_{B,A}$
6	Amonificação											1	-1			$k_a S_{ND} X_{B,H}$
7	Hidrólise dos compostos orgânicos			1		-1										$k_H \frac{X_s / X_{B,H}}{K_x + X_s / X_{B,H}} \left[\left(\frac{S_o}{K_{OH} + S_o} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_o} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right] X_{B,H}$
8	Hidrólise do azoto orgânico												1	-1		$\rho_7 (X_{ND} / X_s)$
Conversão			$r_j = \sum v_{ij} \rho_j$													

O modelo de simulação BSM1, combina nitrificação com pré-desnitrificação para remoção de carbono e azoto. O modelo usa um reactor com cinco compartimentos com uma zona anóxica e um sedimentador secundário (Figura 2-15). Para testar o modelo é proposta uma estratégia de controlo com o objectivo de controlar o oxigénio dissolvido no último compartimento do reactor manipulando o coeficiente de transferência de oxigénio, e controlar o nível de nitrato no último compartimento anóxico manipulando o caudal de reciclo interno.

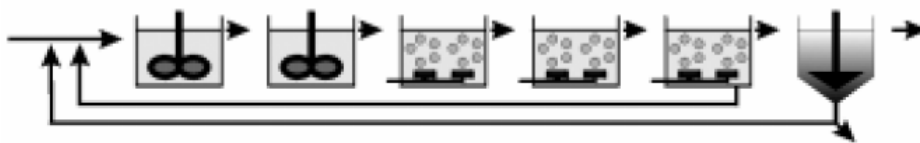


Figura 2-15 Instalação usada no modelo de simulação BSM1 (adaptado de “*Simulation Benchmark Manual*”).

O valor de referência para o oxigénio dissolvido é de 2.0 gm^{-3} , considerando-se que o sensor de oxigénio utilizado no último tanque arejado é ideal. O valor de referência estipulado para o ciclo de controlo do nitrato é de 1.0 gm^{-3} , sendo mantido este valor através da manipulação do caudal interno de reciclo da corrente nitrificada do último reator para o primeiro reator anóxico.

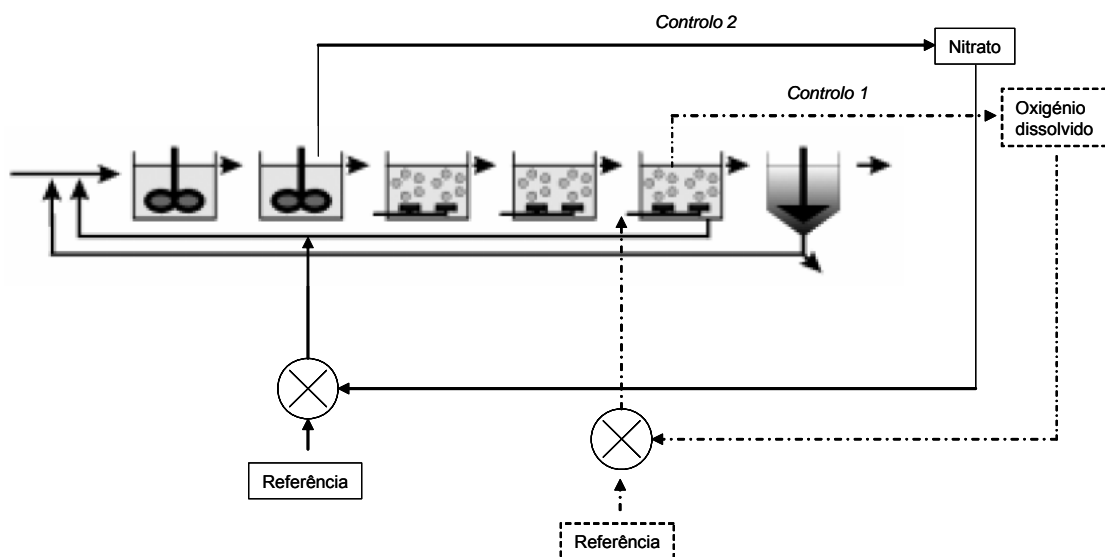


Figura 2-16 Estratégias de controlo no modelo de simulação BSM1 (adaptado de “*Simulation Benchmark Manual*”).

Traoré *et al.*, (2006) propuseram um controlo da idade das lamas no sedimentador secundário do “*Cost Benchmark Simulation*” usando algoritmos de lógica difusa que possibilita o uso de

conhecimento qualitativo, focando o controlo em tempo real da concentração de sólidos suspensos no sedimentador secundário. Neste trabalho o caudal de entrada e o índice volumétrico de lamas foram usados como entradas no algoritmo de controlo, possibilitando estimar o caudal de reciclo e purga de lamas a aplicar. Outros estudos de simulação e controlo baseados no “*Cost Benchmark Simulation*” foram desenvolvidos, recorrendo ao controlo inteligente e estratégias de controlo multicritério baseadas em lógica difusa (Yong *et al* (2006); Cadet *et al* (2006)).

2.5 BIBLIOGRAFIA

Abeling, U. e Seyfried, C.F. 1992. Anaerobic-aerobic treatment of high strength ammonium wastewater - Nitrogen removal via nitrite. *Water Sci. Technol.* 26(5-6): 1007-1015.

Adams Jr., C.E. e Eckenfelder Jr., W.W. (1974). Process design techniques for industrial waste treatment, Environ. Press, Nashville, Austin, USA.

Akunna, J. C. 1995. Denitrification in anaerobic digester: A review of recent studies. *50th Purdue University Industrial Waste Conference*, West Lafayette, USA, Purdue University.

Akunna, J. C., Bizeau, C. and Moletta, R. 1992. Denitrification in anaerobic digesters: possibilities and influence of wastewater COD/N-NO_x ratio. *Environ. Technol.* 13: 825-836.

Akunna, J., Bizeau, C., Moletta, R., Bernet, N. e Heduit, A. 1994. Combined organic carbon and complete nitrogen removal using anaerobic and aerobic upflow filter. *Water Sci. Technol.* 30(12): 297-306.

Akunna, J.C., Bizeau, C. e Moletta, R. 1993. Denitrification in anaerobic digester: Possibilities and influences of wastewater COD/N-NO_x ratio. *Environ. Technol.* 13: 825-836.

Akunna, J.C., Bizeau, C. e Moletta, R. 1993. Nitrate and Nitrite reduction with anaerobic sludge using various carbon sources: Glucose, Glycerol, Acetic acid, Lactic acid and Methanol. *Water Res.* 27(8): 1303-1312.

Alcina, A., Control basat en lògica fuzzy per la neutralització d'aigües residuals: resultants de simulació, 1998.

Alves, C.T., Modelação da cinética biológica e optimização de reactores *SBR* para a nitrificação e desnitrificação de efluentes limitados em carbono, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2005.

Alves, M. M., Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 1998.

Andrews J. (1968). A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *Biotechnol Bioeng* 10: 707-723.

- Anthonisen A. C., Loehr R. C., Prakasam T. B. S., e Srinath E. G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 48(5), 835–852.
- Aström, K.J. e Thomas J. McAvoy (1996) Intelligent control, *J. Proc. Cont.* 2(3), 115-125.
- Baeza J., Gabriel D. e Lafuente J. (1999) An expert System for a pilot WWTP, *Environmental Modelling and Software.* 14, 383-390.
- Baeza Labat, J., Desarrollo e implementación de um sistema supervisor para la gestión y control de EDAR, Tese de Doutorado, Universidade Autônoma de Barcelona, 1999
- Baeza, J., Ferreira, E.C. e Lafuente, J. (2000). Knowledge-based supervision and control of wastewater treatment plants: a real-time implementation. *Water Science & Technology*, 41(12), 129–137.
- Balderston W. L. e Payne W. J. (1976) Inhibition of methanogenesis in salt marsh sediments and whole-cell suspensions of methanogenic bacteria by nitrogen oxides. *Appl. Environ. Microbiol.* 32(2), 264-269.
- Balmelle, B, Nguyen, K.M., Capdeville, B., Cornier, J.C. e Deguin, A. (1992) Study of factors controlling nitrite build-up in biological process for water nitrification, *Wat. Sci. Technol.*, 26(5-6), 1017-1025.
- Barbalho, V. Sistemas baseados em conhecimento e lógica difusa para simulação do processo chuva-vazão, Tese de Doutorado, Universidade do Rio de Janeiro, 2001.
- Barker P.S. e Dold, P.L. (1997). General model for biological nutrient removal activated-sludge system: model presentation. *Water Environment Research*, 69, 969-984.
- Barker, P.S. e Dold, P.L. (1996) Denitrification behaviour in biological excess phosphorus removal activated sludge system. *Water Research*, 30, 769-780.
- Bastin G. e Dochain D. (1990) On-line estimation and adaptive control of bioreactor process measurements and control. Elsevier Science, London, UK.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H. e Vavilin, V.A. (2002) Anaerobic digestion model n°1 (ADM1), IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Process. IWA Publishing, London.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, R.J., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H. e Vavilin, V.A. (2002) Anaerobic digestion model n° 1, STR 13, IWA publishing, London, UK.
- Batstone, Damien J., High rate anaerobic treatment of complex waste water, Tese de Doutorado, University of Queensland, 1999.
- Beaubien A., Hu Y., Bellahcen D. Urbain V. e Chang J. (1995). Monitoring metabolic activity of denitrification processes using gas production measurements. *Wat. Res.* 29(10), 2269-2274.
- Beccari M., Passino R., Ramadori R. e Vismara R. (1993). Rimozione di azoto e fosforo dai liquami. Editorial Ulrico Hoepli. Milán, Italia.

Benmoussa H., Martin G., Richard Y. e Leprince A. (1986). Inhibition of nitrification by heavy metal cations. *Wat. Res.* 20(11), 1333–1339.

Bernet, N., Delgenes, N. e Moletta, R. 1996. Denitrification by anaerobic sludge in piggery wastewater. *Environ. Technol.* 17: 293-300.

Bitton, G. (1994) Wastewater microbiology, Department of Environmental Engineering Sciences, University of Florida, Gainesville, Wiley-Liss, New York, USA.

Bock E., Koops H. P., Harms H. e Ahlers B. (1991). The biochemistry of nitrifying organisms. In: J. M. Shively e L. L. Barton (Eds.), Variations in autotrophic life, 171–200. Academic Press Ltd., London, England.

Bock, E., Koop, H.P. e Harms, H. .1986. Cell biology of nitrifying bacteria. en *Nitrification*. 17-38. Oxford: IRL Press.

Bohinski, R. 1994. Bioquímica. Quinta. Wilmington, EUA.: Addison-Wesley Iberoamericana, S. A.

Bongards, M. (2001) Improving the efficiency of a wastewater treatment plant by fuzzy control and neuronal networks. *Wat.Sci. Technl.* 43(11), 189-196.

Boone, D.R. and Bryant, M.P. (1980) Propionate-degrading bacterium *Syntrophobacter wolinii* sp. Nov., gen. nov., from methanogenic ecosystems. *Appl. Environ. Microbiol.*40:626-632.

Boone, D.R., Whitman, W.B., Rouvier, P. (1993) Diversity and Taxonomy of Methanogens. In: Methanogenesis. Ecology, Physiology, Biochemistry and Genetics. J.G. Ferry. Chapman and Hall. New York, USA: 35-80.

Britz, T.J., Spangenberg, G. e Venter, C.A. (1994) Acidogenic microbial species diversity in anaerobic treating different substrates. *Wat. Sci. Technol.*, 30:12, 55-62.

Cadet C., Béteau J.F., Carlos Hernandez S. (2004) Multicriteria control strategy for cost/quality compromise in wastewater treatment plants. *Control Engineering Practice*, 12, 335-34.

Cadet C., Lucas N., Béteau J.F, Guillet A., Auroseau M., Simonin N. (2003) Modelling of wastewater treatment of a pulp and paper mill for monitoring. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2 (3), 163-174.

Carrasco E.F., Rodríguez J., Puñal A., Roca E. e Lema J.M. (2002) Rule-based diagnosis and supervision of a pilot-scale wastewater treatment plant using fuzzy logic techniques. *Expert Systems with Applications* 22, 11-20.

Carrasco E.F., Rodríguez J., Puñal A., Roca E. e Lema J.M. (2004) Diagnosis of acidification states in an anaerobic wastewater treatment plant using a fuzzy-based expert system. *Control Engineering Practice* 12(1), 59-64

Carrasco, E. F., Rodriguez, J., Puñal, A., Roca, E. e Lema, J., Rule-based diagnosis and supervision of a pilot-scale wastewater treatment plant using fuzzy logic techniques, *Control Engineering Practice*, Pergamon Press, 2002.

- Cervantes, F., Monroy, O. e Gómez, J. 1999. Influence of ammonium on the performance of a denitrifying culture under heterotrophic condition. *App. Biochem. Biotechnol.* 81: 12-21.
- Chan, W. e Koe, L., A knowledge based framework for the diagnosis of sludge bulking in the activated sludge process. *Water Science Technology*, 23, 847-855, 1991.
- Chen, K.-C. e Lin, Y.-F. (1993) The relationship between denitrifying bacteria and methanogenic bacteria in a mixed culture of acclimated sludges. *Water Res.* 27, 1749-1759.
- Cheng, S. e Chen, W. 1994. Organic carbon supplement influencing performance of biological nitrification in a fluidized bed reactor. *Water Sci. Technol.* 30(11): 131-142.
- Copp, J.B. (ed.) (2002). The COST Simulation Benchmark – Description and Simulator Manual. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- de Bok, F.A.M., Stams, A.J.M., Dijkema, C. e Boone, D.R. (2001) Pathway of propionate oxidation by a syntrophic culture of *Smithella propionica* and *Methanospirillum hungatei*. *Appl. Environ. Microbiol.* 67:1800-1804.
- Delwiche C. C. (1881). Denitrification, nitrification and atmospheric nitrous oxide. John Wiley & Sons, N.Y, 1-17.
- Dochain, D. e Perrier, M. (1993) Control design for nonlinear wastewater treatment processes. *Wat. Sci. Technol.* 28 811-129, 283-293.
- Dolfing, J. (1988) Acetogenesis. In: *Biology of Anaerobic Microorganisms*. A.J.B. Zehnder (Eds), John Wiley & Sons, New York, USA : 417-468.
- Drake, H.L. (1994) Acetogenesis. Chapman Hall, New York, USA.
- Du, Y.G., Tyagi, R.D., e Bhamidimarri, R. (1999) Use of fuzzy neural-net model for rule generation of activated sludge process, *Process Biochemistry*. 35, 77-83.
- Encina P. A. G. e Rojas A. B. (1994). Aplicacion de procesos anaerobios a la desnitrificacion. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidade de Valladolid.
- Fernández J. M. G. (1996). Nitrificación e Desnitrificación de águas residuais com concentrações elevadas de Formaldeído e Urea. Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, Espanha.
- Ferraz A. O. E (1994). Monitorização e Controlo Digital do processo de Tratamento Biológico em Reactor Batelada Sequencial, Tese MSc., Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- Ferreira, E., Identificação e controlo adaptativo de processos biotecnológicos, Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, 1995.
- Filipe, C. e Daigger, G. (1998). Development of a revised metabolic model for the growth of phosphorus-accumulating organisms. *Water Environment Research*, 70, 67-79.

Flores J., Arcay, B. e Arias, J. (2000) Na inteligente system for distributed controlo of na anaerobic wastewater treatment process.

Garcia, P.A. e Becerril, A. 1992. Aplicación de procesos anaerobioa a la desnitrificacion. V Seminario de "Depuracion Anaerobia de Aguas Residuales", Valldolid., Departamento de Enxeñeria Quimica, Universidade de Valldolid.

Garrido J.M, Méndez R, Lema JM. (2001) Simultaneous urea hydrolysis, formaldehyde removal and denitrification in a multified upflow filter under anoxic and anaerobic conditions. *Water Res.*,35(3),691–8.

Garrido, J.M., Méndez R. e Lema J.M. (2001) Simultaneous urea hydrolysis, formaldehyde removal and denitrification in a multified upflow filter under anoxic and anaerobic conditions, *Wat. Res.*, 35(3), 691-698.

Genovesi, A., Harmand, J. e Steyer, J.P. (1999) A fuzzy based diagnosis system for the on-line supervision of anaerobic digester pilot-plant, *Biochemical Engineering Journal*. 3, 171-183.

Gerber A., Moster E. S., Winter C. T., de Villiers R. H. (1987). Interactions between phosphate, nitrate and organic substrate in biological nutrient removal processes. *Wat Sci. Technol.*, 19, 183-194.

Glass, Ch., Silverstein, J. e Oh, J. 1997. Inhibition of denitrification activated sludge by nitrite. *Water Environ. Res.* 69(6): 1086-1093.

Goodwin, G.C. (1987) Identification: experimental design. *System & Control Encyclopedia. Theory, Technology, Applications*, (M.G. Singh, Ed.), Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 2257-2264.

Grady L. C. P. e Lim H. C. (1980). *Biological wastewater treatment: theory and application*, Marcel Dekker Inc., 270 Madison Avenue, New York, USA.

Grady, C.P.L.Jr. e Lim, H.C. (1980) *Biological Waste Treatment*. Marcel Dekker Inc., New York, USA.

Grant W. D. e Long P. E. (1989). *Microbiología Ambiental (2nd Ed.)*, Grant and Editorial acribia, AS, 131-149.

Grant W. D. e Long P. E. (1989). *Microbiología Ambiental (2nd Ed.)*, Grant and Editorial acribia, AS, 131-149.

Gujer W., Henze M., Mino T., e van Loosdrecht M. C. M. (1999). Activated sludge model n°3. *Water Science and Technology* 39(1), 183-193.

Gujer, W. e Zehnder, A.J.B. (1983) Conversion processes in anaerobic digestion, *Wat. Sci. Technol.*, 15, 127-167

Gupta, S.K. e Sharma, R. (1996) Biological oxidation of high strength nitrogenous wastewater, *Wat. Res.*, 30(3), 593-600.

Hanaki K. e Polprasert C. (1989) Contribution of methanogenesis to denitrification with an up-flow filter. *J. Water Pollut. Control Fed.* 61(9), 1604-1611.

Hanaki K., Wantawim C. e Ohgaki S. (1990) Effects of the activity of heterotrophs on nitrification in a suspended growth reactor. *Water Res.* 24(3), 289-296.

Harmsen, H. J. M., van Kuijk, B.L.M., Plugge, C.M., Akkermans, A. D. L, de Vos, W. M. e Stams, A. J. M. (1998) *Syntrophobacter fumaroxidans* sp. nov., a syntrophic propionate-degrading sulfate-reducing bacterium. *Int. J. Syst. Bact.* 48:1383-1387.

Harris, C., Moore, C. e Brown, M., *Intelligent Control – Aspects of Fuzzy Logic and Neural Nets*, World Scientific Publishing, Singapore, 1993.

Hawkes F.R., Guwy A.J., Hawkes D.L. e Rozzi A.G. (1994) On-line monitoring of anaerobic digestion: application of a device for continuous measurement of bicarbonate alkalinity. *Wat. Sci. Technol.* 30(12), 1-10.

Henderson, J.P., Beseler, D., Atwater, J. e Mavinic, S. 1997. Treatment of methanogenic landfill leachate to remove ammonia using a rotating biological contactor (RBC) and a sequencing batch reactor (SBR). *Environ. Technol.* 18: 687-698.

Hendriksen, H e Ahring, B. 1996. Combined removal of nitrates and carbon in granular sludge: Substrate competition and activities. *Antonie van Leeuwenhoek.* 69: 33-39.

Henze M. (1995). Basic biological processes. In: M. Henze, P. Harremoës, J. C. Jansen e E. Arvin (Authors), U. Förstner, R. J. Murphy e W. H. Rulkens (Series Editors), *Wastewater treatment: biological and chemical processes*, 75-79. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M. C., Marais G. v. R., e van Loosdrecht M. C. M. (1999). Activated sludge model n° 2D, ASM2d. *Water Science and Technology* 39(1), 165-182.

Henze, M. e Harremoës, P. (1983) Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors – a literature review, *Wat. Sci. Technol.*, 15, 1-101.

Henze, Mogens, Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C. e Marais, G. v. R. (1987). IAWPRC Scientific and Technical Reports No.1: Activated sludge model No.1 IAWPRC, London,

Hitzmann, B., Lübbert, A. e Schügerl, K., An expert system approach for the control of a Bioprocess: Knowledge representation and processing. *Biotechnology and Bioengineering*, 39, 33-43, 1992.

Holubar P., Zani I., Hager M., Fröschl., Radak Z., Braun R., (2002) Advanced controlling of anaerobic digestion by means of hierarchical neural networks. *Water Research* 36, 2582-2588.

Huong, V. L., Votruba, J., Stuchl, I. Bioengineering analysis of incomplete data from large-scale anaerobic bioreactor for waste water treatment by fuzzy expert system, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 59 (3) 595-601 1994.

Jang, J. e Gulley, N. Fuzzy Logic Tool Box, The Math Works Inc., 24 Prime Park Way, Natick, Mass. 01760-1500, 1995.

Jenicek P., Zabranska J. e Dohanyos M. (2002) , Adaptation of the methanogenic granules to denitrification in anaerobic-anoxic USSB reactor, *Wat. Sci. Tech.* 45 (10), 335-340.

Jeppsson, U., Rosen, C., Alex, J., Copp, J., Gernaey, K.V., Pons, M.-N. and Vanrolleghem, P.A. (2006). Towards a benchmark simulation model for plant-wide control strategy performance evaluation of WWTPs. *Wat. Sci. Tech.*, 53(1), 287–295.

Jeris, J. and McCarty, P.L. (1965) The biochemistry of methane fermentation using C14 tracers. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 37:143-148.

Jetten M. S. M., Logemann S., Muyzer G., Robertson L. A., de Vries S., van Loosdrecht M. C. M. e Kuenen J. G. (1997). Novel principles in the microbial conversion of nitrogen compounds. *Antonie van Leeuwehoek* 71, 75–93.

Katinka (1994) The role of homoacetogenic bacteria in anaerobic digestion. International Report, University College Galway, Ireland.

Konstantinov, K. e Yoshida, T., Real-Time Qualitative of the Temporal Shapes of (Bio)process Variables, *AIChE Journal* 38 (11), 1703-1715, 1992.

Knowles R. (1982). Denitrification. *Microbiological Reviews* 46(1), 43-70.

Konstantinov, K., Aarts, R. e Yoshida, T., Expert systems in bioprocess control: Requisite feature. *Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology*, 48, 169-191, 1993.

Korner H., Zumft W. G. (1989). Expression of denitrification enzymes in response to the dissolved oxygen level and respiratory substrate in continuous culture of *Pseudomonas stutzeri*. *Appl. Envir. Microbiol.* 55, 1670-1676.

Krul J. M., Veenigen R. (1977). The synthesis of the dissimilatory nitrate reductase under aerobic conditions in a number of denitrifying bacteria, isolated from activated sludge and drinking water. *Wat. Res.*10, 337-341.

Kuba, T., Murnleitner, E., van Loosdrecht, M.C.M. e Heijnen, J.J. (1996a). A metabolic model for biological phosphorus removal by denitrifying organisms, *Biotechnology and Bioengineering*, 52(6), 685-695.

Kuruda M., Shima h. e Sakakibara Y. (1988). A study on simultaneous treatment of organic matter and nitrate with a biofilm consisting of methane fermentative bacteria and denitrifying bacteria. *Proc. Of Environ. Sani. Eng. Research*, 24, 231.

Ladiges, G. e Kayser, R. On line and off-line Expert Systems for the operation of wastewater treatment plants, *Water Science Technology*, 28 (11), 315-323, 1993.

Lapointe J., Marcos B., Veillette M. e Laflame G. (1989) Bioexpert: na expert sistem for wastewater treatment process diagnosis. *Computers Chem. Engng.* 13(6), 619-630.

Lawrence, A.A. (1971) Application of process kinetics to design of anaerobic processes. *Adv. Chem. Ser.* 105:163-189.

Lee, C. Fuzzy logic in control systems: fuzzy logic controller, *IEEE Transactions on systems, Man and Cybernetics*, 20, (2), 419-435, 1990

Lee, N. e Welander, T. 1996. The effect of different carbon sources on respiratory denitrification in biological wastewater treatment. *J. Ferm. Bioeng.* 82(3): 277-285.

Lema J.M. e Méndez R. (1997) Tratamientos biológicos anaeróbios. In: J.L. Bueno, A. Gutierrez Lavin, J.M. Diaz (Eds.). *Contaminación e ingeniería ambiental*, 3:505-538. FICYT. Oviedo, Spain.

Lema J.M., Méndez R. e Soto M. (1992) Bases cinéticas y microbiológicas en el diseño de digestores anaeróbios. *Ingeniería Química*, 24(274):191-201.

Lema, J., Méndez, R., Iza, J., Garcia, P. e Fernández-Polanco, F. Chemical reactor engineering concepts in design and operation of anaerobic treatment processes, *Water Science. Technology*, 24 (8) , 79-86, 1991.

Lens, P.N., O'Flaherty, V., Dijkema, C., Colleran, E. e Stams, A.J.M. (1996) Propionate degradation by mesophilic anaerobic sludge: degradation pathways and effects of other volatile fatty acids. *J. Ferm. Bioeng.*, 82:4, 387-391.

Lettinga, G. (1995) Anaerobic digestion and wastewater treatment. *Antoine van Leeuwenhoek*, 67, 3-28.

Lettinga, G. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems, *Antoine Van Leeuwenhoek*, 67, (1), 3-28, 1995.

Lettinga, G., van Velsen, A.F., Hobma, S.W., de Zeeuw, W. e Klapwijk, a. (1980) Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotech. Bioeng.* 22: 699-734.

Mackie, R.I. e Bryant, M.P. (1981) Metabolic activity of fatty acid oxidising bacteria and the contribution of acetate, propionate, butyrate and CO to methanogenesis in cattle waste at 40 and 60°C. *Appl. Environ. Microbiol.* 41:1363-1373

Mah, R.A. e Sussman, C. (1968) Microbiology of anaerobic sludge fermentation. 1. Enumeration of the non-methanogenic anaerobic bacteria. *Applied Microbiol.*, 16, 358.

Manga, J., Ferrer, J., Garcia-Usach, F. e Seco, A. (2001). A modification to the activated sludge model N°2 based on the competition between phosphorus-accumulating-organisms. *Water Science and Technology*, 43(11), 161-172.

Manga, J., Ferrer, J., Garcia-Usach, F. e Seco, A. (2003) Design of nutrient removal activated sludge systems. *Water Science and Technology*, 47(11), 115-122.

Maurer, M. e Gujer, W. (1998). Dynamic modelling of enhanced biological phosphorus and nitrogen removal in activated sludge systems. *Water Science and Technology*, 38(1), 203-210.

Maurer, M., Gujer, W., Hany, R. e Bachmann, S. (1997). Intracellular carbon flow in phosphorus accumulating organisms from activated sludge system. *Water Research*, 31, 161-172.

Mauret, M., Paul, E., Puech-Costes, E., Murette, M.T. e Baptiste, P. (1996) Application of experimental research methodology of the study of nitrification in mixed culture, *Wat. Sci. Technol.*, 34(1-2), 245-252.

Metcalf e Eddy. *Wastewater Engineering, treatment, disposal and reuse*, McGraw-Hill, 1995.

Meyer, U. e Pöpel, H., Fuzzy-control for improved nitrogen removal and energy saving in WWT-plants with pré-denitrification, *Wat. Sci. Tech.* 47 (11), 69-76, 2003.

Miranda, V., Fundamentos de controlo difuso, Textos de apoio à disciplina de Controlo Difuso e Redes Neurais, do 5º ano da Licenciatura em Engenharia Electrotécnica e de Computadores da FEUP, não publicado, 1998.

Mosey, F.E. (1983) Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose, *Wat. Sci. Technol.*, 15, 209-232.

Mulder A., van de Graaf A. A., Robertson L. A. e Kuenen J. G. (1995). Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.* 16, 177–184.

Murleitner E., Becker T.M. e Delgado A. (2002) State detection and control of overloads in the anaerobic wastewater treatment using fuzzy logic. *Water Research* 36, 201-211.

Muxi, L. 1994. Aspectos microbiológicos de los procesos de nitrificación-desnitrificación. *III taller y seminario latinoamericano: Tratamiento anaerobio de aguas residuales*, Montevideo, Uruguay.

Nyns E.J. (1986) Biomethanation process. H.J: Rehm, G. Reed (Eds.) *Biotechnology: Microbial degradations*. VCH editions, Germany, 8(5) 20-265.

Ogunaike, B.A., e Ray, W.H. (1994). *Process dynamics, modelling and control*, Oxford University Press, New York, USA.

Oh, J. e Silverstein, J. 1999. Oxygen inhibition of activated sludge denitrification. *Water Res.* 33(8): 1925-1937.

Okabe, S., Oozawa, Y., Hirata, K. e Watanabe, Y. (1996) Relationship between population dynamics of nitrifiers in biofilm and reactor performance at various C:N ratios, *Wat. Res.*, 30(7), 1563-1572.

Oliveira, V., Identificação e Modelação difusa de sistemas dinâmicos, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores, Instituto Superior Técnico, UST, 1992.

Olsson G. e Newell B. (1999) *Wastewater treatment systems: modelling, diagnostic and control*. IWA publishing. London, U.K.

Olsson, G., Aspegren, H. e Nielsen, M., *Operation and Control of Wastewater Treatment – A Scandinavian Perspective over 20 years*. *Water Science Technology*, 37 (12) 1-13, 1998.

Ozgun, N. e Stenstrom, M., Development of a Knowledge-Based Expert System for Process Control of Nitrification in the Activated Sludge Process. *Journal of Environmental Edition, Civil Engineering Series*, 1994.

Palma, Cintia C., Aplicação de sistemas periciais para supervisão e controlo de processos combinados de tratamento de efluentes, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2005.

Parking, G.F e Owen, W.F. (1986) Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges, *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, 112:5, 867-919.

Pereira, M.A., Anaerobic Biodegradation of Long Chain Fatty Acids, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2003.

Polit M., Estaben M. e Labat P. (2002) A fuzzy model for an anaerobic digester, comparison with experimental results. *Artificial Intelligence* 15, 385-390.

Pontius F. W. (1992). Nitrate and cancer: is there a link? *J. Amer. Water Works Assoc.* 9,12- 14.

Prosser J. I. (1989). Autotrophic nitrification in bacteria. *Adv. Microb. Physiol.* 30, 125–181.

Puñal A., Roca E. e Lema J.M. (2002) An expert system for monitoring and diagnosis of anaerobic wastewater treatment plants. *Water Research* 36, 2656-2666.

Puñal A., Rodrigues J., Carrasco E.F., Roca E. e Lema J.M. (2002) Expert system for the on-line diagnosis of anaerobic wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Technol.* 45(10), 195-200.

Punal, A., Palazzotto, J., Bouvier, T. e Steyer, J. Automatic control of VFA in anaerobic digestion using a fuzzy logic based approach, Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, Institut National de la Recherche Agronomique LBE-INRA, France, 2004.

Puñal, A.F., (1999) Estratégias de posta em marcha, operação e control de digestores anaeróbios, Tese de Doutoramento, Universidade de Santiago de Compostela, Espanha.

Quevedo, M., Guynot, E. e Muxi, L. 1996. Denitrifying potential of methanogenic sludge. *Biotechnol. Lett.* 18(12): 1363-1368.

Robertson L. A., Kuenen J. G. (1992). Nitrogen removal from waste water. *Microb. Control. Pollut.* 48, 228-267.

Robertson, L.A. e Kuenen, J.G. .1992. Nitrogen removal from waste water. *Microbial control of pollution.* 227-267. Cambridge: Cambridge University press.

Rosen, C. and Jeppsson, U. (2006). Description of the ADM1 for benchmark simulations. Technical Report, Department of Industrial Electrical Engineering and Automation (IEA), Lund University, Lund, Sweden.

Rosen, C. e Yuan, Z., Supervisory control of wastewater treatment plants by combining principal component analysis and fuzzy c-means clustering, *Water Science Technology*, 43 (7), 147-156, 2001.

Rozzi A. (1986) Parámetros de operación y control de los procesos anaeróbios. D.A.A.R. 3^{er} Seminário. June. Valladolid, Spain.

Rozzi, A. (1991) Alkalinity considerations with respect to anaerobic digesters. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. 56(4a), 1499-1514. Gent, Belgium.

Ruiz, Gonzalo F., Monitorización y control avanzado de reactores anaerobios, Tese de Doutoramento, Universidade de Santiago de Compostela, 2005.

Sadiq, R., Muhammad, A., Al-Zahrani, Sheikh, A. e Husain, T. Performance evaluation of slow sand filters using fuzzy rule-based modelling, *Environmental Modelling e Software* 19, 507-515, 2003.

Sakharova, Z.V. and Rabotnova, I.L. (1976) Effects of pH on physiological and biochemical properties of chemostatic culture of *Bacillus megaterium*. *Mikrobiologiya* (Engl Transl), 46:15-21.

Sánchez, M., Cortés, U., Lafuente, J., Roda, R. e Poch, M., DAI-DEPUR: An integrated and distributed architecture for wastewater treatment plants supervision, *Artif Intell Eng.*, 10 (3), 275-285, 1996.

Sánchez, M., Mosquera-Corral, A., Méndez, R. e Lema, J.M. 1998. Effect of ammonia on the performance of denitrifying reactors. New advances in biological nitrogen and phosphorus removal for municipal or industrial wastewater, Narbonne - France, INRA.

Schramm A., de Beer D., Wagner M. e Amann R. (1998). Identification and activities in situ of *Nitrosospira* and *Nitrobacter spp.* as dominant populations in a nitrifying fluidized bed reactor. *Appl. Environ. Microbiol.* 64 (9), 3480–3485.

Sharma B. e Ahlert R. (1977). Nitrification and nitrogen removal. *Wat. Res.* 11, 897–925.

Soriano, C.G., Garel, C.e Audic, J.M. (1997) Pilot plant Studies of the nitrogen removal performance of activated sludge processes for desing purposes, Proceedings of Second International Conference on Microorganism Activated Sludge and Biofilm Processes, 715-718, Berkeley, California, USA.

Speece, R.E e McCarty, P.L. (1964) Nutrient requirements and biological solids accumulation in anaerobic digestion. *Adv. Wat. Pollut. Res.*, 2, 305-322.

Stams, A.J.M. e Plugges, C.M. (1994) Occurrence and function of the acetyl-CoA cleavage pathway in a syntrophic propionate oxidizing bacterium. In *Acetogenesis*. H.L. Drake. Chapman Hall, New York, USA: 557-630.

Strous M., Kuenen J. G. e Jetten M. S. M. (1999 a). Key physiological parameters of anaerobic ammonium oxidation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 65, 3248–3250.

Sugeno, M., Yasukawa, T., A fuzzy-logic-based approach to qualitative modelling. *IEEE Transactions on Fuzzy Systems* 1 (1), 7-31, 1993.

Surmacz-Gorska, J., Gernaey, K., Demunynck, C., Vanrolleghem, P. e Verstraete, W. (1996) Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) measurements, *Wat. Res.*, 30, 5, 1228-1236.

Takcs, I., Patry G.C., e Nolasco D. (1991) A dynamic model of the clarification thickening process *Water Research.*, 25, 1263-1271.

Tholozan, J.L., Samain, E., Grivet, J.P., Moletta, R., Dubourguier, H.C. e Albagnac, G. (1988) Reductive carboxylation of propionate to butirate in methanogenic ecosystems. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 441-445.

Tiedje J. M. (1988). Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium, in: *Biology of Anaerobic Microorganisms*, ed. ^a J. B. Zehnder. A Wiley-Interscience publication, Jonh Wiley & Sons., 179-244.

Tijhuis, L., van Loosdrecht, M. e Heijnen, J. 1992. Nitrification with biofilm on small suspended particles in airlift reactors. *Water Sci. Technol.* 26(9-11): 2207-2211.

Tomiello, M., Perrin, E., Roubens, M. e Crine, M. Fuzzy control of an activated sludge process, in 2th European Congress of Chemical Engineering, Montpellier, 1999.

Tsoukalas, L. H. e Uhrig R., *Fuzzy and neural approaches in engineering*, New York, Jonh Wiley e Sons, Inc., 1997.

van den Berg, L. (1977) Effect of temperature on growth and activity of methanogenic culture utilizing acetate. *Can. J. Microbiol.* 23, 898-902.

Van der Hoek (1988) Granulation of denitrifying sludge. In *Granular anaerobic sludge: Microbiology and technology*. Eds. Lettinga G., Zehnder A.J.B., Grotenhuis J.T.C. Hullshof Pol L.W., Pudoc, Wageningen, 211-230.

Van Veldhuizen H.M. van Loosdrecht M.C.M. e Heijnen J.J. (1999) Modeling biological phosphorus and nitrogen removal in a full scale activated sludge process. *Water Research*, 33, 3459-3468.

von Schulthess, R., Wild, D. e Gujer, W. 1994. Nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge at low oxygen concentration. *Wat. Sci. Tech.* 30(6): 123-132.

Wallrabenstein, C., Hauschild, E. e Schink, B. (1995) *Syntrophobacter pfennigii* sp. nov., a new syntrophically propionate-oxidizing anaerobe growing in pure culture with propionate and sulfate. *Arch. Microbiol.* 164:346-352.

Watson, S.W., Bock, E., Harms, H., Koops, H.P. e Hooper, A.B. .1989. Nitrifying Bacteria. Seccion 20: Aerobic chemolitotrophic bacteria and associated organism. *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. 8: 1807-1834.

Weiland P. e Rozzi A. (1991) The start-up, operation and monitoring of high-rate anaerobic treatment systems: Discusser's report. *Wat. Sci. Technol.* 24(8), 257-277.

Wentzel M. C., Ekama G. A., e Marais G. v. R. (1992). Processes and modelling of nitrification denitrification biological excess phosphorus removal systems-a review. *Water Science and Technology* 25(6), 59-82.

Wiesmann U. (1994). Biological nitrogen removal from wastewater. In: *Advances in Biochemical Engineering, Biotechnology*. A. Fietcher (Ed.), 51, 113–154. Springer- Verlag, Berlin.

Yang, L. e Alleman, J.E. (1992) Investigation of batch wise nitrite buil-up by an enriched nitrification culture, *Wat. Sci. Technol.*, 26 (5-6), 997-1005.

Yong M., Yong-zhen P., Xiao-lian W., Shu-ying W. (2006) Intelligent control aration and external carbon addition for improving nitrogen removal. *Enviromental Modelling and Software*, 21, 821-828.

Zadeh, A. Fuzzy Sets. *Information and control* 8, 338-353, 1965.

Zeikus, J. G. (1980) Microbial populations in digesters. In: *Anaerobic Digestion*. D.A. Stafford, B.I. Wheatley and D.E. Hughes (eds.), Applied Science Publishers, London, 61-89.

CAPÍTULO 3

SISTEMA DE MONITORIZAÇÃO E MÉTODOS



SUMÁRIO

Neste capítulo é descrita em pormenor a instalação laboratorial utilizada durante este trabalho de investigação bem como as técnicas de análise adoptadas e equipamentos inerentes a todo o processo de monitorização e controlo dos processos integrados de tratamento utilizados.

3.1 INSTALAÇÃO LABORATORIAL E MODO DE OPERAÇÃO **3.2** MÉTODOS ANALÍTICOS **3.3** CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA **3.4** EQUIPAMENTOS E COMUNICAÇÃO **3.5** SOFTWARE DESENVOLVIDO PARA MONITORIZAÇÃO E CONTROLO **3.6** BIBLIOGRAFIA

3. SISTEMA DE MONITORIZAÇÃO E MÉTODOS

3.1 INSTALAÇÃO LABORATORIAL E MODO DE OPERAÇÃO

3.1.1 ESQUEMA DA INSTALAÇÃO

Para realizar as experiências inerentes ao presente trabalho de investigação foi concebida uma instalação à escala laboratorial para tratamento de um efluente sintético representativo de um efluente real processado em ETAR (Figura 3-1). Todos os equipamentos estão instalados sobre uma plataforma de aço que permite manter todo o conjunto de forma compacta.

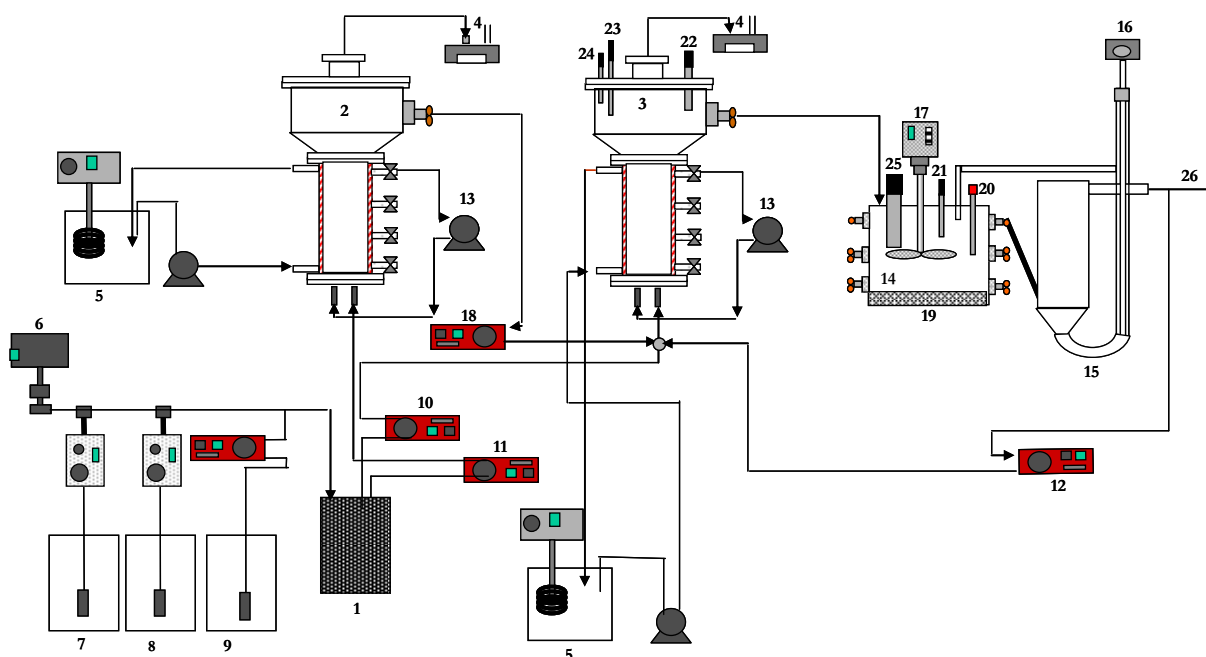


Figura 3-1 Representação esquemática da instalação laboratorial (1) tanque de equalização; (2) reactor anaeróbico; (3) reactor anóxico; (4) medidores de caudal de biogás; (5) banho termostatizado a 37°C; (6) válvula regulação caudal de água da rede pública; (7) fonte de azoto; (8) fonte de carbono; (9) fonte de macro e micro nutrientes; (10) bomba de by-pass; (11) bomba de alimentação; (12) bomba de reciclo externo; (13) bomba de reciclo externo; (14) tanque arejado; (15) sedimentador; (16) bomba de ar; (17) agitador; (18) bomba de alimentação anaeróbia/anóxico; (19) sistema de arejamento; (20) sensor oxigênio dissolvido; (21) sensor de pH; (22) sensor de potencial redox; (23) sensor de pH; (24) sensor de temperatura Pt-100; (25) sensor de sólidos; (26) saída da instalação.



Figura 3-2 – Fotografia geral da instalação.

A instalação está concebida de forma a possibilitar diferentes configurações na sequência do tratamento e nos volumes dos reactores.

O tratamento biológico do efluente é efectuado em três etapas principais: o processo anaeróbio onde a matéria orgânica é degradada e transformada em biogás, o processo de desnitrificação para remoção de azoto, usando o carbono remanescente do processo anaeróbio e o processo de nitrificação. Estes processos ocorrerem respectivamente no reactor anaeróbio, no reactor anóxico e no reactor arejado. Os reactores anaeróbio e anóxico são do tipo UASB (Uflow Anaerobic Sludge Blanket) e encontram-se ilustrados na figura 3.3.

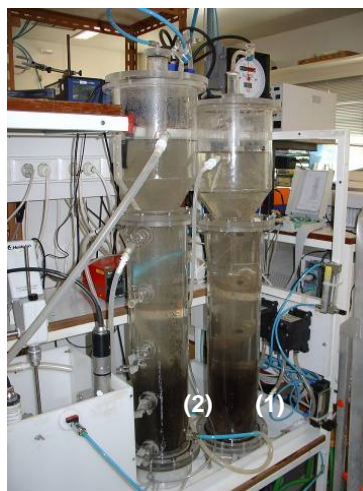


Figura 3-3 Reactor anaeróbio (1) e reactor anóxico (2)

Os reactores tipo UASB são iguais, tendo um volume útil de 8.5 L (figura 3-4) e possuem quatro pontos de amostragem distribuídos a diferentes alturas.

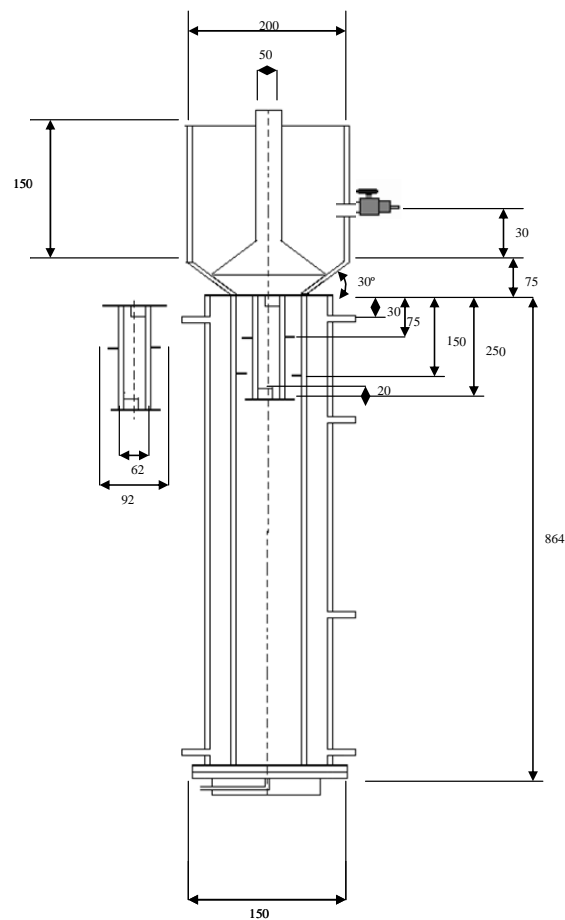


Figura 3-4 Esquema do reactor tipo UASB e das suas dimensões principais (em mm).

O tratamento de nitrificação ocorre num reactor de lamas activadas com arejamento e agitação (figura 3-5). Os três reactores e o sedimentador estão dispostos em série, sendo o primeiro o reactor anaeróbio, responsável pela remoção de grande parte do carbono presente no efluente a tratar. No reactor anaeróbio, grande parte da CQO da alimentação é removida, havendo formação de biogás rico em metano. A CQO não removida neste reactor é posteriormente removida pelo reactor anóxico para proceder ao processo de desnitrificação, funcionando como dador de electrões. Estando previsto um desvio da alimentação para este processo quando o carbono proveniente do reactor anaeróbio não for suficiente para a desnitrificação. No reactor anóxico ocorre a desnitrificação, sendo que o carbono que não é utilizado para a desnitrificação é convertido em metano. No reactor arejado ocorre a nitrificação do azoto amoniacal, com formação de nitritos e nitratos, sendo uma grande parte da corrente de saída recirculada para o reactor anóxico para sofrer novamente desnitrificação.

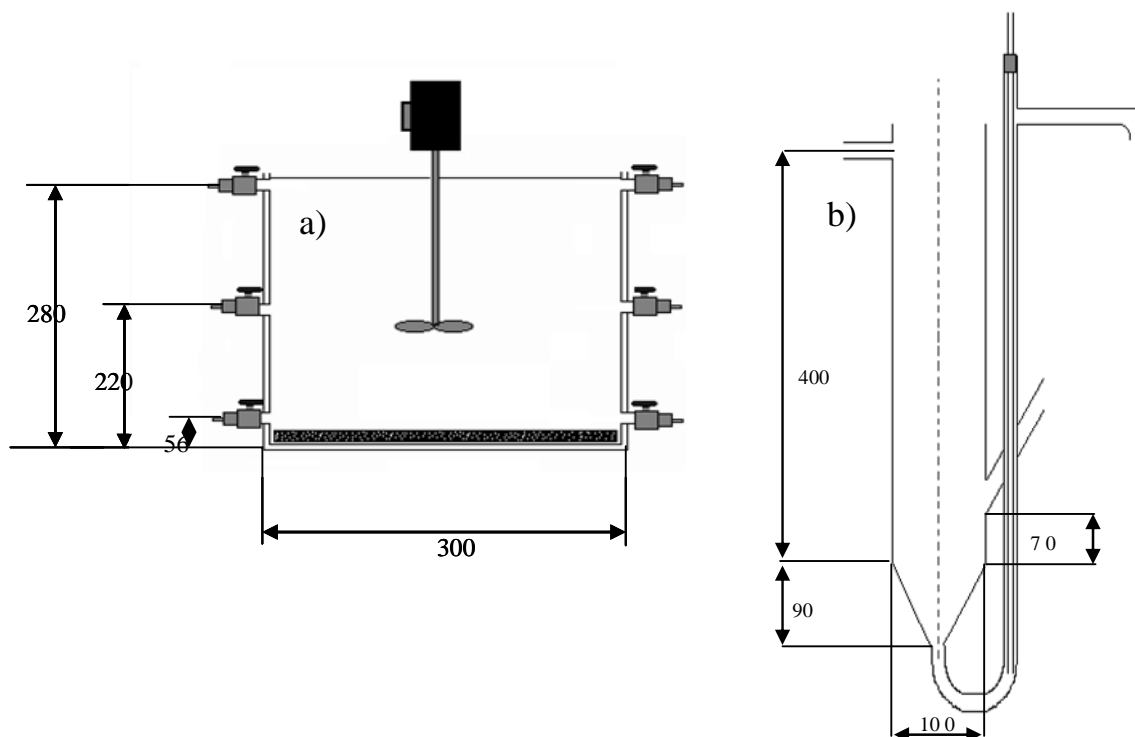


Figura 3-5 Esquema do reactor de lamas activadas arejado (a) com agitação e do sedimentador (b). As dimensões estão indicadas em mm.

3.1.2 COMPOSIÇÃO DA ALIMENTAÇÃO

A água residual utilizada corresponde a um efluente sintético composto por uma fonte de carbono (ácido acético), uma fonte de azoto inorgânico (azoto amoniacal) e uma fonte de macro e micro nutrientes e alcalinidade (Bicarbonato de sódio). Os macronutrientes e micronutrientes são adicionados com o objectivo de melhorar o crescimento microbiano, e bicarbonato de sódio como solução tampão na aferição do pH e alcalinidade da alimentação e reactores.

Macronutrientes: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$: 30 g/l; KH_2PO_4 : 28.3 g/l; KCl: 45 g/l. 0.6 ml desta solução foi adicionada por grama de CQO alimentada.

Micronutrientes: $FeCl_2 \cdot 6H_2O$: 2 g/l; H_3BO_3 : 0.05 g/l; $ZnCl_2$: 0.05 g/l; $CuCl_2 \cdot 2H_2O$: 0.038 g/l; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$: 0.5 g/l; $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$: 0.05 g/l; $AlCl_3 \cdot 6H_2O$: 0.09 g/l; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$: 2 g/l; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$: 0.092 g/l; $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$: 0.164 g/l; EDTA: 1 g/l; Resazurina: 0.2 g/l; HCl 37%: 1 ml/l. A composição desta solução é baseada no trabalho de Zehnder *et al.* (1980) e foi adicionada numa relação de 1 ml por litro. Foi adicionada uma alcalinidade de 5 g $NaHCO_3$ /l.

É utilizado unicamente acetato como única fonte de carbono para tornar mais fácil a compreensão do processo e diminuir a complexidade ao nível do controlo. A temperatura dos reactores é mantida a 37°C, recorrendo a camisas de aquecimento, onde circula a água proveniente de um tanque termostatizado.



Figura 3-6 a) Alimentação da instalação; b) Banho termostatzado; c) Bombas de alimentação da instalação.

À entrada da instalação, o efluente sintético é alimentado para um tanque de equalização com duas correntes de saída. Para o efeito são usadas duas bombas (figura 3-6): uma de alimentação normal e outra que permite o desvio da alimentação de entrada do reactor anóxico. O sistema supervisor entra em funcionamento sempre que a CQO à saída do reactor anaeróbio não seja suficiente para desnitrificar a corrente que é recirculada do reactor arejado, actuando no caudal de desvio e no caudal de reciclo.

Os nutrientes e fontes de carbono e azoto são diluídos em linha com água da rede pública de abastecimento. Para o efeito foi usada uma válvula reguladora, descrita no ponto 3.3 Instrumentação.

3.1.3 INÓCULO

Os reactores anaeróbio e anóxico foram inoculados com biomassa anaeróbia granular, proveniente de um reactor tipo UASB para tratar um efluente da indústria cervejeira da UNICER. A biomassa antes de ser inoculada nos reactores foi lavada com uma solução tampão anaeróbia para remover eventuais restos de substrato e armazenada em condições anaeróbias a 4°C.

Cada reactor foi inoculado com 1.5 litros de biomassa granular (20 g SSV/L).

O inóculo do tanque arejado, era proveniente do tanque de lamas activadas da Estação de Tratamento de Águas Residuais de Frossos (Braga).

3.1.4 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Um caudal de 32 L/dia foi alimentado à instalação, com uma concentração em acetato de 2500 mg CQO/l. A concentração de azoto amoniacal aplicada foi variável, desde 20 mgN - NH₄⁺ / L a 100 mgN - NH₄⁺ / L aplicadas em diferentes etapas do trabalho.

3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

Para monitorização da instalação laboratorial foram efectuadas diferentes análises de rotina “off-line” sendo alguns parâmetros medidos em linha. Nas medições “off-line” incluem-se CQO, SSV, análise de nitritos, nitratos e azoto amoniacal, composição do biogás. As determinações eram periódicas, 2 a 3 vezes por semana sendo feitas em duplicado.

Os parâmetros medidos em linha foram os caudais de biogás, pH, potencial redox, temperatura do reaktor anaeróbio e oxigénio dissolvido.

3.2.1 MÉTODOS “OFF-LINE”

3.2.1.1 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO (CQO)

A CQO e os SSV foram determinados de acordo com o Standard Methods (APHA *et al.*, 1989). As amostras, para análise da CQO, foram centrifugadas durante 5 minutos a 15000 rpm e posteriormente filtradas em filtros de 0.45 µm. Este método de determinação da CQO baseia-se na oxidação da matéria orgânica presente na amostra com uma quantidade definida e em excesso de dicromato de potássio, em meio ácido. Após digestão durante 2 horas a 150°C e arrefecimento, o excesso de dicromato de potássio é titulado com sulfato de ferro e amónio, utilizando um indicador de ferroína para detectar o ponto de viragem (indicado pela passagem de uma cor amarela-esverdeada para laranja acastanhada). A concentração de matéria orgânica, expressa em mg O₂/L é calculada através da equação 3-1.

$$CQO(mgO_{2/L}) = \frac{(V_{t-branco} - V_{t-amostra}) \times 8000 \times M}{V_a} \quad \text{Eq. 3-1}$$

Em que:

$V_{t-branco}$ é o volume de titulante gasto na titulação do branco

$V_{t-amostra}$ é o volume de titulante gasto na titulação da amostra

M é a molaridade da solução titulante de Sulfato de Ferro e Amónio

V_a é o volume de amostra

3.2.1.2 AGV's

Em algumas determinações foi medida a concentração de ácido acético na amostra por HPLC – *High Performance Liquid Chromatography (Jasco – Japão)*, cuja concentração foi depois convertida em CQO através da relação 1.067 g CQO/g acetato. As condições de análise foram as seguintes:

Coluna: Chrompack (300x6.5 mm)

Fase móvel (eluente): H₂SO₄ 0.01 N filtrado por membrana de porosidade 0.45 µm e desgaseificado num banho de ultra sons (Sonic SC 52) durante 5 minutos

Caudal de eluente: 0.7 ml/min

Temperatura de operação: 60°C

Detector: espectrofotométrico a $\lambda = 210$ nm.

As amostras foram centrifugadas durante 5 min a 15000 rpm e filtradas num filtro de 0.2 µm, sendo posteriormente analisadas.

No **Anexo A**, é apresentada uma curva de calibração do acetato, determinada em HPLC.

3.2.1.3 SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS (SSV)

Os sólidos suspensos voláteis, após filtradas as amostras em filtros de vidro, foram avaliados pela diferença de peso entre a amostra + filtro seco a 103°C-105°C e calcinada a 550°C (Standard Methods, 1989).

3.2.1.4 NITRATOS, NITRITOS E AZOTO AMONIACAL

Durante a operação da instalação laboratorial, o doseamento dos iões de azoto foi efectuado por métodos espectrofotométricos e por um sistema de análise por injeção sequencial SIA (Sequential Injection Analysis). As análises dos iões nitrato, nitrito e azoto amoniacal por métodos espectrofotométricos foram determinadas por espectrofotometria de ultravioleta, método de Griess-Hosvay e método de Nessler directo, respectivamente. As amostras para determinação de compostos de azoto foram previamente filtradas em membranas de porosidade 0.22 µm e analisadas de seguida.

A análise do ião amónio efectuou-se por espectrofotometria, a um comprimento de onda de 425 nm, após reacção da amostra com reagente de Nessler, como descrito na secção 4500-NH₃.C do Standard Methods (APHA, 1989).

A medição do ião nitrito foi efectuada por espectrofotometria, a um comprimento de onda de 543 nm, após diazotação da sulfanilamida em presença de N-(1-naftil)-etilenodiamina

dihidrocloro, de acordo com o método descrito na secção 4500-NO₂⁻.B do Standard Methods (APHA, 1989).

A concentração do ião nitrato foi determinada por espectrofotometria de ultravioleta por medição da absorvência a 220 nm, secção 4500-NO₃⁻.B do Standard Methods (APHA, 1989). As interferências dos iões nitrito, carbonato, bicarbonato e crómio hexavalente na determinação do ião nitrato foram eliminadas com a adição em partes iguais à amostra de uma solução de ácido sulfâmico (0.05 mol·L⁻¹).

Os iões de azoto foram também determinados pelo sistema de análise por injeção sequencial (SIA), descrito no capítulo 4.

3.2.1.5 COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS

A composição do biogás foi realizada por cromatografia gasosa (GC), utilizando um cromatógrafo (Jasco –Japão). A coluna usada detecta a proporção relativa de azoto, metano e dióxido de carbono. O sistema de cromatografia gasosa foi calibrado usando um gás padrão contendo 40% de CO₂, 40% de CH₄ e 20% de N₂.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA ANAERÓBIA

A biomassa anaeróbia granular foi caracterizada antes e de depois da operação dos reactores através da determinação da actividade metanogénica específica.

Esta actividade foi determinada de acordo com o método desenvolvido no Departamento de Microbiologia da Universidade Nacional da Irlanda (Colleran et al., 1992) e cujos contributos se devem a Reynolds (1986), Concannon et al., (1988) e Coates et al., (1996). O método baseia-se na medição do aumento ou diminuição da pressão, em frascos selados, resultantes da produção de biogás aquando da degradação de substratos líquidos (acetato, propionato, butirato e etanol) ou gasosos (H₂/CO₂), respectivamente. Na medição da variação das pressões nos frascos foram utilizados transdutores de pressão (Centrepoints Electronics, Galway, Irlanda) com capacidade de medir variações de pressão de ± 2 atmosferas numa gama de -200 mV a 200 mV.

O transdutor portátil permite adaptar uma agulha e as leituras em mV são obtidas por inserção da agulha nos frascos selados (Figura 3-7). Em cada leitura perdem-se cerca de 30 µl de biogás, o que representa uma fracção mínima do biogás total produzido num teste, não sendo por isso necessário utilizar um factor de correcção.

São usados controlos para os substratos líquidos (sem substrato adicionado) e para substratos gasosos (pressurizados com N_2/CO_2). Após as últimas medidas de pressão, o biogás formado durante o teste é analisado, o volume de espaço vazio em cada frasco é medido e são medidos os sólidos voláteis.

O meio basal usado nos testes de actividade foi preparado com Cisteína-HCl (0.5 g/l), rezasurina (1g/l) e bicarbonato de sódio (3g/l) adicionados a água desmineralizada. Após ajuste do pH com uma solução de NaOH de 8N, o meio basal é preparado sob condições anaeróbias estritas.

Os testes foram efectuados em frascos de 25 ml para os substratos líquidos e 70 ml para os substratos gasosos. Em ambos os casos o volume útil é de 12.5 ml e a concentração se SSV encontra-se numa gama de 2 g/l a 5g/l. Os frascos são aclimatizados a 37°C com agitação a 150 rpm num agitador orbital durante uma noite. Para os substratos líquidos foi adicionado um volume de 0.125 ml retirado de soluções stock 100 vezes concentradas, de forma a obter no frasco concentrações de 30 mM para o acetato, propionato e etanol e 15 mM para o butirato. Para substratos gasosos, os frascos são pressurizados a 1 bar com H_2/CO_2 (80/20) e N_2/CO_2 (80/20) nos frascos de testes e brancos respectivamente.

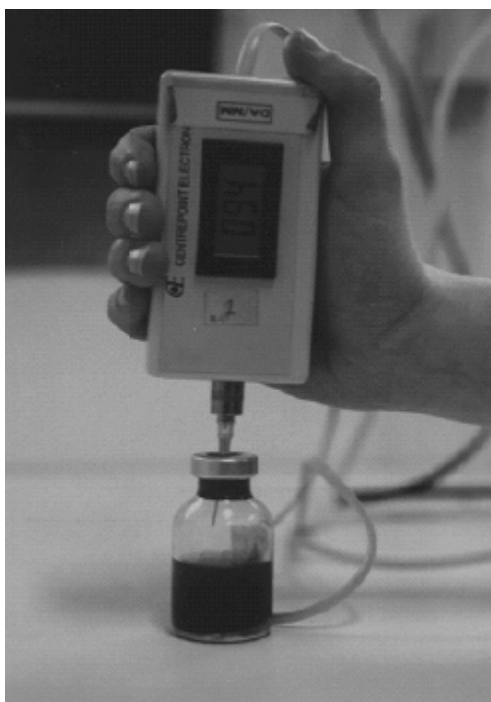


Figura 3-7 Transdutor de pressão portátil utilizado na medição das variações de pressão nos frascos (reproduzido de Alves, 1998).

A composição do biogás produzido nos testes foi determinada, por cromatografia gasosa, como descrito no sub-capítulo 3.2.1.5. No final do ensaio, o espaço vazio dos frascos é determinado

individualmente através do registo dos mV por ml de ar (mV/ml) quando um volume conhecido de ar é injectado nos frascos fechados. O factor de correcção determinado é usado para converter as leituras em mV efectuadas ao longo do ensaio em cada frasco, em ml de biogás produzido. Todos os ensaios são efectuados em triplicado.

3.3.1 SUBSTRATOS LÍQUIDOS

A percentagem de metano presente no biogás produzido durante os testes, para **substratos líquidos**, foi determinada pela equação 3-2.

$$MP = \frac{(V_h + V_c)}{V_c} \times \%CH_4 \quad \text{Eq. 3-2}$$

em que:

V_h é o volume de gás inicialmente presente no frasco (volume de vazio do frasco)

V_c é o volume do biogás produzido durante o teste

$\%CH_4$ é a percentagem de metano determinada no biogás contido em cada frasco no final do ensaio

Sendo V_c e V_h determinados respectivamente pelas equações 3-3 e 3-4.

$$V_c = \frac{\text{leitura_final(mV)}}{\text{mV/ml}} \quad \text{Eq. 3-3}$$

$$V_h = \frac{\text{leitura_em_mV_correspondente_a_1_atm}}{\text{mV/ml}} \quad \text{Eq. 3-4}$$

A actividade metanogénica específica (AME) expressa em CH_4 @PTN/gSSV.dia pode ser finalmente calculada pela equação 3-5.

$$AME = \frac{\text{mV/h} \times 24 \times MP \times FC}{\text{mV/ml}} \quad \text{Eq. 3-5}$$

em que:

MP é a percentagem de metano presente no biogás

FC é o factor de calibração de cada transdutor usado, e contempla a conversão dos valores para as condições normais de pressão e temperatura (PTN) (**Anexo A**).

3.3.2 SUBSTRATOS GASOSOS

Nos **substratos gasosos** (H_2/CO_2), a conversão em metano é acompanhada por uma diminuição do volume de gás, levando a uma diminuição da pressão no espaço vazio dos frascos de teste, que corresponde à transformação de 4 moles de H_2 e 1 mol de CO_2 em 1 mole de metano, de acordo com a equação 3-6.



Após pressurização dos frascos a 1 bar, é seguida a diminuição da pressão ao longo do tempo, sendo o decréscimo convertido directamente em ml de CH_4 através da equação 3-7.

$$V_{CH_4} \text{ (ml)} = \frac{P_{(n-1)} - P_{(n)}}{mV/ml \times 4} \quad \text{Eq. 3-7}$$

em que $P_{(n-1)}$ e $P_{(n)}$ correspondem aos mV lidos nos tempos n-1 e n respectivamente. A taxa inicial de produção de metano (ml/h) obtém-se por determinação do declive inicial da representação gráfica do volume de CH_4 produzido ao longo do tempo. A actividade metanogénica hidrogenofílica específica determina-se pela equação 3-8.

$$AME = \frac{mlCH_4/h \times 24 \times FC}{SSV} \quad \text{Eq. 3-8}$$

expressa em $mlCH_4@PTN/gSSV.dia$

Os valores finais das actividades metanogénicas específicas são obtidos após subtracção dos valores de actividade calculados do mesmo modo para os ensaios em branco em ambos os casos (substratos líquidos e gasosos).

3.4 EQUIPAMENTOS E COMUNICAÇÃO

Durante a operação da instalação laboratorial, foram utilizados vários equipamentos. Seguidamente estão apresentados os equipamentos envolvidos na operação da instalação laboratorial e as suas principais características.

3.4.1 MEDIDORES DE CAUDAL DE BIOGÁS

Durante a operação da instalação laboratorial foram utilizados medidores de caudal de biogás para efectuar a aquisição do caudal produzido ao longo do tempo. No reactor anaeróbio foi

utilizado um medidor de biogás “Shinagawa Seiki DC-1C Dry”, SHINAGAWA CORPORATION TOKYO, Japan. No reactor anóxico foi utilizado um medidor de biogás Ritter Apparatebau, GmbH, Bochum, Germany.

A comunicação entre os equipamentos e o computador foi efectuada através do envio de impulsos de 5 volts, a que corresponde um volume de 10 ml e 0.99 ml de biogás produzido, respectivamente para o medidor do reactor anaeróbio e anóxico.

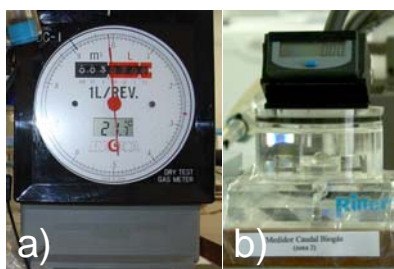


Figura 3-8 Equipamento usados para medição do caudal de biogás produzido no reactor anaeróbio (a) e anóxico (b).

A conversão do sinal recebido foi efectuada usando software desenvolvido em LabView versão 7.0, descrito no sub-capítulo 3.5.

3.4.2 SENSORES E MONITORES

Para a monitorização de parâmetros como a temperatura (termómetro TFK 325 - WTW, Weilheim, Germany), pH (SensoLyt pH - WTW), potencial redox (Electrolyt 9816 - WTW), oxigénio dissolvido (TriOxmatic 690 - WTW) e sólidos dissolvidos (ViSolid 700 IQ) no tanque arejado, foram utilizados sensores (Figura 3-9).



Figura 3-9 Sensores e monitores utilizados durante a operação da instalação laboratorial. (a) monitores (296 R/RS - WTW) utilizados para os sensores de pH, temperatura, oxigénio dissolvido e potencial redox; (b) sensor pH; (c) sensor oxigénio dissolvido; (d) sensor temperatura; (e) sensor sólidos dissolvidos; (f) sensor potencial redox e (g) monitor para sensor de sólidos dissolvidos (MIQ/S 184-H3 - WTW).

Os sensores de oxigénio dissolvido, pH, sonda de temperatura e sensor de potencial redox, estão ligados a quatro monitores (296 R/RS485 – WTW) que estão ligados em série. Os dados são enviados para o computador através da porta série COM1, sendo necessário um conversor RS 485/RS232, para uma conversão compatível com a entrada no computador. O modo de comunicação com o software de aquisição está descrito no sub-capítulo 3.5. Na figura 3-10 está esquematizada a ligação entre os monitores dos sensores e o computador de aquisição de dados. Relativamente ao monitor dos sólidos suspensos, este comunica com o computador de aquisição de dados através do envio de um sinal de corrente do 4-20 mA. Este sinal é convertido num sinal de tensão (0-5 volts), utilizando um conversor I/V (NovaZeta 3). O conversor funciona com uma alimentação de 220 V.

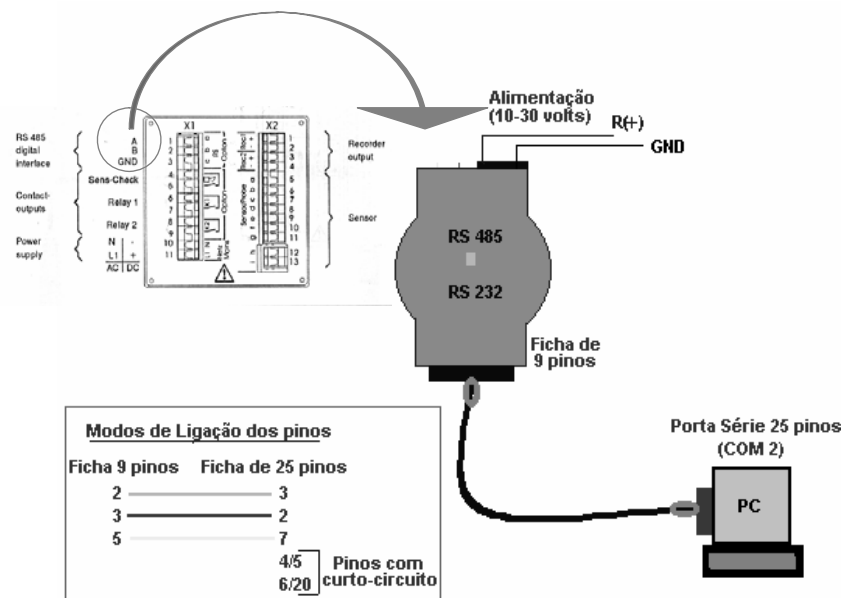


Figura 3-10 Esquema de ligação dos monitores 296 R/RS485 – WTW, ao conversor de sinal RS 485/RS 232.

A aquisição dos dados lidos pelos sensores ligados aos quatro monitores (296 R/RS485 – WTW), foi conseguida através do envio de comandos que indicam a cada monitor para enviar os respectivos dados para o computador.

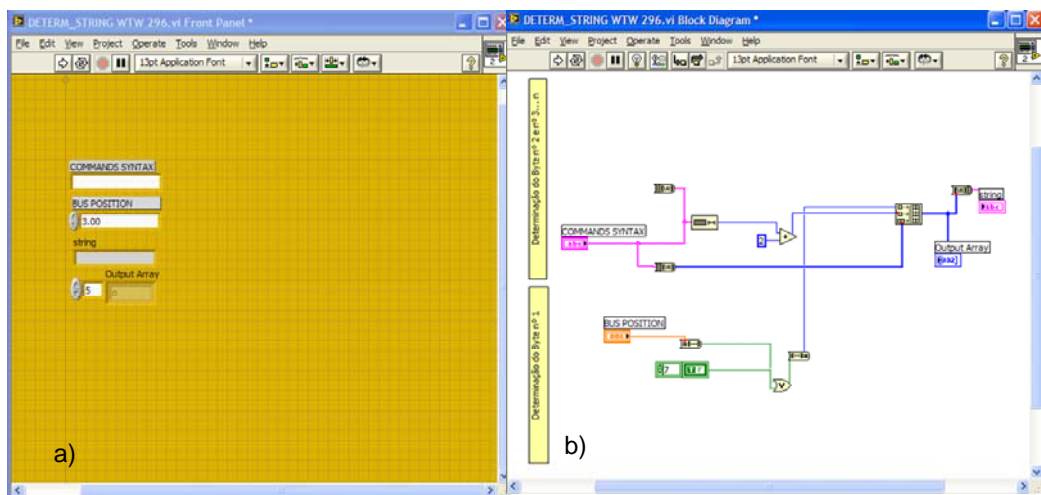


Figura 3-11 (a) Painel frontal e (b) diagrama de blocos usados para gerar o comando para comunicação via RS 232 do sistema de aquisição de dados com os monitores 296 R/RS485 – WTW.

Os comandos enviados englobam a localização do monitor na sequência da ligação em série e a sintaxe do comando específico referente ao pedido de envio dos dados para o computador. Foi então criado um programa em LabVIEW específico para converter os comandos numa sequência em código ASCII (American Standard Code for Information Interchange) cujos monitores são capazes de reconhecer.

3.4.3 BOMBAS

Na instalação laboratorial foram utilizadas bombas doseadoras electromagnéticas LMI-Miltron Roy DOSAPRO, Modelo A773-352 M (Equifloxo), responsáveis pela injeção da fonte de carbono e azoto concentrada na corrente de alimentação; bombas tipo *Flojet* (Hidromethos) para recirculação interna nos reactores e bombas peristálticas (101 – U Watson Marlow) utilizadas para recirculação externa, o caudal de desvio, alimentação dos macro e micro-nutrientes e para alimentação dos reactores (Figura 3-11).



Figura 3-12 Bombas utilizadas na instalação laboratorial (a) bombas Flojet; (b) bombas doseadoras electromagnéticas e (c) bombas peristálticas.

No caso dos caudais de recirculação externa e de desvio, as bombas peristálticas funcionaram também como elementos finais de controlo do sistema pericial. As bombas *Flojet* são de controlo manual através do ajuste de um caudal de ar comprimido. As bombas peristálticas são controladas remotamente através do envio de um sinal de 0-5 volts. As bombas foram ajustadas para diferentes gamas de caudais, dependendo do tipo de tubagem utilizada. No **Anexo A** estão apresentados alguns exemplos de curvas de calibração efectuadas para as bombas peristálticas. As bombas doseadoras são controladas por impulsos. Quando o circuito interno fecha, é gerado um impulso que bombeia o líquido. O volume de cada impulso é controlado manualmente no equipamento, sendo posteriormente controlado remotamente o número de impulsos por minuto necessários para perfazer o caudal pretendido. É utilizado um relé entre a saída da placa de aquisição e as bombas doseadoras que fecha ou abre o circuito, sendo este controlado através de uma onda quadrada de 0-5 volts, enviada pelo software de controlo com uma frequência de acordo com o caudal pretendido.

3.4.4 PLACAS DE AQUISIÇÃO E COMPUTADORES

O sistema de aquisição e controlo compreende três computadores, ligados em rede, equipados com placas de aquisição. Um computador supervisor (*Expert*) equipado com uma placa de aquisição PCI - 6024 E da National Instruments responsável pela aquisição, controlo e armazenamento de dados. Um segundo computador (*Methanotrix*) está equipado com duas placas de aquisição PCL 718, da Advantech usadas para controlo de bombas peristálticas. Um terceiro computador (*PC-S/A*) é usado para controlo do sistema de análise sequencial dos compostos azotados. Todos os computadores podem ser controlados a partir do computador supervisor usando o protocolo TCP/IP.

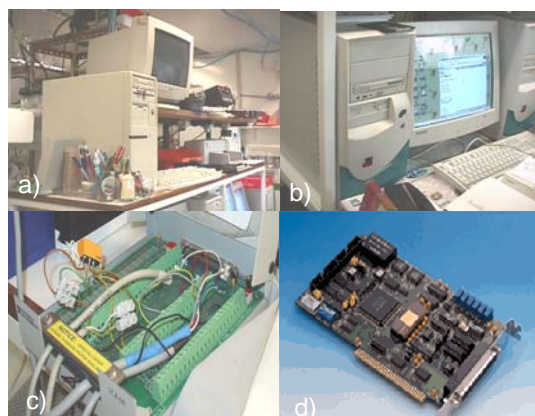


Figura 3-13 Computadores envolvidos na aquisição de dados e supervisão (a e b); placas de aquisição (c) PCI 6024 National Instruments e PCL 718 Advantech.

Na Figura 3-13 estão esquematizados os tipos de comunicação entre cada equipamento, as placas de aquisição e computadores.

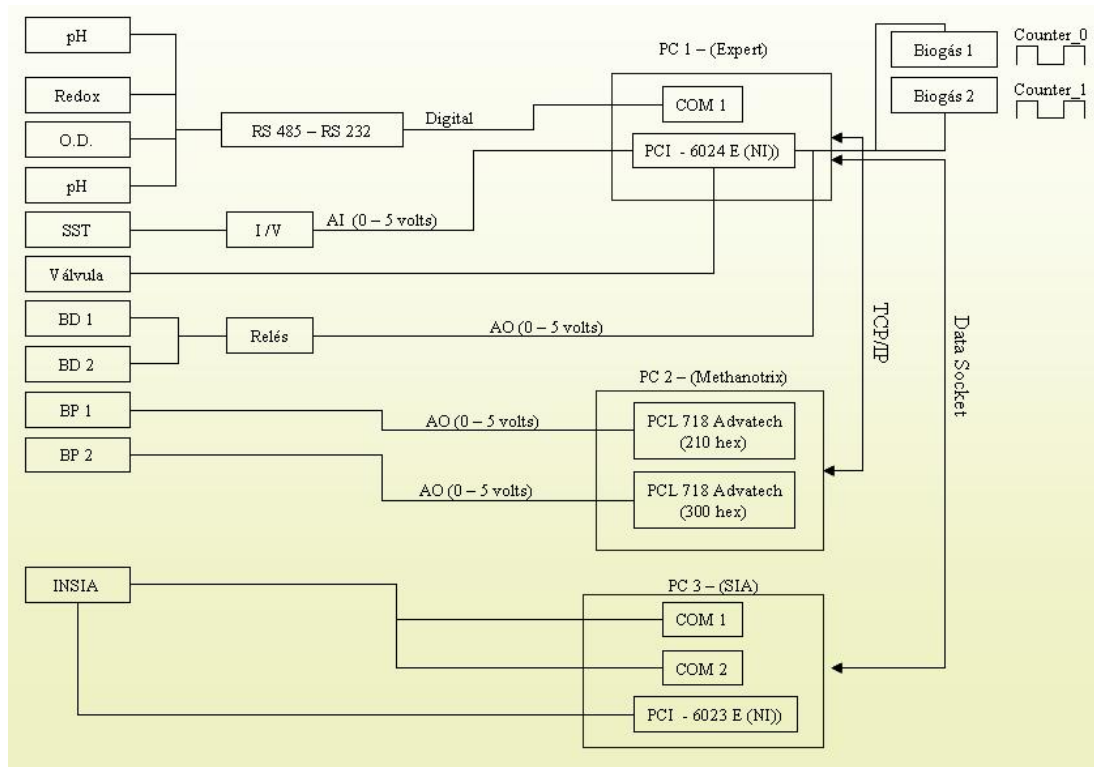


Figura 3-14 Esquema do tipo de ligação entre os vários equipamentos e os computadores.

3.5 SOFTWARE DESENVOLVIDO PARA MONITORIZAÇÃO E CONTROLO

3.5.1 PROGRAMAS DESENVOLVIDOS EM LABVIEW

Foram utilizados vários programas para monitorizar e controlar a instalação laboratorial, permitindo a leitura de dados adquiridos, a introdução de dados em diferido, comentários e notas do operador relevantes para o diagnóstico e informação adicional relativa ao processo.

O LabVIEW (National Instruments) foi a linguagem utilizada para elaborar o software necessário para aquisição e processamento de sinal, apresentação dos dados, comunicação TCP/IP e Data Socket. Trata-se de uma linguagem gráfica de programação que já tem incorporado funções de aquisição de dados programadas e que podem ser utilizadas em sistemas de aquisição de dados mais simples ou mais complexos, sendo de fácil e rápida implementação. O LabVIEW é uma linguagem com instrumentação virtual, em que é utilizada linguagem gráfica para a programação de sistemas de aquisição e controlo. Os programas desenvolvidos em LabVIEW, são constituídos por três partes: o painel de controlo, o diagrama de blocos e o ícone responsável pelo fluxo de

dados entre sub-rotinas. Em conjunto, estes três elementos formam o instrumento virtual (VI), que é o elemento básico de um programa em LabVIEW.

As variáveis adquiridas em linha, em linha in situ ou introduzidas manualmente, são armazenados em ficheiros Excel (Microsoft®Excel) de acesso rápido e fácil, por meio de VI's adequados construídos a partir da programação em LabVIEW 7.0., sendo posteriormente incorporadas no sistema pericial de controlo.

Foram desenvolvidos vários programas durante a operação da instalação. Os VI's envolvidos na monitorização e controlo da instalação, encontram-se apresentados na Tabela 3-1.

Na Figura 3-15 está apresentada de uma forma esquemática a organização dos programas descritos na Tabela 3-1.

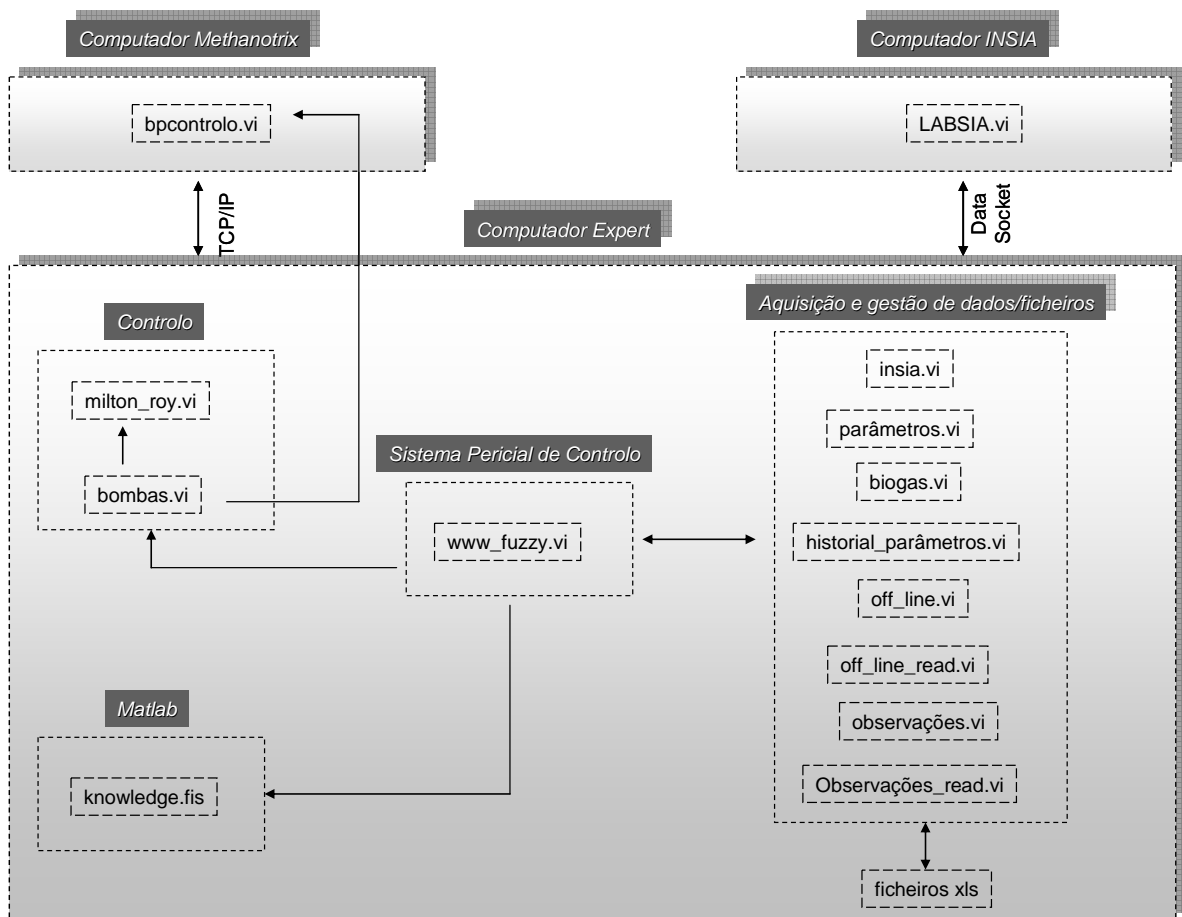


Figura 3-15 Organização dos diferentes programas utilizados

Tabela 3-1 Software desenvolvido em LabVIEW, para monitorização e controlo da instalação laboratorial

PROGRAMA (VI)	OBJECTIVO/FUNÇÕES
PARÂMETROS.VI	Comunicação bidireccional entre o computador e os monitores onde os sensores estão conectados. Os dados adquiridos são gravados em ficheiros Excel com o nome composto pela data de aquisição dd-mm-aa e a extensão xls.
BIOGÁS.VI	Aquisição dos valores dos caudais de biogás produzido nos reactores anaeróbios e anóxico. Os valores são armazenados em ficheiros Excel.
BPCONTROLO.VI	Controlo das bombas peristálticas, ligadas às placas de aquisição PLC 718 (Advantech), instaladas no computador " <i>Methanotrix</i> ". O controlo é feito através do envio de um sinal de tensão numa gama de 0 – 5 volts.
MILTON_ROY.VI	Controlo das bombas doseadoras, recorrendo ao envio de um sinal em onda quadrada 0 – 5 volts, para uma das saídas analógicas da placa de aquisição PCI 6024, onde se encontra ligado um relé que abre e fecha o circuito criando impulsos que fazem as bombas funcionar.
BOMBAS.VI	Neste VI são usados os bpcontrolo.vi e milton_roy.vi como subVI's. O programa Bombas.vi corre no computador "Expert", chamando e controlando o VI BPcontrolo.vi através de uma comunicação de protocolo TCP/IP.
HISTORIAL_PARÂMETROS.VI	Visualização gráfica da variação dos parâmetros adquiridos, num determinado período de tempo.
OFF_LINE.VI	Introdução dos dados relativos a análises obtidas por métodos analíticos em diferido, no sistema pericial, permitindo o acesso directo do sistema de controlo a estes dados.
OBERVAÇÕES.VI	Permite introduzir comentários relativos ao funcionamento da instalação.
OFF_LINE_READ.VI	Permite visualização gráfica dos dados obtidos em diferido.
OBSERVAÇÕES_READ.VI	Visualização dos comentários referentes ao funcionamento da instalação.
WWTP_FUZZY.VI	Responsável pela actuação nos elementos finais de controlo (bombas peristálticas) mediante a leitura a partir dos ficheiros Excel, do valor das variáveis de entrada no sistema de lógica difusa. O ficheiro relativo às regras de lógica difusa implementadas recorrendo à toolbox do Matlab, é chamado neste programa, fazendo a partir daqui o controlo necessário nas bombas do caudal de reciclo externo e no caudal de desvio.
INSIA.VI	Permite activar o funcionamento do equipamento para análise dos iões de nitrato remotamente, através de comunicação data/socket.
LABSIA.VI	Software utilizado na análise dos iões de azoto no sistema de análise sequencial.

Como exemplo, são apresentados nas figuras seguintes os painéis frontais e diagramas de blocos referentes a alguns dos principais programas usados durante a realização do presente trabalho.

3.5.1.1 PROGRAMAS DE CONTROLO DAS BOMBAS

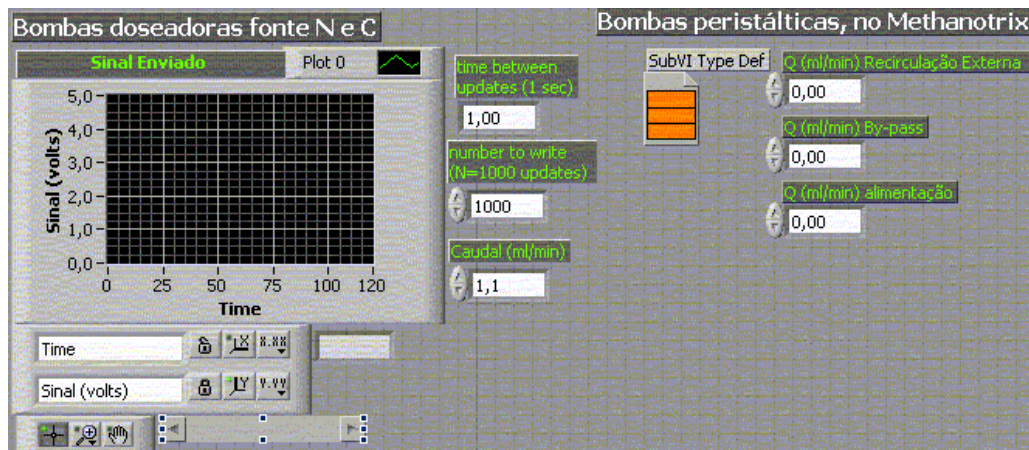


Figura 3-16 Painel frontal do programa responsável por controlar as bombas peristálticas e bombas doseadores (BOMBAS.VI)

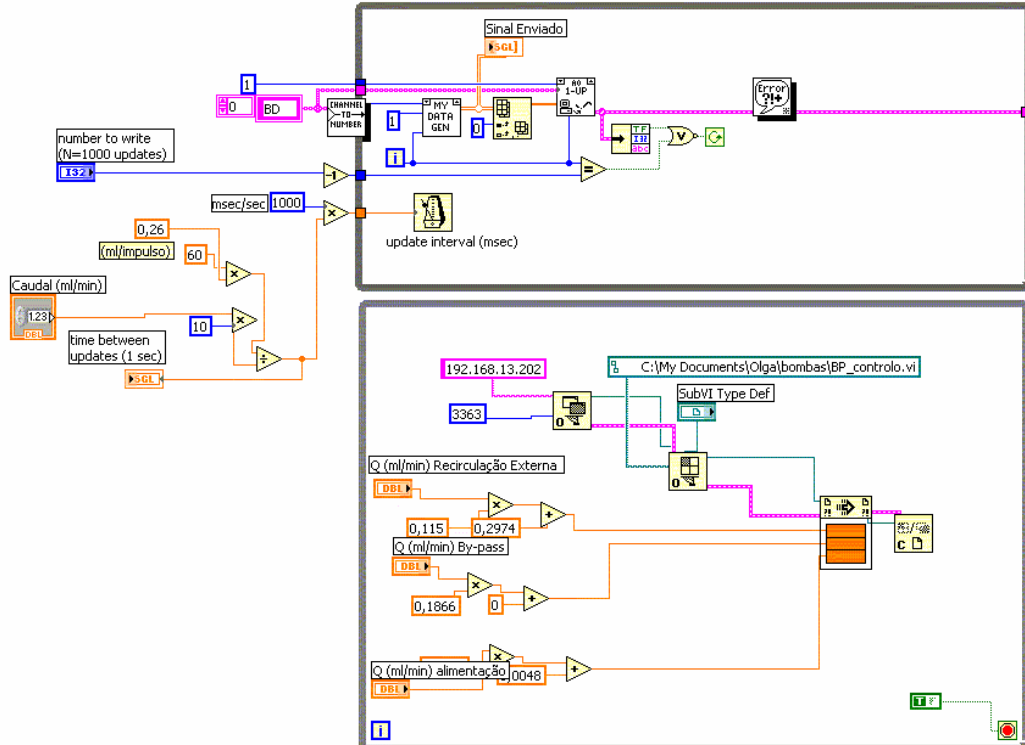


Figura 3-17 Diagrama de blocos do programa BOMBAS.VI. Aqui podem ver-se introduzidas as calibrações das bombas e a comunicação TCP/IP para chamar o subVI instalado no computador *Methanotrix* (IP: 192.168.13.202)

3.5.1.2 PROGRAMAS DE AQUISIÇÃO E CONSULTA DE DADOS

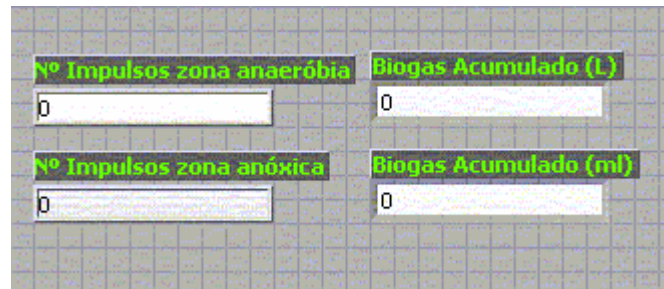


Figura 3-18 Painel frontal do programa BIOGÁS.VI, responsável pela aquisição dos volumes de biogás produzidos pelos reactores anaeróbio e anóxico.

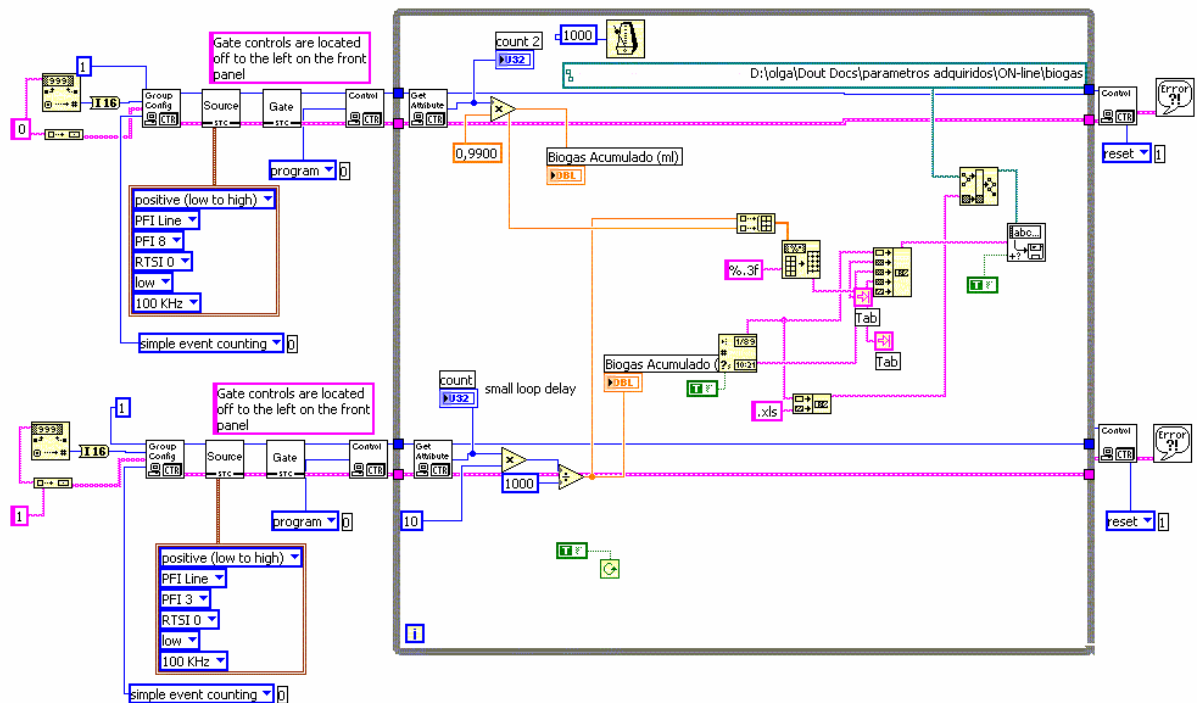


Figura 3-19 Diagrama de blocos do programa BIOGÁS.VI. No diagrama de blocos são feitas as correcções necessárias para converter o número de impulsos gerados pelos equipamentos no volume de biogás produzido em mililitros ou em litros.

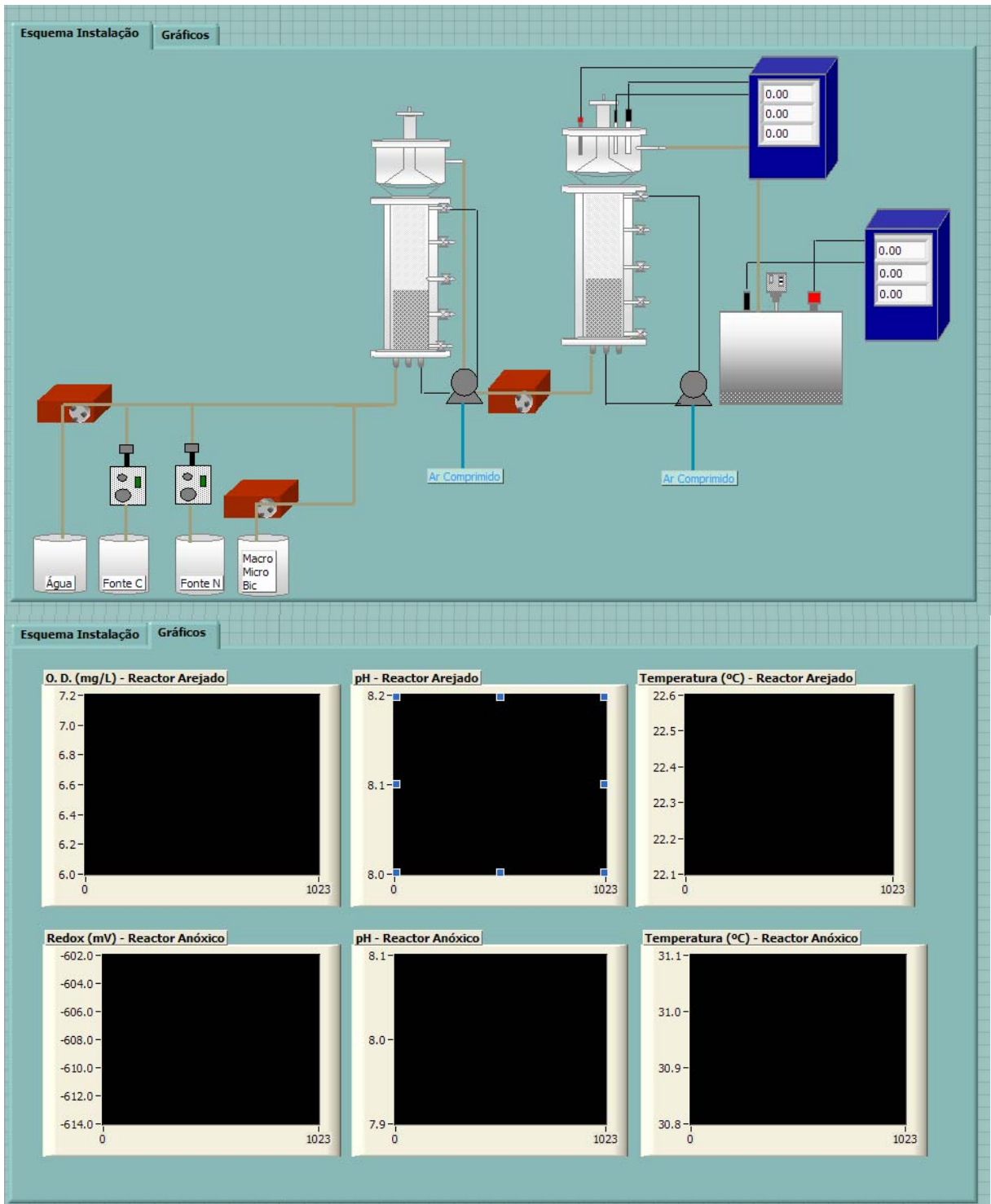


Figura 3-20 Painel frontal do programa PARÂMETROS.VI, responsável pela comunicação bidireccional com os monitores 296 R/RS485 – WTW, através do envio de um comando ASCII.

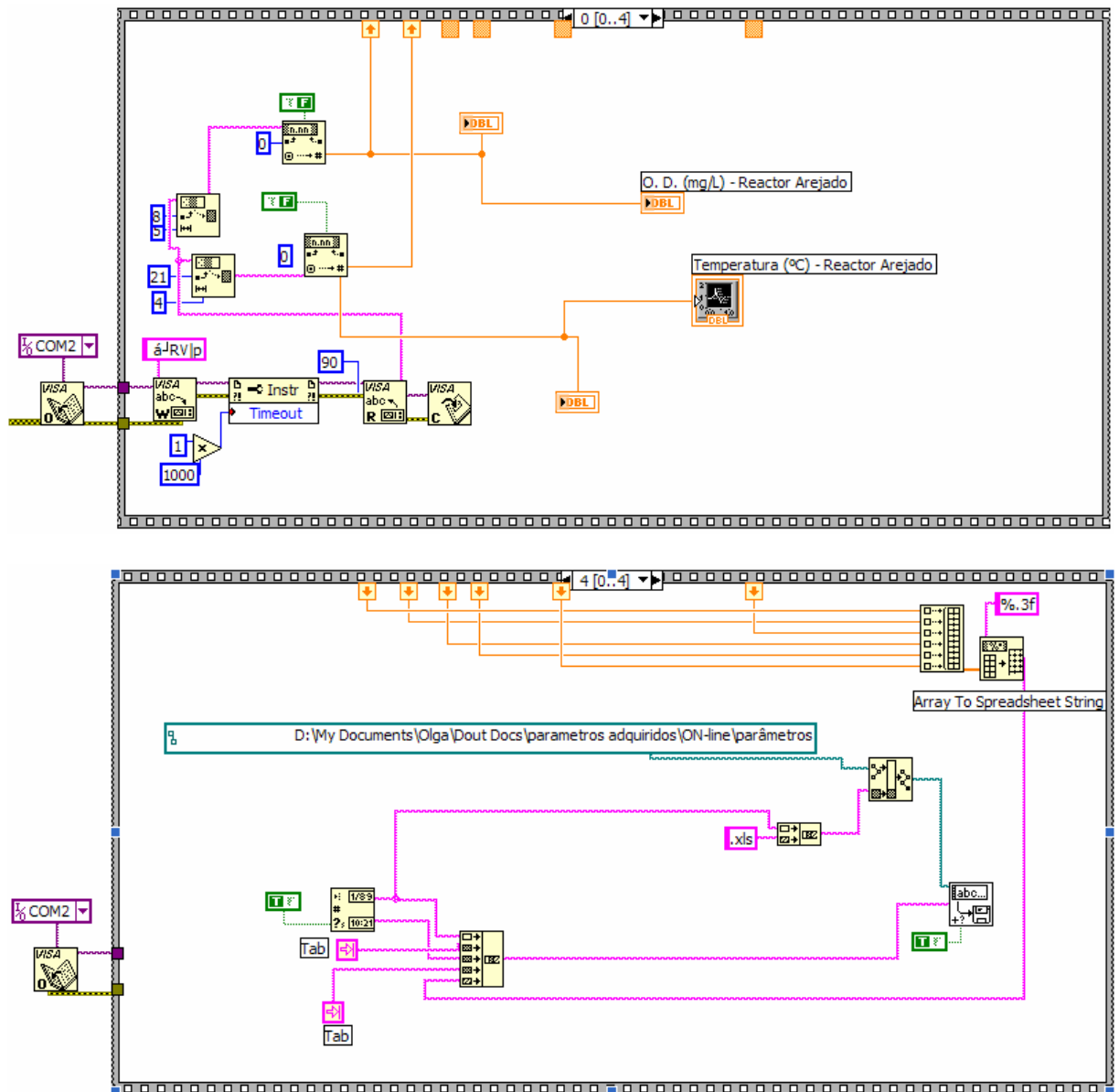


Figura 3-21 Diagrama de blocos do programa PARÂMETROS.VI. Diagrama correspondente à primeira e quarta das cinco acções sequenciais.

O diagrama de blocos correspondente ao programa PARÂMETROS.VI, é composto por uma estrutura que envia sequencialmente para os quatro monitores os respectivos comandos. É composto por cinco acções sequenciais, de 0 até 4. Na imagem da Figura 3-21 pode observar-se a sequência n° 0, que envia o comando para o monitor relativo ao sensor do oxigénio dissolvido do tanque de nitrificação. As sequências n° 1, n° 2 e n° 3 são idênticas à apresentada, variando apenas o comando enviado que depende da posição do monitor na série. A acção n° 4 corresponde ao envio dos dados para o ficheiro Excel, a partir do qual poderão ser acedidos para monitorização e tratamento.

De forma idêntica, no caso do HISTORIAL_PARÂMETROS.VI, o diagrama de blocos (Figura 3-24) é também composto por uma estrutura sequencial com as seguintes tarefas: extrair os dados dos ficheiros de armazenamento de dados; apresentação dos dados em gráficos e cálculo dos indicadores estatísticos; criação de um ficheiro Excel temporário com os dados organizados e tratados e finalmente abre uma janela a perguntar ao utilizador se pretende ou não gravar o ficheiro gerado com o resumo dos dados e se pretende gravar um ficheiro em HTML com o resumo dos dados analisados.

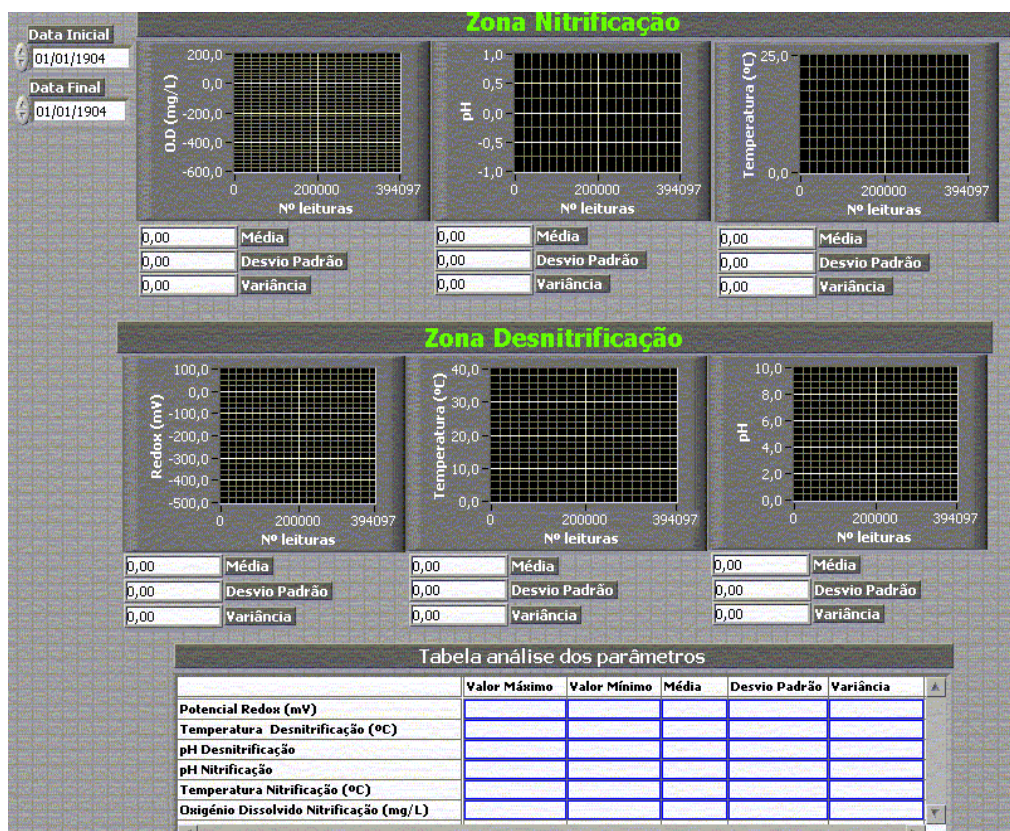


Figura 3-22 Painel frontal do programa HISTORIAL_PARÂMETROS.VI. O utilizador poderá indicar o intervalo de datas, nas quais pretende visualizar a evolução dos parâmetros, e após correr o programa, permite visualizar graficamente a evolução de cada parâmetro. São ainda calculados para cada variável, o valor máximo, mínimo, média desvio-padrão e variância nesse intervalo de tempo.

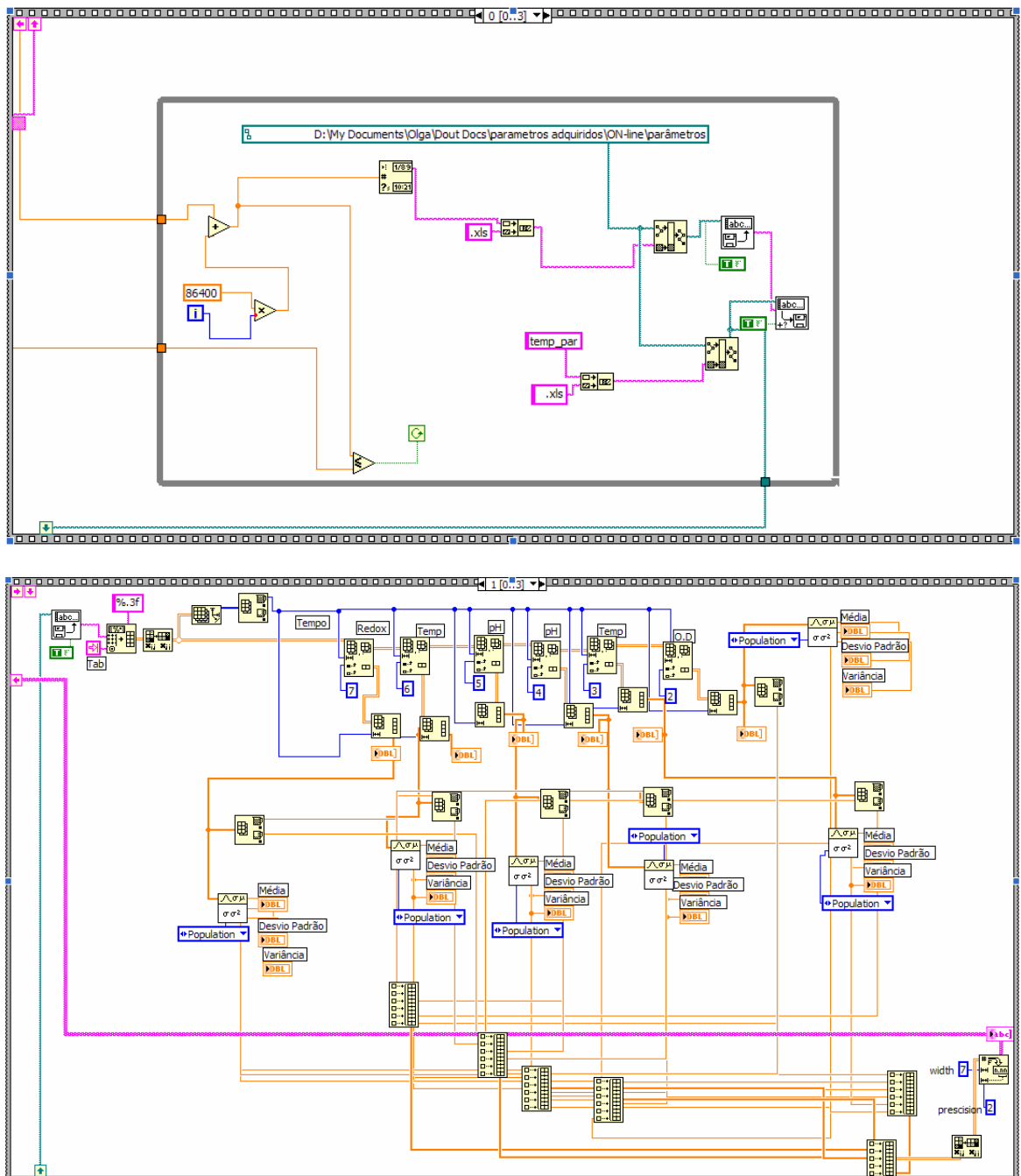


Figura 3-23 Diagrama de blocos do programa HISTORIAL_PARÂMETROS.VI, para a sequência nº 0 e nº1.

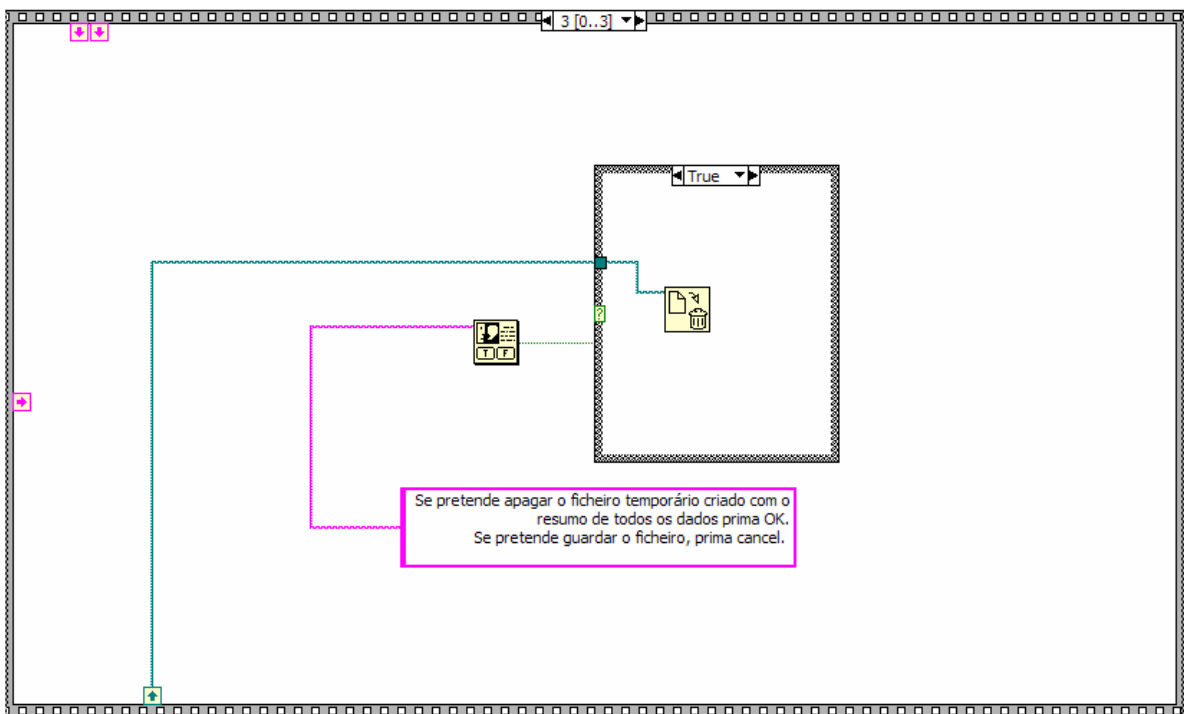
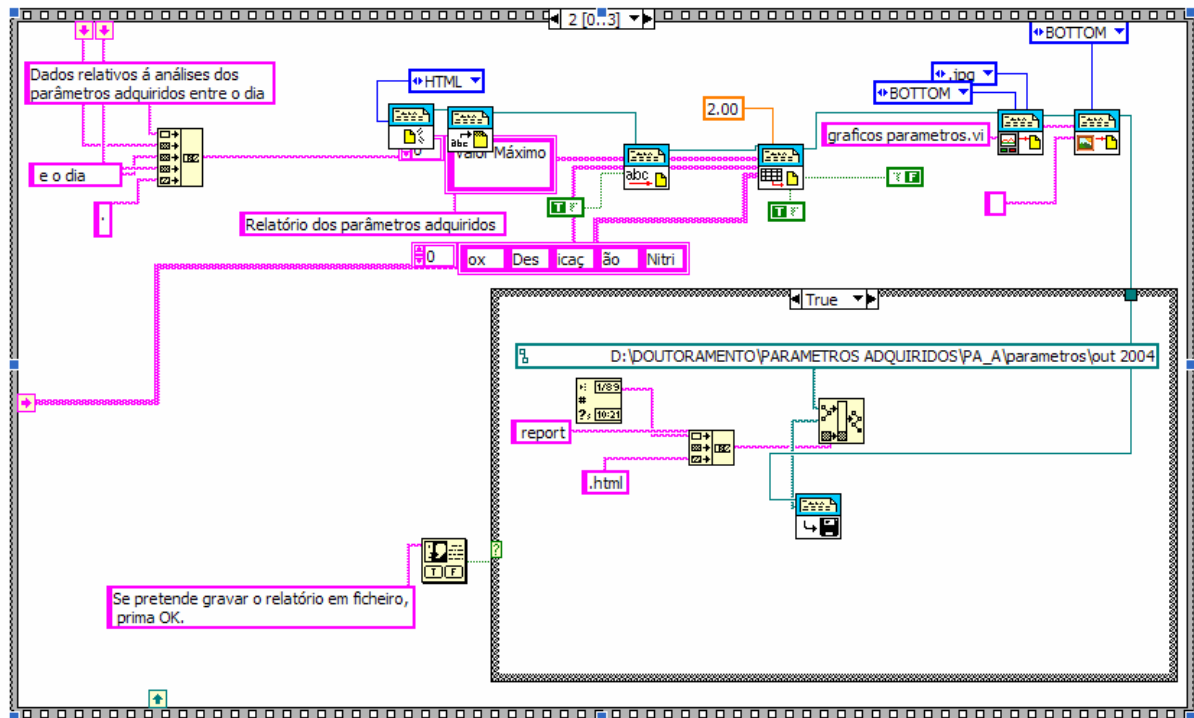


Figura 3-24 Diagrama de blocos do programa HISTORIAL_PARÂMETROS.VI, para a sequência nº 2 e nº 3.

Para introduzir de forma manual os dados obtidos por análises laboratoriais em diferido, é usado o programa OFF_LINE.VI. Este programa grava os dados num ficheiro Excel, ficando de leitura acessíveis ao sistema pericial de controlo.

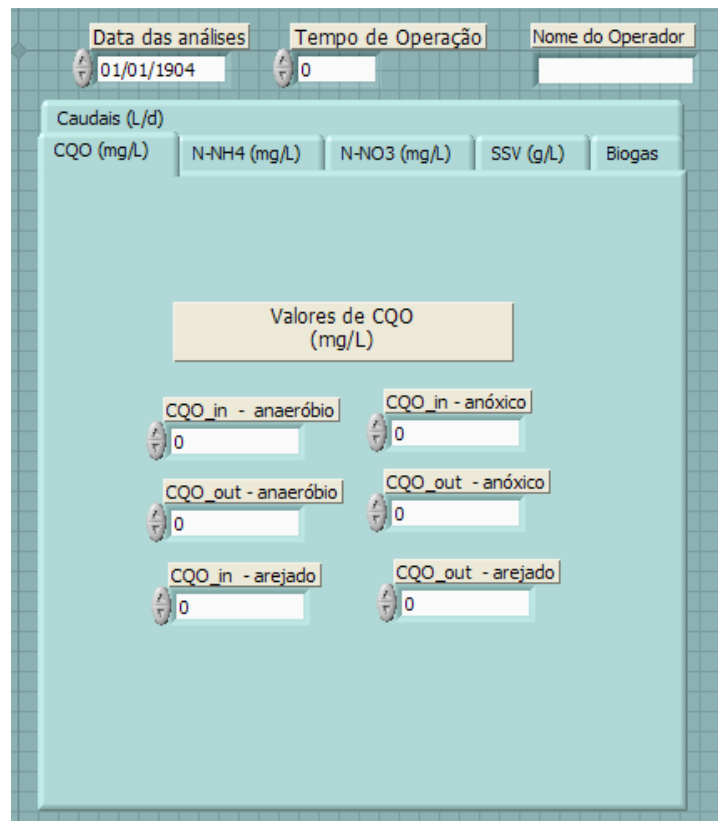


Figura 3-25 Painel frontal do programa OFF_LINE.VI.

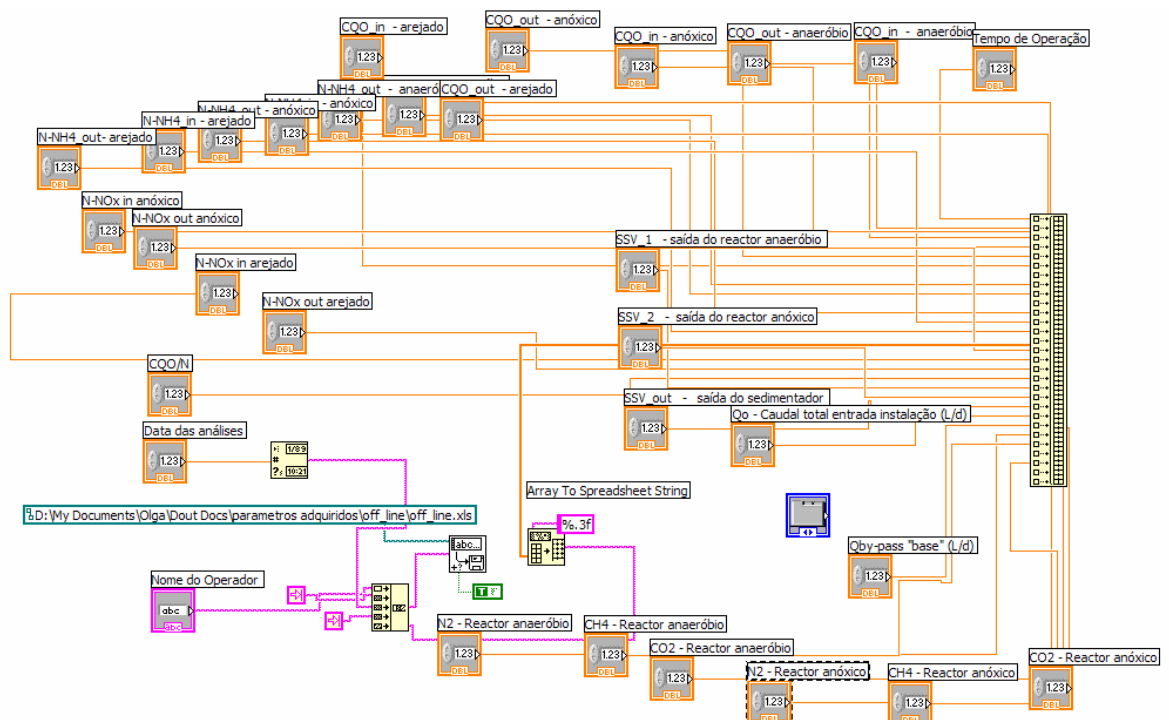


Figura 3-26 Diagrama de blocos do programa OFF_LINE.VI.

Para uniformizar o modo de funcionamento da gestão de dados inerentes à operação da instalação laboratorial, foi criado o programa OBSERVAÇÕES.VI (Figura 3-27) que permite introduzir

comentários na forma de texto ao operador dos reactores. O conteúdo do ficheiro de comentário pode ser rapidamente acedido a partir do programa OBSERVAÇÕES_READ.VI.

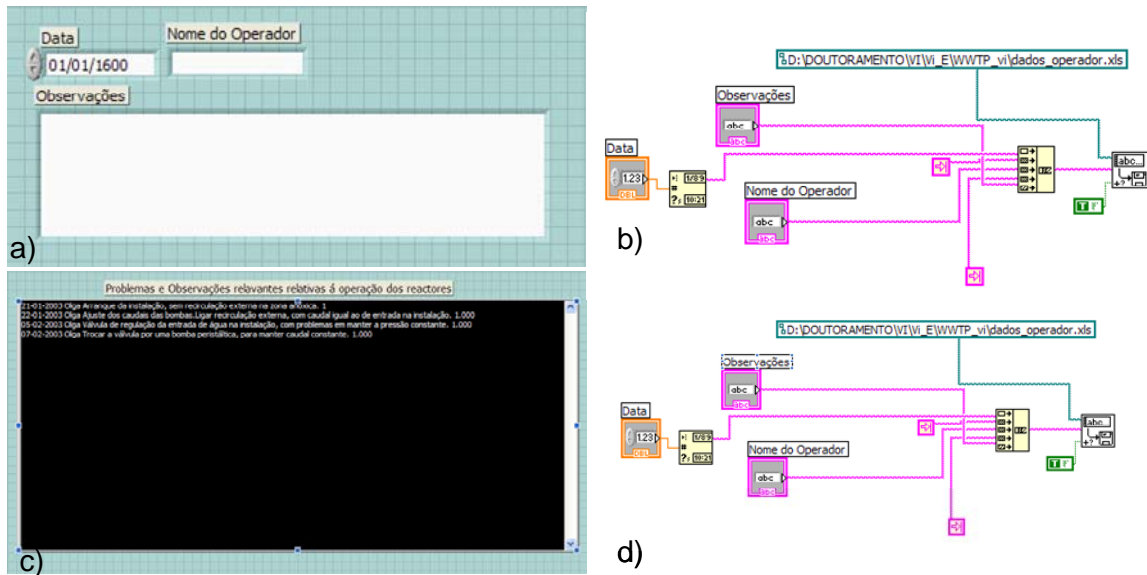


Figura 3-27 Painéis frontais e diagramas de bloco, respectivamente, dos programas OBSERVAÇÕES.VI (a e b) e OBSERVAÇÕES_READ.VI (c e d)

O programa utilizado para implementação do controlo difuso (WWW_FUZZY.VI), consiste essencialmente em três partes: leitura dos valores dos parâmetros que estão armazenados em ficheiros Excel e cálculo das variáveis de entrada no sistema difuso quando necessário, aplicação das regras implementadas em lógica difusa e armazenamento em ficheiro Excel das alterações que as variáveis de saída vão sofrendo ao longo da operação da instalação. Nas figuras Figura 3-28 e Figura 3-29 estão apresentados respectivamente o painel frontal e o diagrama de blocos correspondentes ao programa WWW_FUZZY.VI.

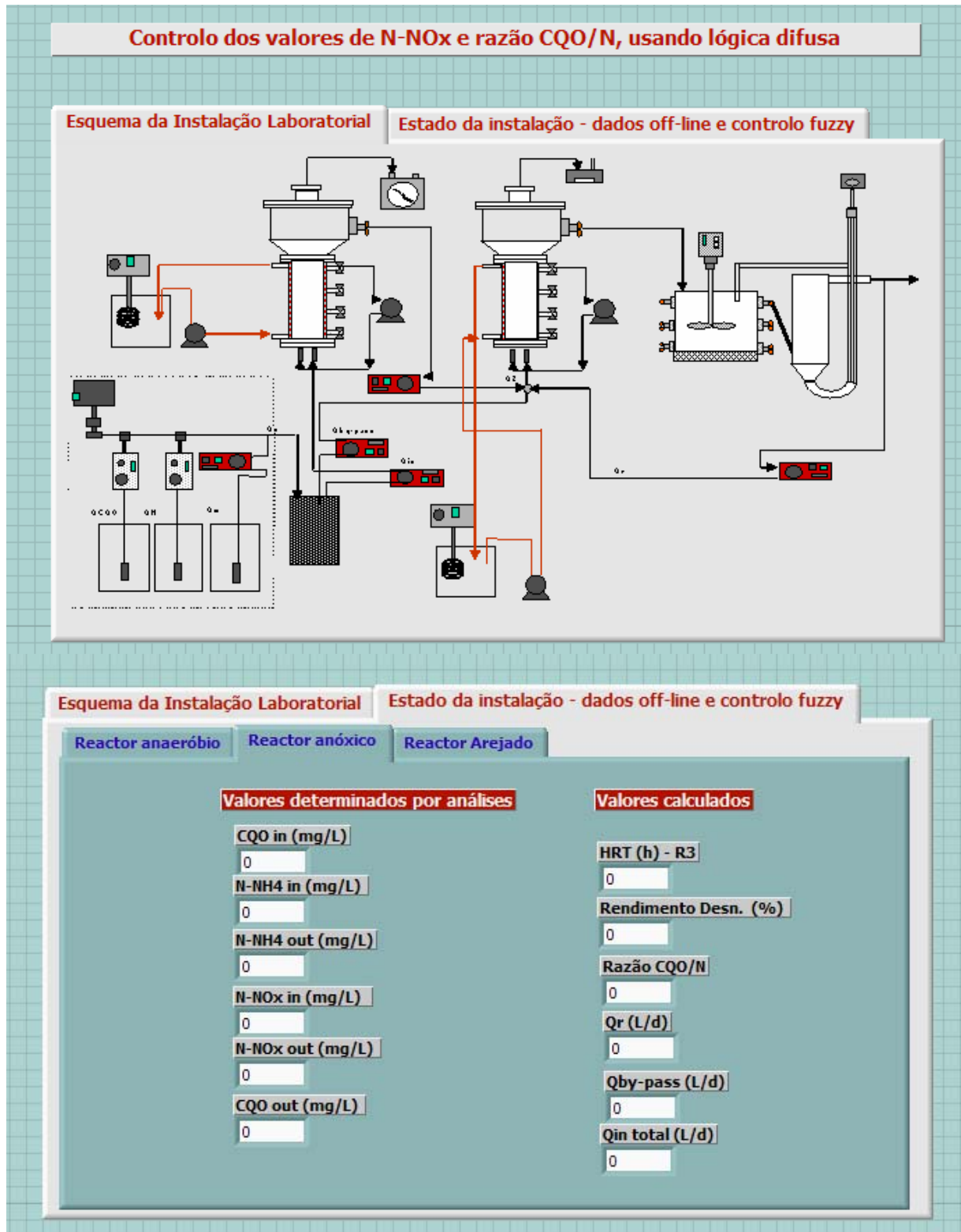


Figura 3-28 Painel frontal do programa WWW_FUZZY.VI

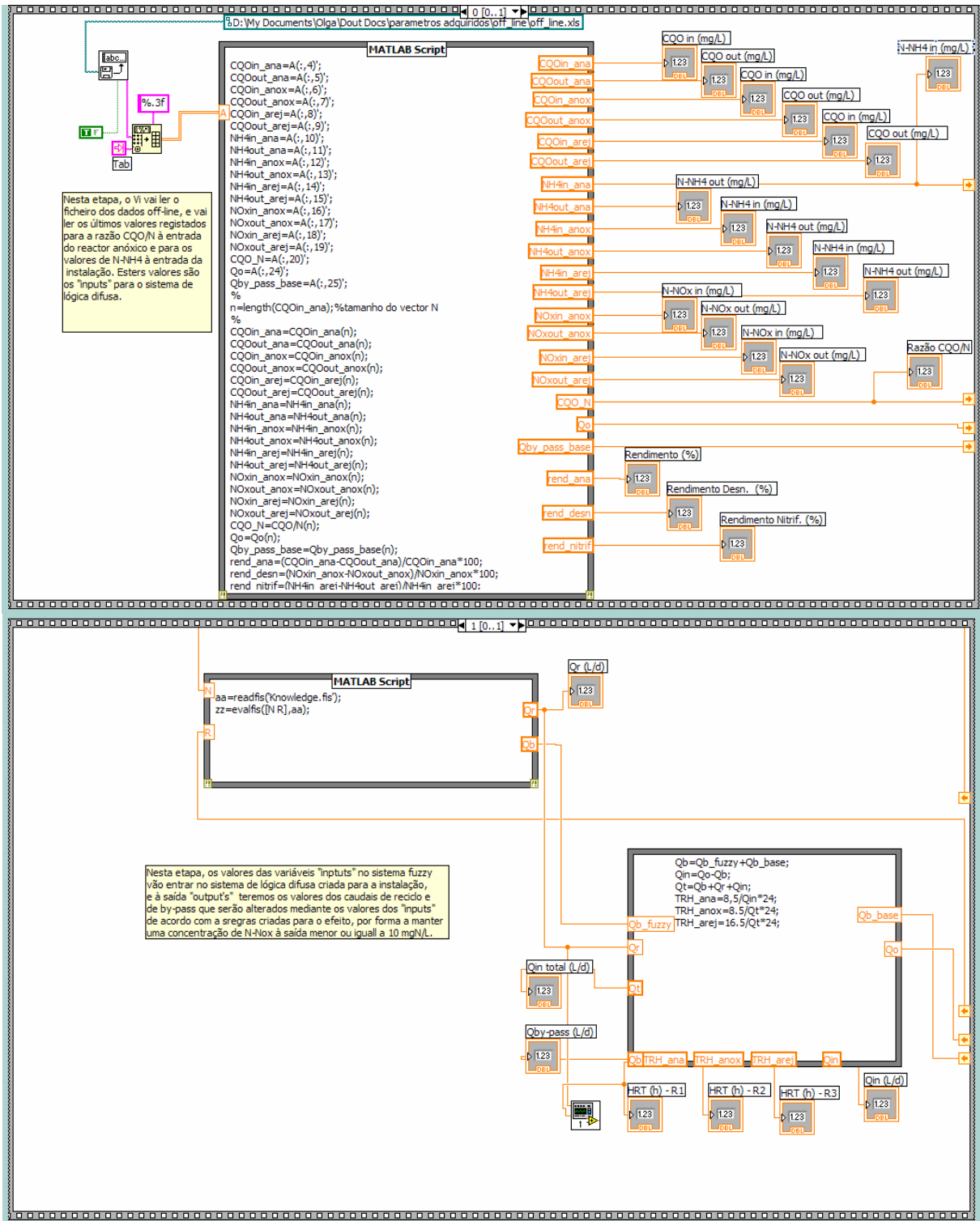


Figura 3-29 Diagramas de blocos do programa WWW_FUZZY.VI.

Os programas envolvidos no sistema de análise sequencial dos iões de azoto, estão descritos no capítulo 4 deste trabalho.

3.5.2 TOOLBOX LÓGICA DIFUSA DO MATLAB

As regras de lógica difusa que integram o sistema de inferência difuso (FIS) do sistema pericial, foram desenvolvidas utilizando a “*toolbox*” para a lógica difusa do Matlab 6.5 (The Mathworks, Inc., USA). A toolbox consiste num conjunto de funções desenvolvidas em linguagem numérica Matlab, disponibilizando ferramentas para criar e editar sistemas de inferência difusos.

Este utilitário possui uma interface gráfica que o torna de fácil utilização sendo composto por cinco módulos principais: o editor básico do sistema de regras difusas (*fis editor*), o editor de funções de pertinência (*membership functions editor*), o editor de regras (*membership rule editor*), o visualizador de regras (*rule viewer*) e o visualizador de superfície (*surface viewer*). No módulo *fis editor* seleccionam-se o número de variáveis de entrada, o número de variáveis de saída, o sistema de inferência, a combinação de antecedente e a combinação de consequente, como ilustra a figura 3.15. Para conseguir visualizar o editor de lógica difusa do Matlab, basta digitar o comando “fuzzy” na linha de comandos do Matlab, e logo se tem acesso ao editor “FIS”.

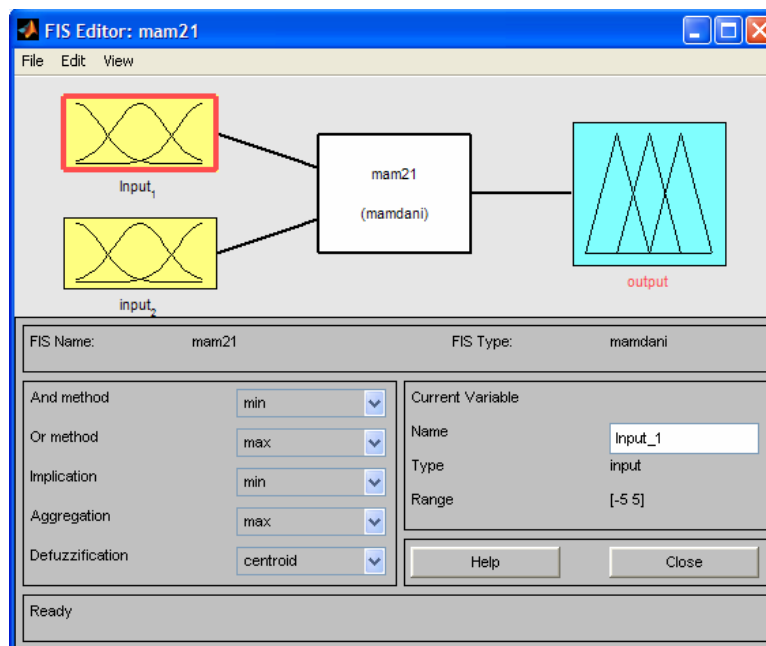


Figura 3-30 Editor de sistema de regras difusas (FIS EDITOR)

No editor de funções de pertinência (Figura 3-16), seleccionam-se as gamas de valores para cada variável, o tipo de gráfico para representar as funções de pertinência e o número de classificações para cada variável.

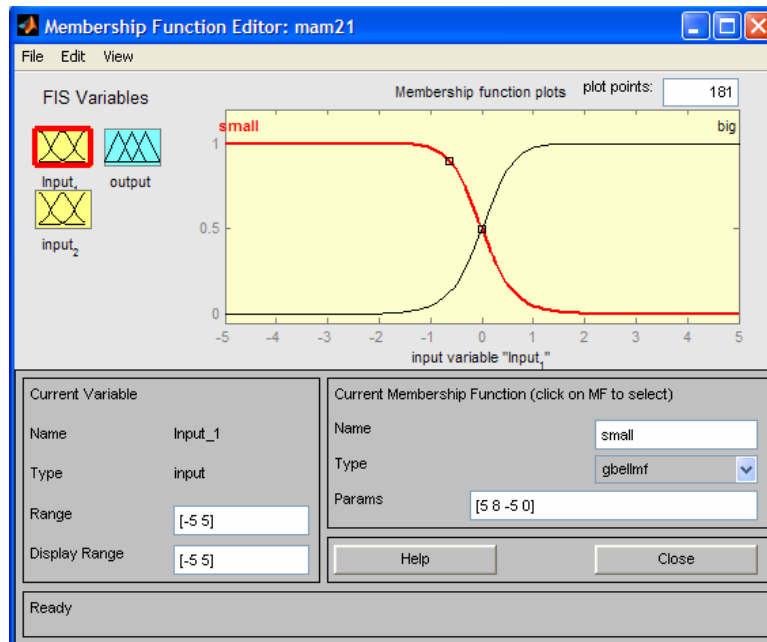


Figura 3-31 Editor de funções de pertença (MEMBERSHIP FUNCTION EDITOR)

O editor de regras permite conjugar as diferentes variáveis de entrada, criando regras com uma estrutura SE ... variável de entrada ENTÃO ... variáveis de saída.

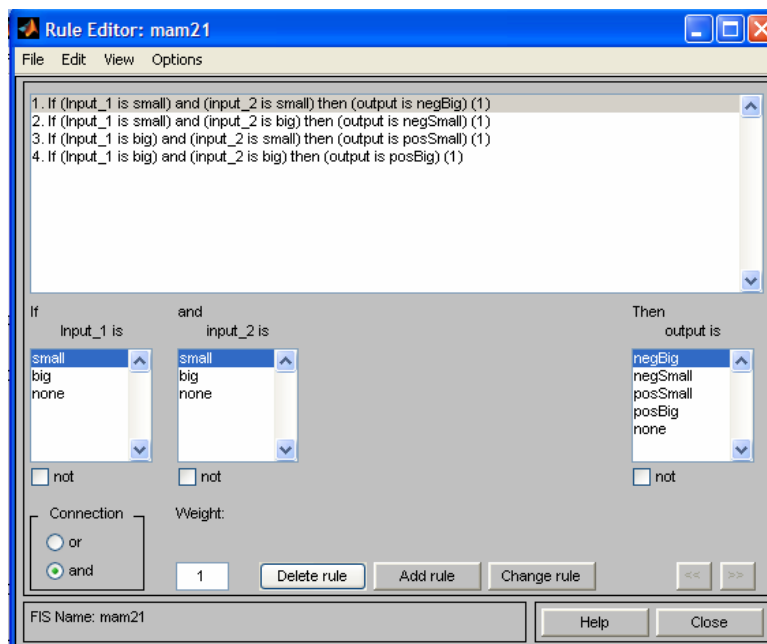


Figura 3-32 Editor de regras (RULE EDITOR)

As regras, após editadas, podem ser visualizadas. A visualização das regras implementadas pode ser feita no (*Rule Viewer*), em que cada variável pode ser alterada dentro das gamas estabelecidas, sendo visível a alteração produzida nas variáveis de saída. Podem também visualizar-se as regras num gráfico de superfície no (*Surface Viewer*).

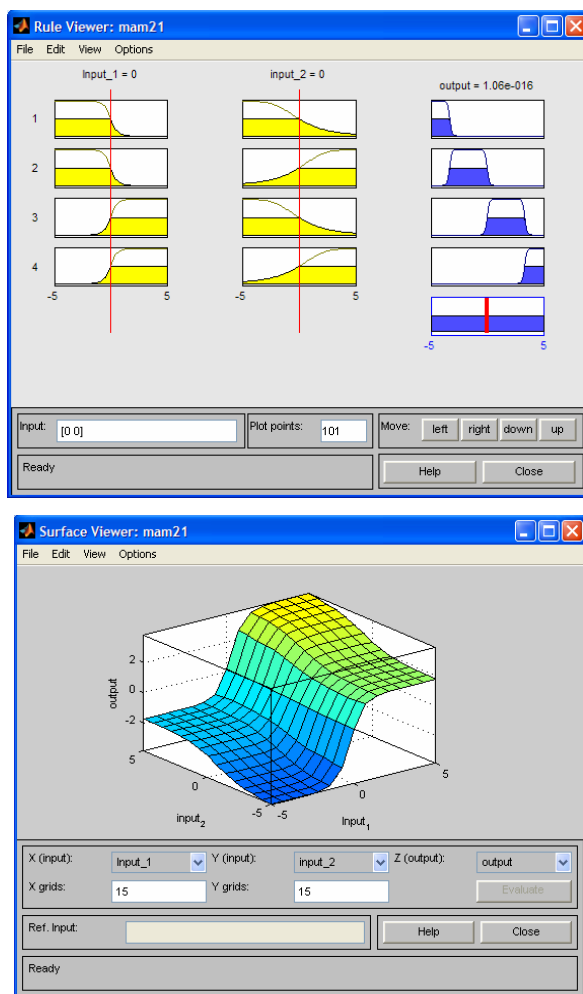


Figura 3-33 Visualização das regras estabelecidas (RULE VIEWER e SURFACE VIEWER)

No gráfico de superfície podem-se alterar as variáveis que se pretendem visualizar, podendo seleccionar de entre as diferentes variáveis de entrada e de saída.

3.6 BIBLIOGRAFIA

Alves, M. M., Estudo e caracterização de digestores anaeróbios de leito fixo, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 1998.

APHA (1989). Standard methods for the examination of water and wastewater, 16 edn. American Public Health Association, New York.

Coates, J.D., Goughlan, M.F. e Colleran, E. (1996) Simple method for the measurement of the hydrogenotrophic methanogenic activity of anaerobic sludges. J. Microbiol. Meth. 26, 237-246.

Colleran, E., Concannon, F., Goldem, T., Geoghegan, F., Lrumlish, B., Kililea, E., Henry, M. e Coates, J. (1992) Use of methanogenic activity tests to characterize anaerobic sludges, screen for anaerobic biodegradability and determine toxicity thresholds against individual anaerobic trophic groups and species. Wat. Sci. Technol., 25, 31-40.

Concannon, F., Quinn, M., O'Flaherty, S. e Collieran, E. (1988) Automated measurement of the specific methanogenic activity of anaerobic digestion biomass. *Biochem. Soc. Transact*, 17, 425.

Reynolds, P.J. (1986) Support matrix and feed flow effects in anaerobic fixed bed reactors. PhD Thesis University College, Galway, Ireland.

Zehnder, A.J.B., Huser, B.A., Brock, T.D. e Wuhrmann, K. (1980) Characterization of an acetate-decarboxylation, non-hydrogen-oxidizing methane bacterium. *Arch. Microbiol.*, 124, 1-11.

CAPÍTULO 4

SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO SEQUENCIAL PARA DETERMINAÇÃO DE IÕES DE AZOTO



SUMÁRIO

Neste capítulo é descrito pormenorizadamente o sistema de análise sequencial utilizado na análise dos iões de azoto durante a operação da instalação. O método de análise de nitratos e nitritos, desenvolvido pela Paralab (Portugal) foi optimizado para as gamas de concentração usadas durante a operação dos reactores. O método para análise do azoto amoniacal foi desenvolvido neste trabalho, para uma gama de 0.5 ppm a 40 ppm. Foi efectuado um estudo comparativo entre os valores obtidos pelo método de Nessler convencional e os obtidos através da análise no sistema de análise sequencial. O sistema de análise sequencial apresentou vantagens importantes para aplicação em processos em contínuo, quando comparado com o método convencional, nomeadamente a menor quantidade de amostra e reagentes necessários, facilidade de adaptação do método a novas gamas de concentrações e facilidade e simplicidade de manuseamento do equipamento.

4.1 INTRODUÇÃO **4.2** PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS **4.3** EQUIPAMENTO **4.4** DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS **4.5** DETERMINAÇÃO IÃO AMÓNIO **4.6** RESULTADOS **4.7** CONCLUSÃO **4.8** BIBLIOGRAFIA

4. SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO SEQUENCIAL PARA DETERMINAÇÃO DOS IÕES DE AZOTO

4.1 INTRODUÇÃO

O tratamento biológico de águas residuais industriais urbanas envolve diversos processos complexos (Wentzel et al., 1992). A necessidade de remoção de azoto e carbono (matéria orgânica) das águas residuais torna o controlo das estações de tratamento de águas mais complicado (Gabriel et al., 1998). A determinação em linha de determinadas espécies químicas em bioprocessos tem uma elevada importância do ponto de vista económico, ambiental e de qualidade do produto final dado permitir um controlo mais eficiente dos processos (Lapa et al., 2000).

Desde que os sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA – flux injection analyses) foram introduzidos por Ruzicka et al., em 1975, têm sido frequentemente usados para solucionar problemas analíticos na área ambiental (Ruzicka et al., 1975; Ruzicka et al., 1992).

A simplificação dos sistemas de análise em fluxo para permitir o uso destas técnicas em monitorização de processos industriais tornou-se importante. São necessários sistemas mais robustos, com maior estabilidade e menor frequência de manutenção. As técnicas de análise por fluxo consomem uma elevada quantidade de reagentes devido ao fluxo contínuo, frequentes recalibrações do sistema e implicam um funcionamento permanente de uma bomba peristáltica. Enquanto técnica laboratorial é de implementação viável, mas quando usada num sistema real para monitorização em linha, estas questões podem ser impeditivas por razões económicas. Os métodos de análise por injeção sequencial podem ser uma alternativa devido à simplicidade do sistema, robustez e baixa necessidade de reagentes (Lapa et al., 2000).

As técnicas de análises por injeção sequencial (SIA – Sequential Injection Analyses) foram apresentadas por Ruckiza et al., (1992) como desenvolvimento das técnicas por análise em fluxo. A necessidade de obter amostras desprovidas de sólidos suspensos para serem usadas neste tipo de técnicas analíticas, cria alguns problemas quando se pretendem implementar

medições em linha, nomeadamente relacionados com a colmatação das membranas de filtração (Rocha et al., 2000).

O método de análise por injeção sequencial consiste em enviar, reverter ou parar a corrente de fase móvel. É um sistema composto por um sistema propulsor, geralmente uma bomba tipo seringa bi-direccional, uma válvula multi-posições e um sistema de detecção de sinal (Lapa et al., 2000). Os sistemas de análise por injeção sequencial apresentam algumas vantagens quando comparadas com as técnicas de fluxo, nomeadamente equipamentos mais simples, necessidades de baixos volumes de reagentes e amostra e a versatilidade do sistema quando se tornam necessárias alterações nas configurações dos métodos. Trata-se de uma técnica em que a sincronização entre a colecta da amostra, aspiração dos reagentes e manipulação da válvula é fundamental (Legnerová et al., 2002; Lapa et al., 2000).

A técnica de análise por injeção sequencial (SIA) tem sido reportada na literatura por vários autores para análise de compostos presentes em águas residuais.

Lapa et al., (2000) desenvolveram um método para determinação de compostos fenólicos em águas residuais utilizando um sistema de análise por injeção sequencial e um outro sistema para análise simultânea de nitritos, nitratos, sulfatos e fenóis em águas residuais, também recorrendo a um sistema (SIA).

Haghighi e Kurd (2004) propuseram um sistema de análise sequencial para determinação de azoto amoniacal e nitrato por espectrometria de absorção molecular em fase gasosa.

Legnerová et al., (2002) apresentaram um sistema automático para monitorização simultânea de nitratos e nitritos em águas superficiais, baseado num sistema SIA.

4.2 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas para análise no sistema de análise por injeção sequencial foram retiradas da instalação laboratorial durante a operação dos reactores. Após recolhidas dos pontos de amostragem, as amostras foram filtradas em filtros de 0.2 μm com diâmetro de 30 mm, (GyroDisc SYr. CA-PC – Orange Scientific).

4.3 EQUIPAMENTO

O sistema de análise por injeção sequencial (INSIA) utilizado foi desenvolvido pela Paralab (Portugal). O equipamento consiste em duas válvulas de selecção multi-posições com oito entradas e uma saída central usada como sistema de injeção; dois sistemas de desgasificação para remoção de pequenas bolhas de ar da tubagem e dois detectores com um LED de 540 nm e 470 nm, respectivamente para a detecção de nitratos/nitritos e azoto amoniacal (Figura 4-1). São usados tubos PTEE 0.6 mm d.i. com conectores.

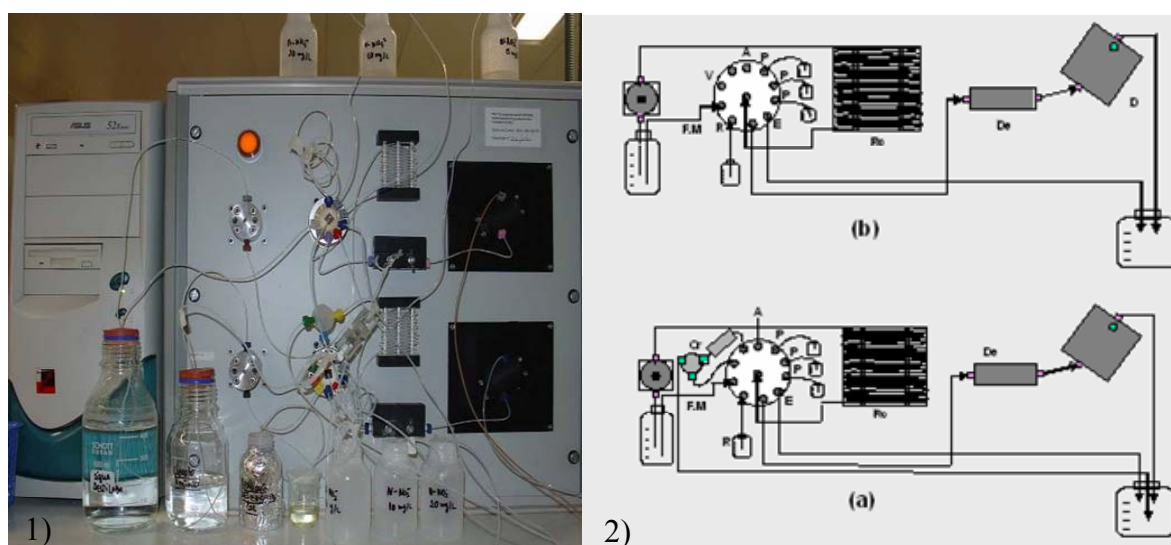


Figura 4-1 (1) Imagem dos módulos de análise de azoto amoniacal; (2) Representação esquemática dos módulos de análise do azoto amoniacal (b) e dos nitritos e nitratos (a). A- amostra, Cr – coluna de redução de cádmio; De – degaseificador; D – detector; E- esgoto; F.M – fase móvel; P- padrões; R- reagentes; Rc – reacção.

O software de aquisição e controlo do equipamento (LABSIA) foi desenvolvido pela Paralab (Portugal) em linguagem de programação gráfica LabVIEW (National Instruments). A comunicação entre o equipamento e o computador é efectuada através do protocolo RS 232 C standard e de uma placa de aquisição PCI 6025 (National Instruments). Os cálculos das concentrações foram automaticamente calculados pelo software usando calibrações que foram determinadas e gravadas no software pelo menos duas vezes por semana. Os valores determinados pelos detectores foram adquiridos e gravados em ficheiros tipo txt.

O software é constituído por um painel frontal principal, onde constam três sub-menus: *principal*, que permite atribuir os nomes aos parâmetros que serão analisados. Também aqui serão chamadas, através dos botões presentes, as janelas onde se analisarão os parâmetros; *bombas*,

dá a possibilidade de visualizar a troca de informação entre o software e as bombas e *analógicos*, onde estão presentes as configurações da placa analógica (Figura 4-2).



Figura 4-2 Menu principal do software de controlo e aquisição (LABSIA) do sistema de análise por injeção sequencial (INSIA)

Na figura 4-3 encontram-se os painéis que são a interface do utilizador na implementação dos métodos analíticos. O painel “VISUAL” permite visualizar a tabela com os resultados obtidos, um gráfico para ver a aquisição de sinal e os botões que permitem controlar o processo, desde “Iniciar” uma sequência de acontecimentos, fazer uma análise (“Analisar”) ou calibração (“Calibrar”). Neste painel é também possível controlar manualmente os aparelhos bastando escolher a opção manual no botão “Man/Auto”. Na bomba surge um local para especificar o caudal pretendido, sendo possível ordenar a marcha da bomba. A válvula pode ser controlada posição a posição pelo botão “Step” e retorna à posição 1 com o botão “Home”.

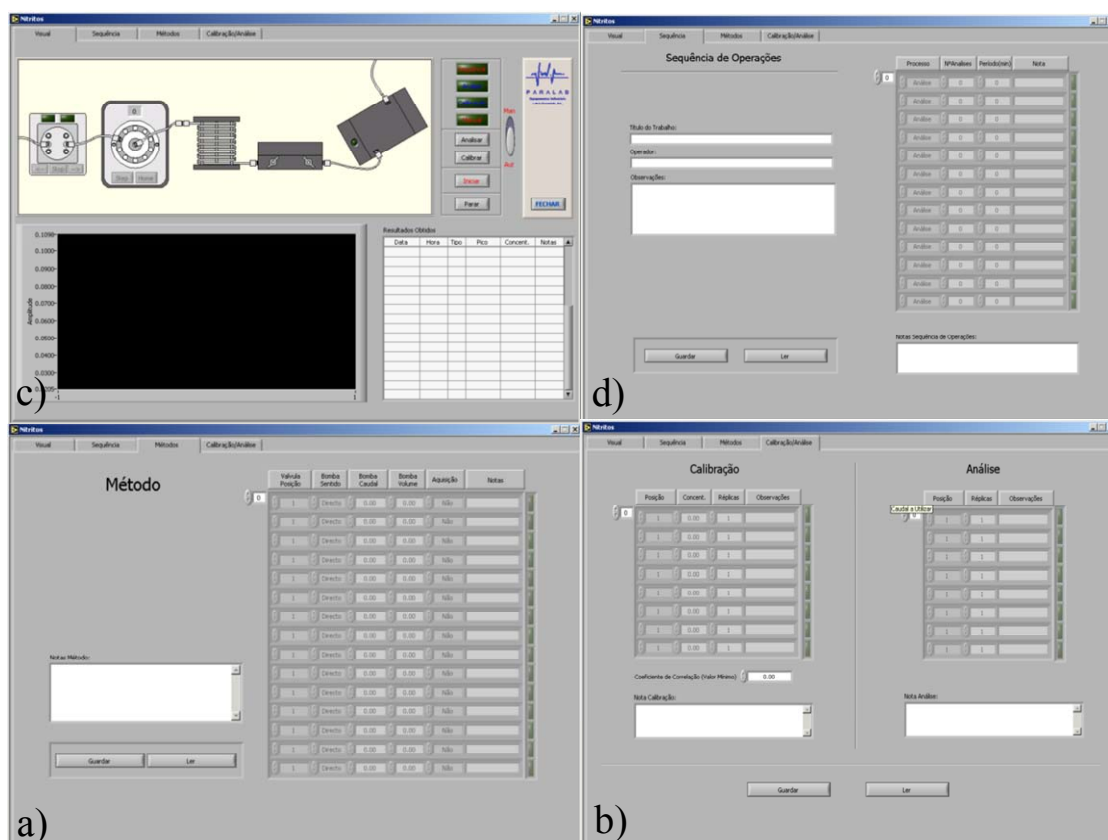


Figura 4-3 Painéis de controlo do software LABSIA. (a) Painel “VISUAL”; (b) painel “SEQUÊNCIA”; (c) painel “MÉTODOS” e painel “CALIBRAÇÃO”.

No painel “SEQUÊNCIA” é possível especificar uma sequência de análises e calibrações, assim como a introdução de dados relevantes que irão aparecer no relatório associado à sequência. Quando é seleccionada a opção “Análise” é possível escolher o número de análises pretendidas, assim como a periodicidade destas. Existe a possibilidade de “Guardar” as sequências para posteriormente “Ler” ou usar noutras análises.

No painel “MÉTODO” o utilizador especifica o método a ser utilizado. Esta especificação é feita passo a passo. Para cada passo especifica-se a posição da válvula (posição VAR para os padrões e amostras), o sentido da bomba, o caudal ($\mu\text{l/s}$) e o volume (μl) desta. É também definido se existe ou não aquisição neste passo. Nos passos para os quais está a aquisição ligada é obtido um pico, que corresponde ao sinal de passagem da amostra + reagentes no detector.

No painel “CALIBRAÇÃO/ANÁLISE” são definidas as portas que irão ser utilizados na posição VAR especificada no método. É também possível especificar o número de réplicas pretendidas para cada linha. No caso da calibração é ainda necessário introduzir a concentração dos padrões, para que possam ser obtidos os dados de calibração. Pode ainda dizer-se qual o valor mínimo

para o coeficiente de correlação entre os pontos obtidos para os padrões. Caso o coeficiente obtido seja inferior ao valor especificado é mantida a calibração anterior e é assinalado um erro.

4.4 DETERMINAÇÃO DE NITRATOS E NITRITOS

Os nitratos e nitritos são analisados no INSIA de acordo com o método desenvolvido pela Paralab (Portugal). O princípio do método de análise dos nitritos baseia-se na reacção do ião nitrito com uma amina aromática, sulfanilamida, conduzindo à formação de um composto de diazónio, o qual reage com uma segunda amina aromática, N(1-naftil)etilinodiamina diidrocloro, para formar um azoderivado com uma coloração púrpura, sendo determinado espectrofotometricamente a 540 nm. Os nitratos são detectados da mesma forma, mas com uma redução prévia a nitrito numa coluna de cádmio como agente redutor (Figura 4-4). Quando uma amostra é analisada, é constituída simultaneamente por nitritos e nitratos. O valor obtido da análise dos nitratos, corresponde efectivamente ao doseamento dos nitritos da amostra mais os nitritos resultantes da redução dos nitratos. No tratamento final dos dados, ao valor total é subtraída a concentração dos nitritos, obtendo assim a concentração real de nitratos na amostra.

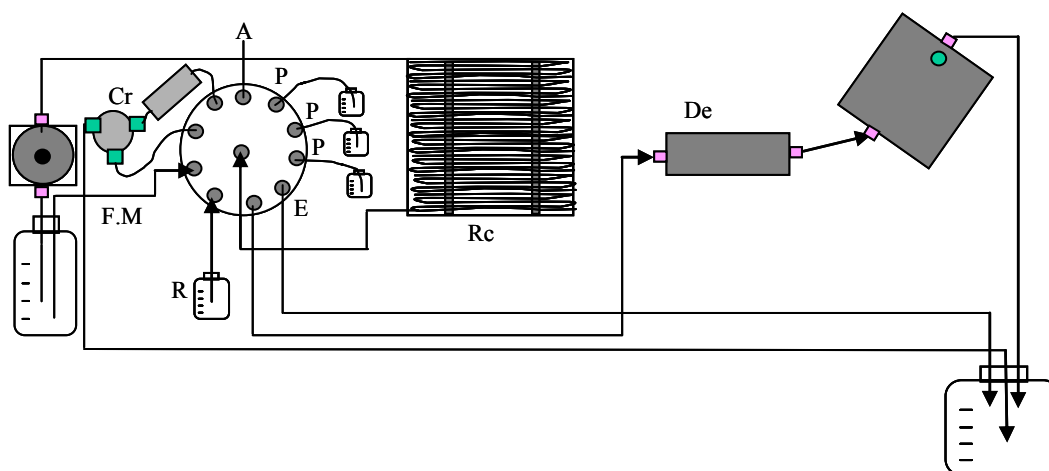


Figura 4-4 Módulo de determinação dos nitritos e nitratos. Cr- coluna de crómio; FM – fase móvel; P – padrões; R – reagente; E – Esgoto; Rc – reacção; De – detector; A – amostra.

Os reagentes utilizados na análise dos nitratos e nitritos estão apresentados na Tabela 4-1. Os métodos foram otimizados relativamente aos desenvolvidos pela Paralab, tendo funcionado com as sequências apresentadas nas tabelas Tabela 4-2 e Tabela 4-3. Na Figura 4-5 estão apresentados exemplos dos picos obtidos durante a análise dos nitritos e nitratos.

Tabela 4-1 Soluções usadas para análise de nitratos e nitritos no INSIA.

SOLUÇÕES	PREPARAÇÃO
Reagente de desenvolvimento de cor	<ul style="list-style-type: none"> - Dissolver 1.33 g de cloreto de amónio em cerca de 150 mL de água, adicionar 13 mL de ácido clorídrico concentrado (37%) e depois adicionar 2.5 g de sulfanilamida. Após dissolução completa, ajustar o volume a 250 mL. - Dissolver 0.25 g de cloridrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina em 250 mL de água. - Misturar o conteúdo dos dois balões volumétricos num frasco de polietileno opaco e guardar no frigorífico até à sua utilização. Nestas condições o reagente é estável por um mês.
Preparação de cádmio	<ul style="list-style-type: none"> - Lavar 25 g de grânulos de Cádmio (tamanho entre 0.3 e 1.6 mm) com ácido clorídrico 6N e depois passar por água. Lavar o Cádmio com uma solução de sulfato de cobre a 2% durante 5 min ou até que a cor azul fique mais tênue. Decantar e repetir com sulfato de cobre fresco até que se comece a formar um precipitado castanho. Lavar, cuidadosamente, com água para remover o cobre precipitado.
Reagente para activação da coluna de cádmio (fase móvel)	Dissolver 1 g de EDTA em aproximadamente 150 ml de água destilada. Adicionar 10 g de cloreto de amónio, dissolver, e completar o volume a 500 mL. Verificar se o pH da solução se situe entre 8.5 e 10. Se necessário, adicionar algumas gotas de amoníaco a 25% para corrigir o valor de pH.
Solução Stock de Nitratos	Preparar 1 litro de solução mãe de 500 mg N-NO ₃ /L, procedendo do seguinte modo: <ol style="list-style-type: none"> 1- pesar 3.61 g de KNO₃ para um balão de 1 litro; 2- ajustar o volume com água destilada; 3- guardar no frigorífico como solução stock para usar na preparação dos padrões, de acordo com a gama de concentrações pretendida.
Solução Stock de Nitritos	Preparar 1 litro de solução mãe de 500 mg N-NO ₂ /L, procedendo do seguinte modo: <ol style="list-style-type: none"> 1- pesar 2.46 g de NaNO₂ para um balão de 1 litro; 2- ajustar o volume com água destilada; 3- guardar no frigorífico como solução stock para usar na preparação dos padrões, de acordo com a gama de concentrações pretendida.

Reagentes: Cloreto de Amónio, VWR (Biomultis); Ácido Clorídrico 37, Panreac (Vidrolab); Cloridrato de N-(1-naftil)-etilenodiamina, VWR (Biomultis); Sulfanilamida, VWR (Biomultis); Cádmio em pó (0.3-1.6 mm), VWR (Biomultis); Sulfato de Cobre, Riedel (Vidrolab); EDTA, Panreac (Vidrolab); Amoníaco 25%, Panreac (Vidrolab); Nitrito de sódio, VWR (Biomultis); Nitrato de Potássio, VWR (Biomultis).

A análise das amostras no INSIA consiste basicamente na aspiração sequencial de quantidades definidas de amostra e reagente que ficam adjacentes umas às outras na tubagem (reação). Após a válvula ser alterada para a posição de detecção, o fluxo reverte e as zonas de amostra e reagentes dispersam umas nas outras promovendo-se a reação à medida que avançam ao longo da tubagem para o detector.

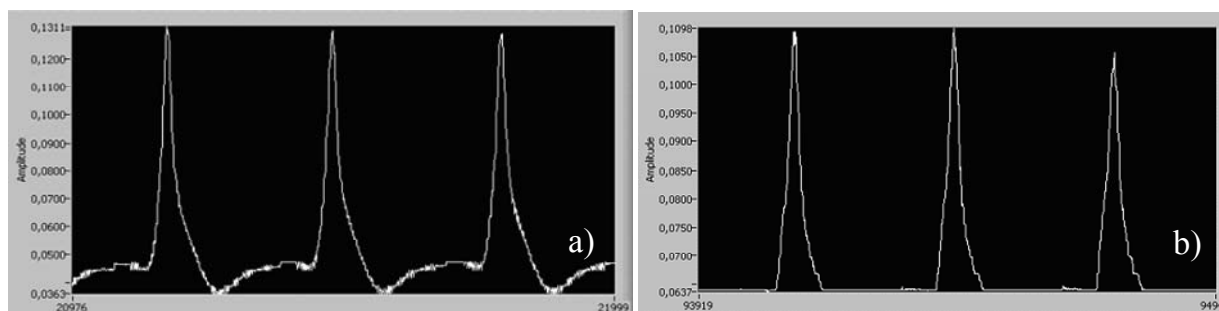


Figura 4-5 Picos obtidos referentes à análise dos nitratos (a) e nitritos (b).

O primeiro passo na sequência de análise dos nitratos consiste numa limpeza do sistema (coluna + tubagens) com fase móvel. Depois é passada a amostra duas vezes para voltar a limpar os sistemas agora já com a amostra e activar a coluna de cádmio com a fase móvel. Finalmente, a amostra é aspirada, enviada para a coluna de cádmio onde os nitratos são reduzidos a nitritos, é aspirada uma quantidade de amostra reduzida, é aspirado líquido da fase móvel e reagente e a mistura é enviada para o detector sendo então iniciada a aquisição do sinal.

Tabela 4-2 Sequência utilizada para análise dos nitratos, numa gama de 5 a 100 mg N/L.

POSIÇÃO	SENTIDO	BOMBA ($\mu\text{L}/\text{s}$)	VOLUME (μL)	ADQUIRIR
var	Inverso	80	50	Não
7	Directo	80	100	Não
var	Inverso	80	400	Não
4	Inverso	80	400	Não
2	Directo	60	600	Não
3	Inverso	80	200	Não
7	Directo	80	250	Não
var	Inverso	80	300	Não
4	Inverso	80	100	Não
2	Directo	60	400	Não
3	Inverso	80	150	Não
7	Directo	80	170	Não
var	Inverso	80	500	Não
4	Inverso	80	150	Não
2	Directo	60	650	Não
3	Inverso	80	50	Não
4	Inverso	80	200	Não
5	Inverso	80	150	Não
6	Directo	80	2000	Sim

Na análise dos nitritos, são usadas três sequências de limpeza das tubagens sendo a última sequência a que corresponde efectivamente à análise da amostra através da aspiração de fase móvel, amostra e reagente. Nesta etapa é activada a aquisição de sinal para processamento dos dados.

Tabela 4-3 Sequência utilizada para análise dos nitritos, numa gama de 5 a 50 mg N/L.

POSIÇÃO	SENTIDO	BOMBA (μL/s)	VOLUME (μL)	ADQUIRIR
var	Inverso	80	600	Não
7	Directo	80	650	Não
var	Inverso	80	600	Não
7	Directo	80	650	Não
var	Inverso	80	650	Não
7	Directo	80	1000	Não
var	Inverso	80	10	Não
4	Inverso	80	270	Não
5	Inverso	80	140	Não
6	Directo	80	2000	Sim

O método referente à análise dos nitratos envolve mais etapas de limpeza para garantir que não ficam resíduos das análises anteriores acumulados na coluna de cádmio, enquanto que no caso da análise dos nitritos esta questão não se coloca, sendo por isso mais fácil garantir a limpeza das tubagens com a fase móvel.

As curvas de calibração e os limites de detecção na análise dos nitritos e nitratos pelo método de análise por injeção sequencial são apresentados na Tabela 4-4. Considerou-se que o limite superior do erro associado à ordenada na origem poderia representar o valor mínimo detectável.

Tabela 4-4 Curvas de calibração e limites de detecção na análise dos nitritos e nitratos por injeção sequencial.

IÃO	GAMA DE CONCENTRAÇÃO (mg/L)	CURVAS DE CALIBRAÇÃO	LIMITE DE DETECÇÃO
nitrato (N-NO ₃)	5 a 100	$y=(0.459\pm 0.059)\text{pico} + (-0.598\pm 0.005)$	0.518
nitrito (N-NO ₂)	5 a 50	$y=(0.442\pm 0.043)\text{pico} + (0.329\pm 0.03)$	0.485

4.5 DETERMINAÇÃO IÃO AMÓNIO

O método para doseamento do ião amónio no INSIA foi desenvolvido, com o propósito de redução na quantidade de amostra necessária para análise e analisando a possibilidade de efectuar a análise em contínuo dos iões de azoto durante a operação dos reactores.

O método foi desenvolvido a partir do método de Nessler. O princípio do método baseia-se na decomposição do reagente de Nessler num composto cuja cor pode variar entre o alaranjado e o

castanho, quando na presença de amoníaco, sendo detectado a 470 nm. A reacção ocorre em meio básico (reagente de Nessler). O módulo de análise do amónio compreende uma válvula multiposições, a tubagem para reacção, o detector e a bomba tipo seringa para inversão do fluxo (Figura 4-6).

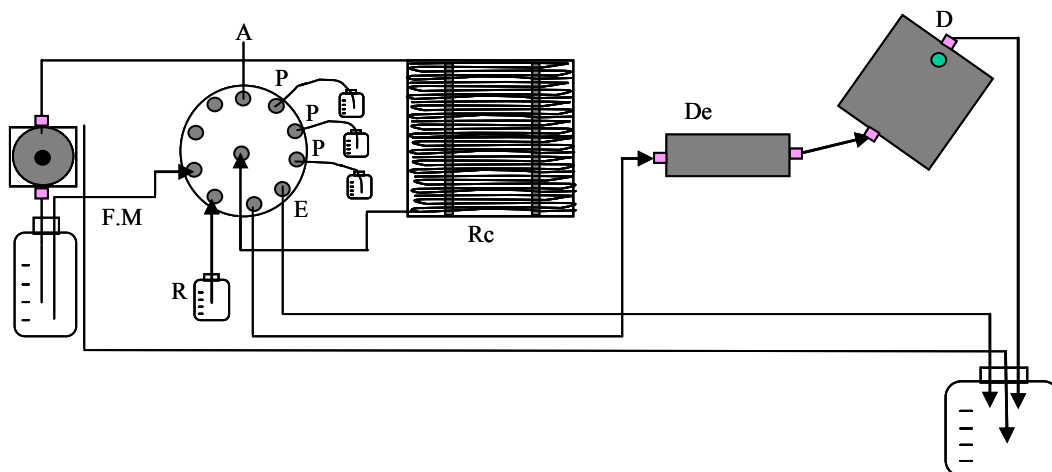


Figura 4-6 Módulo de determinação do ião amónio. F.M – Fase móvel; P – padrões; R – reagente de Nessler; E – Esgoto; Rc – reacção; De – detector; A – amostra.

Os reagentes utilizados e as soluções preparadas estão apresentadas na Tabela 4-5.

Tabela 4-5 Soluções usadas para análise de nitratos e nitritos no INSIA.

SOLUÇÕES		PREPARAÇÃO
Fase móvel		Água destilada.
Reagente de Nessler		Adquirido (Panreac, Espanha)
Solução amónio	Stock de ião	Preparar 1 litro de solução mãe de 500 mg N-NH ₄ ⁺ /L, procedendo do seguinte modo: 1- pesar 1.911 g de NH ₄ Cl para um balão de 1 litro; 2- ajustar o volume com água destilada; 3- guardar no frigorífico como solução stock para usar na preparação dos padrões, de acordo com a gama de concentrações pretendida.
Reagentes: Cloreto de Amónio, Pronolab (Portugal); Reagente de Nessler, Panreac (Espanha).		

A análise do ião amónio no INSIA segue o mesmo princípio utilizado na análise dos iões nitrito e nitrato, que consiste na aspiração sequencial de quantidades definidas de amostra e reagente que ficam adjacentes umas às outras na tubagem (reacção). Os parâmetros como o volume de amostra aspirada, volume de reagente de Nessler e fase móvel foram estudados e otimizados.

A sequência utilizada para a análise do ião amónio no INSIA por injeção sequencial está apresentada na Tabela 4-6.

Tabela 4-6 Sequência utilizada para análise do ião amónio, numa gama de 0.5 a 40 mg N/L.

POSICÃO	SENTIDO	BOMBA (μL/S)	VOLUME (μL)	ADQUIRIR
var	Inverso	80	600	Não
7	Directo	80	650	Não
var	Inverso	80	600	Não
7	Directo	80	650	Não
var	Inverso	80	650	Não
7	Directo	80	1000	Não
var	Inverso	80	10	Não
4	Inverso	80	300	Não
5	Inverso	80	140	Não
6	Directo	80	2000	Sim

Foram estudadas várias sequências de análise, mas o método descrito na Tabela 4-6 foi aquele que melhor se ajusta aos resultados obtidos pelo método convencional. Nestas condições, o ião amónio pode ser analisado numa gama de 0.5 a 40 mgN/L. Para outras gamas, torna-se necessário optimizar outras sequências de análise. As interferências do método são as descritas no Standard Methods para o método de Nessler convencional.

Após análise das amostras, obtém-se a imagem dos picos (Figura 4-7) correspondentes ao sinal obtido no detector, bem como os dados referentes à análise, nomeadamente o cálculo automático das concentrações presentes, desde que tenha sido efectuada previamente a calibração com os padrões adequados do ião.

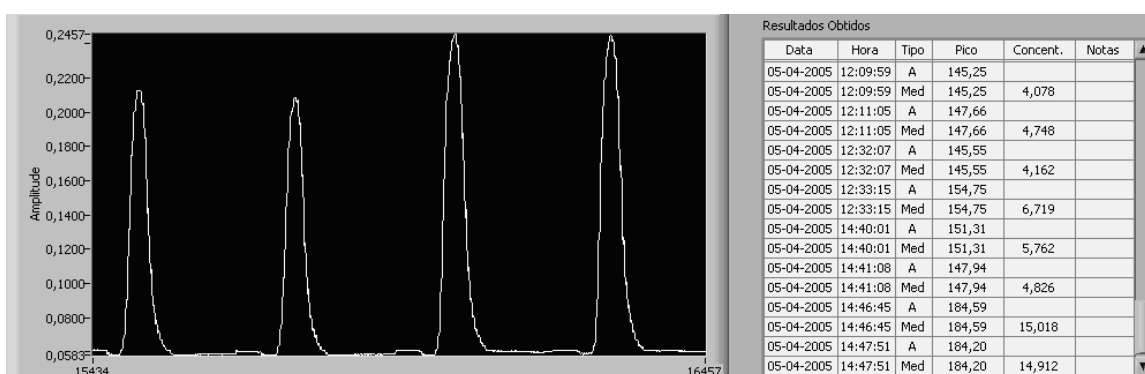


Figura 4-7 Picos obtidos durante a análise das amostras contendo o ião amónio.

As curvas de calibração e os limites de detecção na análise do ião amónio pelo método de injeção sequencial e pelo método espectrofotométrico são apresentados na Tabela 4-7.

Considerou-se que o limite superior do erro associado à ordenada na origem poderia representar o valor mínimo detectável.

Na análise pelo método espectrofotométrico convencional, são adicionados 125 µl de reagente de Nessler a 3 ml de amostra, sendo a leitura efectuada a 425 nm, após 10 minutos de reacção. Um ensaio em branco é preparado nas mesmas condições.

Tabela 4-7 Curvas de calibração e limites de detecção na análise do ião amónio pelo método espectrofotométrico e análise por injeção sequencial, numa gama de 0.5 a 40 mg/L.

MÉTODOS	CURVAS DE CALIBRAÇÃO	LIMITE DE DETECÇÃO
Espectrofotométrico	$y=(6.177\pm 0.146)ABS + (0.013\pm 0.035)$	6.323
INSIA (Análise por injeção sequencial)	$y=(0.101\pm 0.046)pico + (0.144\pm 0.004)$	0.147

4.6 RESULTADOS

A qualidade das análises obtidas pelo sistema INSIA na monitorização da instalação laboratorial foi avaliada através da comparação com os resultados obtidos com o método de Nessler convencional. Foram tiradas várias amostras da corrente de alimentação e da corrente de saída da instalação laboratorial durante a operação dos reactores. As amostras foram analisadas em triplicado. Os dados apresentados nos gráficos das figuras que se seguem, foram obtidos durante um choque efectuado na instalação laboratorial para testar o sistema pericial de controlo, tendo sido aplicado um aumento na concentração de amónio na alimentação, passando de 20 mgN/L para 60 mgN/L. As concentrações de amónio foram determinadas usando o método INSIA e o método de Nessler convencional.

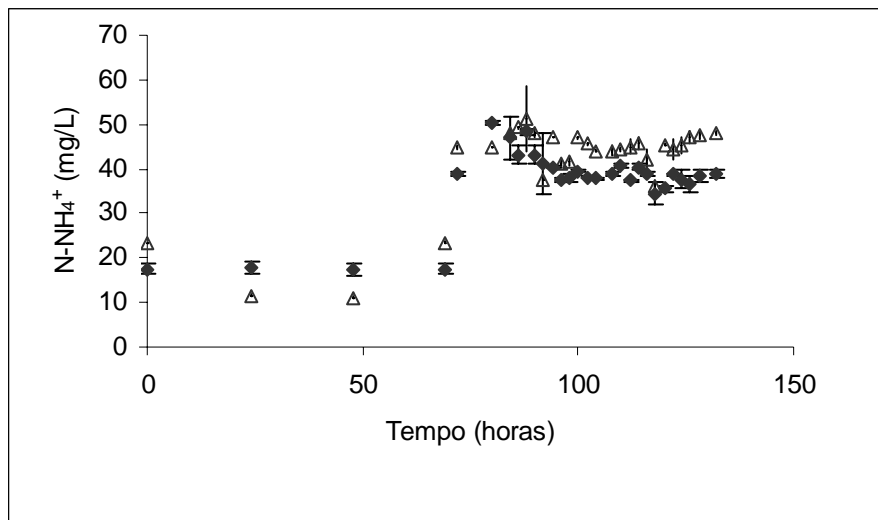


Figura 4-8 Comparação da concentração do ião amónio na corrente de alimentação, determinada pelo método INSIA (◆) e pelo método de Nessler convencional (Δ), durante a operação dos reactores.

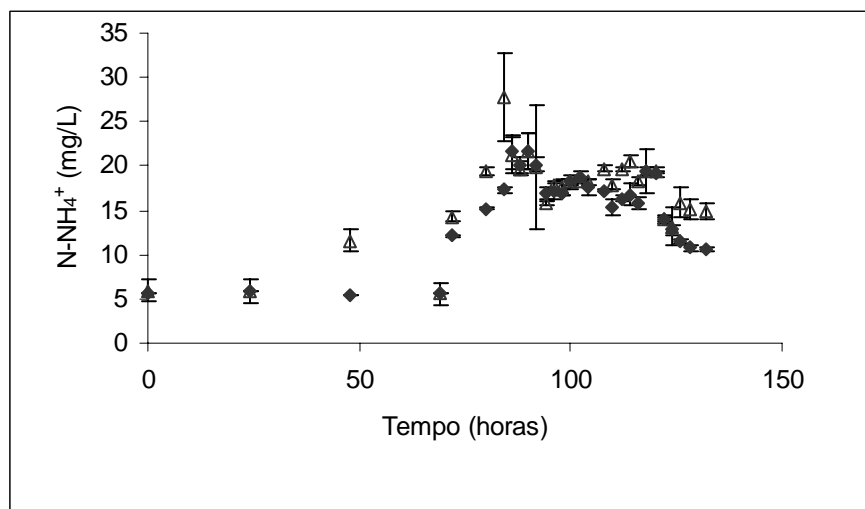


Figura 4-9 Comparação da concentração do ião amónio na corrente de saída, determinada pelo método INSIA (◆) e pelo método de Nessler convencional (Δ), durante a operação dos reactores.

Da comparação dos valores das concentrações do ião amónio determinado pelos dois métodos (Figura 4-8 e Figura 4-9), verificou-se a existência de uma boa proximidade entre os dois métodos, apresentando em ambos os casos o mesmo perfil de evolução ao longo do tempo. A média do desvio entre o método INSIA e o método de Nessler convencional, para a concentração de amónio nas amostras analisadas foi de 12%, sendo o desvio máximo e mínimo, respectivamente de 29% e 0.14%.

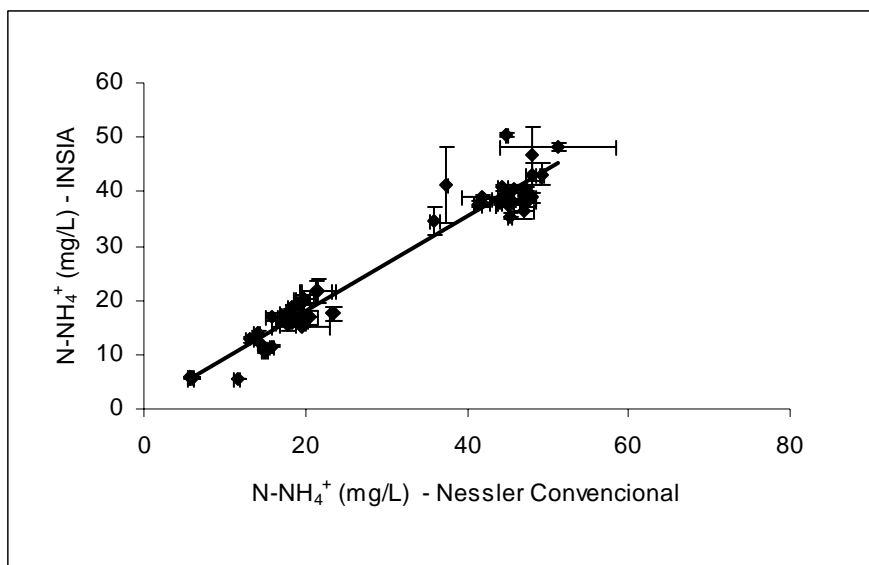


Figura 4-10 Correlação linear entre as concentrações de amónio determinadas pelo método INSIA e pelo método de Nessler convencional

A correlação linear obtida pela comparação das concentrações de amónio obtidas por ambos os métodos está apresentada na Tabela 4-8. O coeficiente de correlação e o declive apresentam valores próximos de um, o que indica a existência de uma boa aproximação entre ambos os métodos.

Tabela 4-8 Correlação linear entre ambos os métodos ($n=24$)

DECLIVE	ORDENADA NA ORIGEM	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R)
0.875	0.482	0.976

Na Tabela 4-9 estão apresentados os resultados obtidos na análise de oito amostras que foram retiradas aleatoriamente da instalação laboratorial para verificar a fiabilidade do método INSIA na determinação do ião amónio. Pode verificar-se que o desvio relativo máximo obtido foi de 31%, sendo um valor próximo do obtido para o caso das 24 amostras comparadas na Figura 4-10.

Tabela 4-9 Comparação dos resultados obtidos para oito amostras retiradas da instalação laboratorial, na determinação do ião amónio (n=3)

INSIA (mg/L)	DESVIO PADRÃO (mg/L)	NESSLER		DESVIO ABSOLUTO (mg/L)	DESVIO RELATIVO (%)
		CONVENCIONAL (mg/L)	DESVIO PADRÃO (mg/L)		
19.73	0.70	19.44	0.09	0.29	28.76
4.75	0.69	4.48	0.06	0.27	27.16
17.45	1.05	17.32	0.07	0.13	12.98
2.36	0.11	2.68	0.09	0.32	31.99
20.60	1.20	20.75	0.06	0.16	15.50
4.32	1.10	4.50	0.19	0.17	17.21
18.76	3.13	18.96	0.03	0.20	19.60
7.33	2.00	7.22	0.03	0.11	10.79

4.7 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido um método baseado em injeção sequencial para determinação do ião amónio num efluente sintético tratado numa instalação laboratorial com tratamento integrado de carbono e azoto. O método foi comparado com o procedimento de análise espectrofotométrica convencional (método de Nessler). O método para análise do azoto amoniacal foi desenvolvido, para uma gama de 0.5 ppm a 40 ppm.

A metodologia de análise desenvolvida apresenta várias vantagens quando comparada com o método de Nessler convencional, nomeadamente: menor volume de reagentes e amostra, facilidade de adaptação do método a outras gamas de concentrações; facilidade de manipulação; simplicidade e robustez do sistema e possibilidade de integrar num sistema de análise contínua, o que é importante para integração em sistemas de monitorização e controlo.

4.8 BIBLIOGRAFIA

- B. Hagheghi, S. Farrokhi Kurd (2004). Sequential flow injection analysis of ammonium and nitrate using gas phase molecular absorption spectrometry. *Atlanta*, 64, 688-694.
- D. Gabriel, J. Baeza, F. Valero, J. Lafuente (1998) A novel FIA configuration for the simultaneous determination of nitrate and nitrite and its use for monitoring in urban waste water treatment plant based on NID criteria. *Analytica Chimica Acta*, 359, 173-183.
- I. Rocha, EC. Ferreira, On-line simultaneous monitoring of glucose and acetate with FIA during high cell density fermentation of recombinant *E. coli*, *Analytica Chimica Acta* 462, 293-304, 2002.

Rui A.S. Lapa, José L.F.C. Lima and Ivone V.O.S. Pinto, Determination of phenolic compounds in wastewaters by sequential injection analysis and spectrophotometry, *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 76(1), 69-76, 2000.

Rui A.S. Lapa, José L.F.C. Lima e Ivone V.O.S. Pinto (2000) Sequential injection analysis-based system for on-line monitoring of nitrite and nitrate in wastewaters. *Analytical Sciences*, 16, 1157-1160.

Rui A.S. Lapa, José L.F.C. Lima e Ivone V.O.S. Pinto (2000) Simultaneous determination of nitrate, nitrite, sulphate and phenolic compounds, by sequential injection analysis, in wastewaters. *Analisis* 20, 295-301.

Ruzicka, J. (1992) The second coming of flow injection analysis, 261, 3-10.

Ruzicka J., Hansen E.H, (1975) *Anal. Chim. Acta*, 78, 145.

Wentzel M.C., Ekama G.A, Marais G.v.R. (1992) Process and modelling of nitrification denitrification biological excess phosphorous removal systems, a review, *Water Science Technol.* 26(6), 59-82.

Zlatuse Legnerová, Petr Solich, Hana Sklenářová, Dalibor Satinsky, Rof Karlicek (2002). Automated simultaneous monitoring of nitrate and nitrite in surface water by sequential injection analysis. *Water Research* (36), 2777-2783.

CAPÍTULO 5

INTERACÇÃO ENTRE DESNITRIFICANTES E METANOGÉNICAS EM BIOMASSA ANAERÓBIA GRANULAR



SUMÁRIO

Neste capítulo está descrito um estudo sobre interacções entre a população desnitrificante e a população metanogénica presentes em biomassa anaeróbia granular. Foi estudado também o potencial uso da biomassa anaeróbia granular como inoculo para a remoção combinada de carbono e nitrato num reaktor tipo UASB. A actividade metanogénica específica (AME) da biomassa granular na presença de acetato, H_2/CO_2 , propionato, butirato e etanol como substratos individuais foi estudada na presença de nitrato numa gama de concentrações de 5 a 500 $mgN-NO_3.L^{-1}$. Para todos os substratos, a redução da actividade metanogénica específica foi mais acentuada do que esperado, considerando um modelo simples de competição pelo substrato entre sintróficas/metanogénicas e desnitrificantes, provavelmente devido à inibição pelo nitrato ou por intermediários da desnitrificação, como nitrito e óxidos nitrosos. A produção de metano a partir do acetato (1920 $mg\ CQO/L$) na presença de 300 $mgN-NO_3.L^{-1}$, apresentou um atraso de 25 horas, sendo observada apenas uma conversão marginal de N em N_2 (14%), não sendo observada amonificação, indicando que o nitrato é o principal factor de redução da actividade metanogénica específica das bactérias acetoclásticas. As incubações sucessivas efectuadas para verificar a adaptabilidade da biomassa granular anaeróbia ao nitrato na presença de acetato (1920 $mg\ CQO/L$) e nitrato (300 $mgN-NO_3.L^{-1}$) mostraram que a biomassa granular anaeróbia apresenta capacidade de aumentar a produção de azoto gasoso, sendo portanto possível a aclimatização a condições de desnitrificação. Após um período de aclimatização de dois meses, a operação em contínuo de um reaktor inoculado com biomassa anaeróbia granular, alimentado com azoto numa gama de 0,1 a 0,33 $kgN-NO_x/m^3.d$ e acetato $3,1\pm 0,5\ kg\ COD/m^3.d$, confirmou um processo de desnitrificação eficiente, sendo a produção de N_2 aproximadamente 100% da carga de azoto aplicada. O metano foi produzido a partir do acetato remanescente do processo de desnitrificação, e a biomassa anaeróbia granular apresentava uma AME de 77% da actividade acetoclástica inicial, e 61% da actividade hidrogenofílica inicial.

5.1 INTRODUÇÃO 5.2 MATERIAL E MÉTODOS 5.3 RESULTADOS 5.4 CONCLUSÃO

5.5 BIBLIOGRAFIA

5. INTERACÇÃO ENTRE DESNITRIFICANTES E METANOGÉNICAS EM BIOMASSA ANAERÓBIA GRANULAR

5.1 INTRODUÇÃO

Os efluentes tratados anaerobiamente necessitam de um pós tratamento para remoção de azoto para conseguir atingir os níveis impostos para descarga, especialmente quando são tratados efluentes com elevada quantidade de material proteico. A nitrificação biológica autotrófica do ião amónio a nitrito e nitrato, seguida da desnitrificação do nitrato a azoto gasoso em reactores separados é o processo usado mais comumente para remoção de azoto dos efluentes. Contudo, apesar de os processos de nitrificação e digestão anaeróbia requererem condições ambientais diferentes para ocorrerem, foi observada a possibilidade de integração da desnitrificação em digestores anaeróbios de alta carga, em determinadas circunstâncias. Alternativas às configurações tradicionais para o processo de desnitrificação foram propostas há alguns anos, em que a desnitrificação ocorre no reactor metanogénico (Kuruda et al., 1988; Hanaki e Polprasert, 1989; Akunna e tal., 1992).

Hendriksen e Ahring (1996) observaram uma remoção de azoto e carbono de 99%, quando concentrações de 336 mgN-NO₃/L.dia e 6600 mg COD/L.dia eram aplicadas ao mesmo reactor tipo UASB, onde a desnitrificação e metanogénese ocorriam respectivamente no fundo e no topo do reactor. Na literatura têm sido também descritas outras aplicações com diferentes configurações para tratar efluentes sintéticos ou industriais recorrendo à desnitrificação e metanogénese (Akunna et al., 1992, 1994, Garuti et al., 1992, Tilche et al., 1994, Mosquera-Corral et al., 2001, Lacalle et al., 2001).

As interacções entre a população desnitrificante e o consórcio metanogénico foram estudadas em ecossistemas naturais, como no solo e em sedimentos, e em digestores anaeróbios (Roy and Conrad, 1999, Balderstone and Payne, 1976, Hendriksen and Ahring, 1996).

Do ponto de vista termodinâmico, parece clara a competição dos microrganismos redutores do nitrato com as metanogénicas devido à vantagem energética do processo de respiração do nitrato (Stams et al., 2003).

Para além da competição pelo substrato, a inibição do processo de metanogénese por intermediários da desnitrificação, como óxidos de azoto, é apontada por vários autores como sendo o mecanismo mais provável para a supressão da actividade metanogénica na presença de nitrato (Roy e Conrad, 1999, Chen e Lin, 1993, Clarens et al., 1998, Klüber e Conrad, 1998).

O aumento do potencial redox induzido pelo nitrato não parece ser a principal razão para a supressão da actividade metanogénica, dado que potenciais redox muito positivos (+420 mV) não preveniram o início da metanogénese em solos anóxicos (Roy et al., 1997) ou em culturas anóxicas de *Methanosarcina barkery* (Fetzer e Conrad, 1993). Além disso, apesar de manter o potencial redox em -290 mV, foi observado por Akunna et al., 1994, que a produção de metano esteve suprimida após a adição de nitrato.

As interacções entre a desnitrificação e o consórcio anaeróbio devem ser específicas dos grupos tróficos envolvidos. Podem ocorrer diferentes níveis de inibição/competição quando são usados diferentes precursores da metanogénese, directos (acetato e hidrogénio) ou indirectos (propionato, butirato e etanol). Na tabela 5-1 estão apresentadas as reacções de redução do nitrato a azoto gasoso quando na presença de diferentes fontes de energia.

Tabela 5-1 Reacções de desnitrificação, usando acetato, propionato, butirato, etanol e H₂ como dadores de electrões. Cálculo dos $\Delta G_0'$ baseados em dados de Thauer (1977).

Dador de electrões	Reacção	$\Delta G_0'$ [kJ/reacção]
Acetato	$2\text{NO}_3^- + 0,75 \text{H}^+ + 5/4 \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow 5/2 \text{HCO}_3^- + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-989,8
Propionato	$5/7 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{NO}_3^- + 4/7 \text{H}^+ \rightarrow 15/7 \text{HCO}_3^- + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-991,1
Butirato	$0,5 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2\text{NO}_3^- + 0,5 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{HCO}_3^- + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-991,9
Etanol	$5/6 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{NO}_3^- + 1/3 \text{H}^+ \rightarrow 10/6 \text{HCO}_3^- + \text{N}_2 + 11/6 \text{H}_2\text{O}$	-1025,3
H ₂	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-1120,5

A utilização de biomassa anaeróbia granular para remoção combinada de nitrato e carbono apresenta diversas vantagens do ponto de vista prático e é esperado que tenha potencial de reduzir o nitrato a azoto gasoso, como observado por outros autores (Mosquera-Corral *et al.*, 2001, Jenicek et al., 2002). Consequentemente, o estudo do efeito do nitrato na produção de metano pela biomassa anaeróbia granular, na presença de diferentes substratos é de interesse prático tendo sido reportados poucos trabalhos relacionados com esta questão (Hendriksen and

Ahring, 1996, Jenicek et al., 2002). A interacção entre desnitrificantes e metanogénicas foi também estudada no processo de degradação de fenóis num reactor tipo UASB, onde se verificou que a biomassa anaeróbia possui capacidade desnitrificante mesmo com pouca aclimação ao nitrato (Fang *et al.*, 1999).

O objectivo do trabalho apresentado neste capítulo foi estudar a interacção entre o processo de desnitrificação e metanogénese na presença de acetato, hidrogénio, butirato, etanol e H₂/CO₂ em ensaios em descontínuo. A possibilidade de aclimatização da biomassa anaeróbia granular a condições de desnitrificação, usando acetato como dador de electrões, e a aplicação num reactor tipo UASB, foram também objecto de estudo neste trabalho.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 INÓCULO

Neste trabalho foi utilizada biomassa anaeróbia granular, proveniente de um reactor UASB industrial de uma cervejeira. A biomassa antes de ser inoculada foi lavada com uma solução tampão anaeróbia para remover eventuais restos de substrato e armazenada em condições anaeróbias a 4°C. A concentração de SSV era de 40g/L.

5.2.2 ENSAIOS EM DESCONTÍNUO

O objectivo destes ensaios era avaliar a influência da concentração crescente do nitrato (5 a 500 mg N-NO₃⁻/L) na actividade metanogénica específica (AME) com percursos directos e indirectos da metanogénese. Foram utilizados o acetato, o propionato, o butirato, o etanol e o H₂/CO₂. Nos ensaios de controlo, não houve adição de nitrato, e nos ensaios em branco não foram adicionados substratos nem nitrato.

Os ensaios foram conduzidos em frascos selados de 25 ml (substratos líquidos) e 70 ml (substratos gasosos), com um volume útil de 12.5 ml. Os frascos foram incubados a 37°C e 150 rpm sob condições anaeróbias estritas. A produção de metano devido ao possível substrato residual presente na biomassa foi descontada nos valores da taxa de produção de metano.

A concentração de substrato foi de 30 mM para o acetato, propionato e etanol, e 15 mM para o butirato. Os ensaios têm uma concentração de biomassa numa gama de 3-5 g SSV/L. Os substratos gasosos foram aplicados pressurizando os frascos a 1 bar com H₂/CO₂ 80:20 (v/v), nos testes, e N₂/CO₂, nos brancos. O aumento de pressão nos frascos inoculados com

substratos líquidos, ou a diminuição na pressão dos frascos com substratos gasosos (H_2/CO_2), previamente pressurizados a 1 bar, foi monitorizada usando um transdutor de pressão manual, capaz de medir variações de pressão de 2 bar ($0 \text{ to } \pm 202.6 \text{ kPa}$), para uma gama de saída de (-200 a +200 mV) (Colleran et al., 1992). O meio basal usado nos testes, constituído por água destilada, cisteína – HCL (0.5 g/L) e bicarbonato de sódio (3 g/L), foi preparado sub condições anaeróbias estritas, e o pH foi ajustado a 7.0-7.2 com NaOH 8N. Não foram adicionados quaisquer nutrientes ao meio basal. No final da experiência, após estabilização da pressão, os SSV foram medidos e a percentagem de metano presente no espaço vazio dos frascos foi determinada por cromatografia gasosa.

Nos testes com substratos líquidos, a produção de biogás, medido pelo aumento de pressão, envolve a produção de CH_4 , CO_2 e N_2 caso ocorra desnitrificação. Uma parte do CO_2 produzido dissolve-se devido à sua alta solubilidade. Nos testes com substratos gasosos a produção de biogás acompanhada pela diminuição da pressão. De acordo com a espectrometria de conversão do hidrogénio em metano, 5 moles de gás ($4H_2+1CO_2$) são convertidas em 1 mol de CH_4 . Se o hidrogénio for usado preferencialmente para a desnitrificação autotrófica, quando na presença de nitrato, a estequiometria também envolve a conversão de 5 moles de gás (H_2) em 1 mol de gás (N_2), como apresentado na Tabela 5-1. Consequentemente a diminuição de pressão pode ser relacionada à produção de biogás, embora a distinção entre metano ou azoto não seja possível.

5.2.3 ACTIVIDADES DE DESNITRIFICAÇÃO E AMONIFICAÇÃO

Os testes foram realizados em frascos de 500 ml, usando a mesma biomassa e sob as mesmas condições anteriormente descritas. Foram adicionados acetato (1920 mg COD/L – 30 mM) e nitrato (300 mg N/L), tendo sido realizados também controlos sem a adição de nitrato. O acetato, nitrato e ião amónio foram analisados nas amostras retiradas durante a experiência.

5.2.4 ENSAIOS DE ACLIMATIZAÇÃO DA BIOMASSA

Nestes ensaios foi estudado o potencial de aclimatização da biomassa anaeróbia granular à presença de nitrato. Os ensaios foram conduzidos em frascos de 25 ml selados com um volume útil de 12.5 ml. Os frascos foram incubados a 37°C e 150 rpm em condições anóxicas, com biomassa granular anaeróbia. O meio basal foi preparado do mesmo modo que o meio basal anaeróbio, sem a adição de cisteína-HCL. O espaço vazio dos frascos foi lavado com hélio. A concentração de biomassa situou-se numa gama de 3-5 g SSV/L. Os ensaios em branco foram

inoculados sem qualquer adição de substrato. Foram adicionados aos frascos de teste acetato (30 mM) e nitrato (300 mg N-NO₃/L). O aumento de pressão desenvolvido no frascos foi monitorizado da mesma forma que descrito acima. Quando a pressão apresentava valores estáveis, o biogás contido no espaço vazio dos frascos foi analisado, em N₂ e CH₄, o líquido foi removido e a biomassa limpa e incubada de novo nas mesmas condições. Foram realizados quatro ensaios consecutivos.

5.2.5 OPERAÇÃO DE REACTOR EM CONTÍNUO

Um reactor de 8.5 L tipo UASB, inoculado com biomassa anaeróbia granular não aclimatizada com nitrato, operou como sendo a etapa anóxica de uma sequência de um sistema anaeróbio/anóxico/arejado, alimentado com um efluente sintético contendo 2500 mg CQO/L e 20 mg/L N-NH₄⁺. Parte da CQO alimentada ao sistema foi removida no reactor anaeróbio, sendo a CQO remanescente usada no reactor anóxico como dador de electrões para a desnitrificação. No reactor arejado, o azoto amoniacal é convertido em nitritos e nitratos que são recirculados para o reactor anóxico. Após dois meses de operação, a concentração de azoto amoniacal na alimentação foi aumentada para 45 mg/L, o caudal de reciclo aumentou, e o tempo de retenção hidráulico no reactor anóxico diminuiu para valores da ordem das 1.5 horas. Foi estudado o desempenho na remoção da CQO e do azoto, e a actividade metanogénica específica antes e depois do aumento na concentração de azoto aplicada ao reactor.

5.2.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

A carência química de oxigénio (CQO) e os sólidos suspensos voláteis (SSV) foram determinados de acordo com o Standard Methods (APHA *et al.*, 1989). A composição do biogás foi determinada por cromatografia gasosa. A coluna usada na análise detecta a proporção relativa de metano, azoto e CO₂. Na calibração do sistema de cromatografia gasosa, foi usado um padrão contendo 40% de metano, 40% de dióxido de carbono e 20% de azoto.

Os nitratos e nitritos foram analisados por electroforese capilar (BIORAD), sendo as amostras previamente filtradas em membranas de nylon de 0.2 µm (Millipore). A concentração de acetato foi analisada por HPLC, e detectada espectrofotometricamente a 210 nm. A concentração de azoto amoniacal foi determinada pelo método de Nessler, sendo as amostras filtradas previamente em membranas de nylon de 0.2 µm (Millipore).

5.3 RESULTADOS

Nas Figuras 5-1 a 5-5, está apresentado o efeito das concentrações de nitrato crescentes na produção cumulativa inicial (linear) de biogás, nos ensaios inoculados com biomassa granular na presença de diferentes fontes de energia.

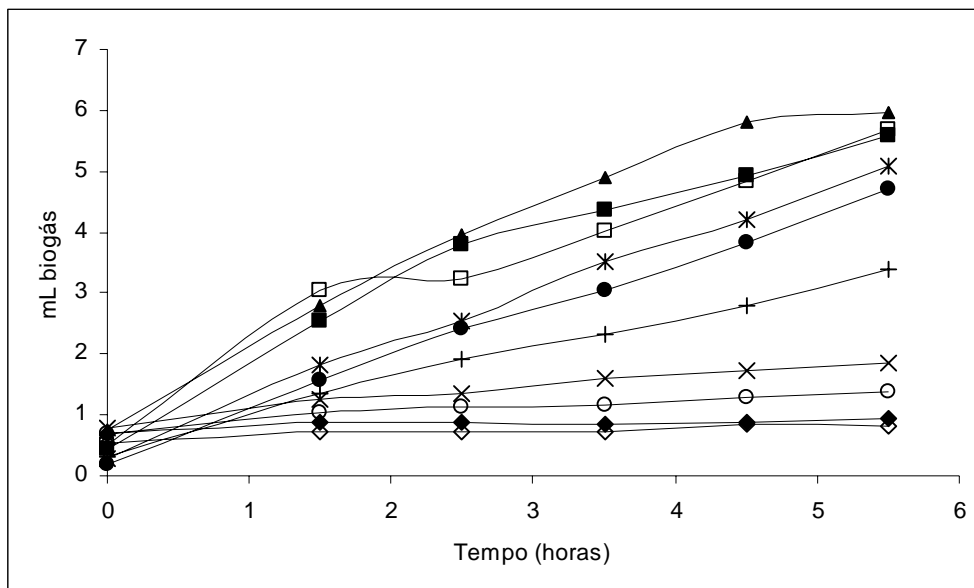


Figura 5-1 Produção cumulativa de biogás usando acetato como fonte de energia, na presença de diferentes concentrações de N-nitrato. Branco(◇) – sem nitrato, sem acetato; controlo (■) –sem nitrato; 5 mg N/L (▲); 10 mgN/L (□); 25 mgN/L (-x); 50 mgN/L (●); 100 mgN/L (+); 200 mgN/L (x); 300 mgN/L (o) e 500 mgN/L (◆).

Tomando em consideração a percentagem de metano presente no biogás acumulado no espaço vazio dos frascos de teste durante a experiência, e o declive inicial de cada uma das curvas das figuras, foi possível determinar a média da actividade metanogénica específica (AME) apresentada pela biomassa, para cada fonte de energia e para cada concentração de nitrato testada. As Figuras 5-6 a Figura 5-10 apresentam a influência da concentração de nitrato na actividade metanogénica específica para cada substrato.

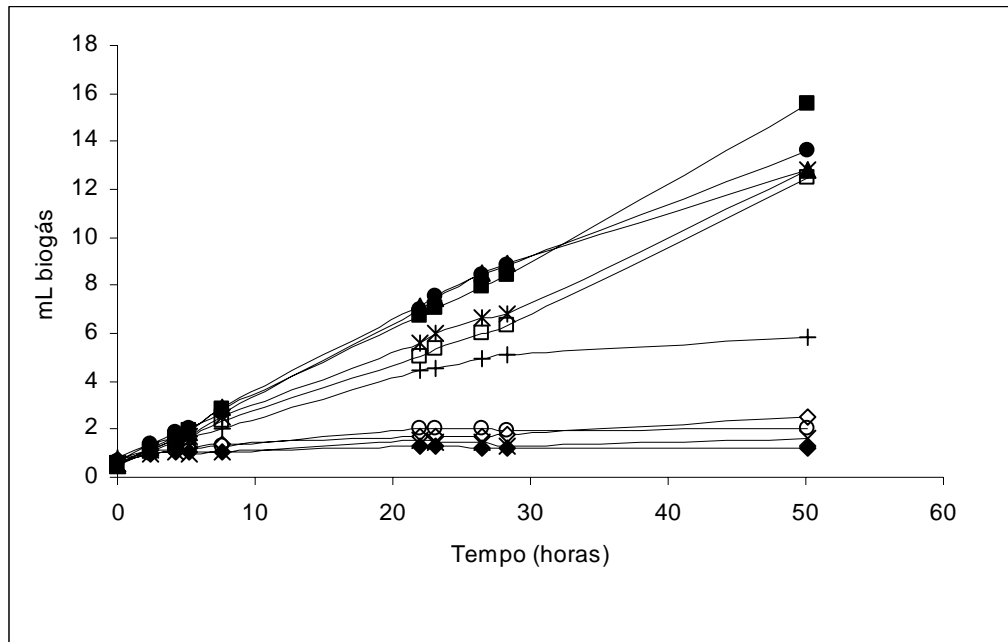


Figura 5-2 Produção cumulativa de biogás usando propionato como fonte de energia, na presença de diferentes concentrações de N-nitrato. Branco (◇) – sem nitrato, sem propionato; controlo (■) –sem nitrato; 5 mg N/L (▲); 10 mgN/L (□); 25 mgN/L (-*); 50 mgN/L (●); 100 mgN/L (+); 200 mgN/L (x); 300 mgN/L (o) e 500 mgN/L (◆).

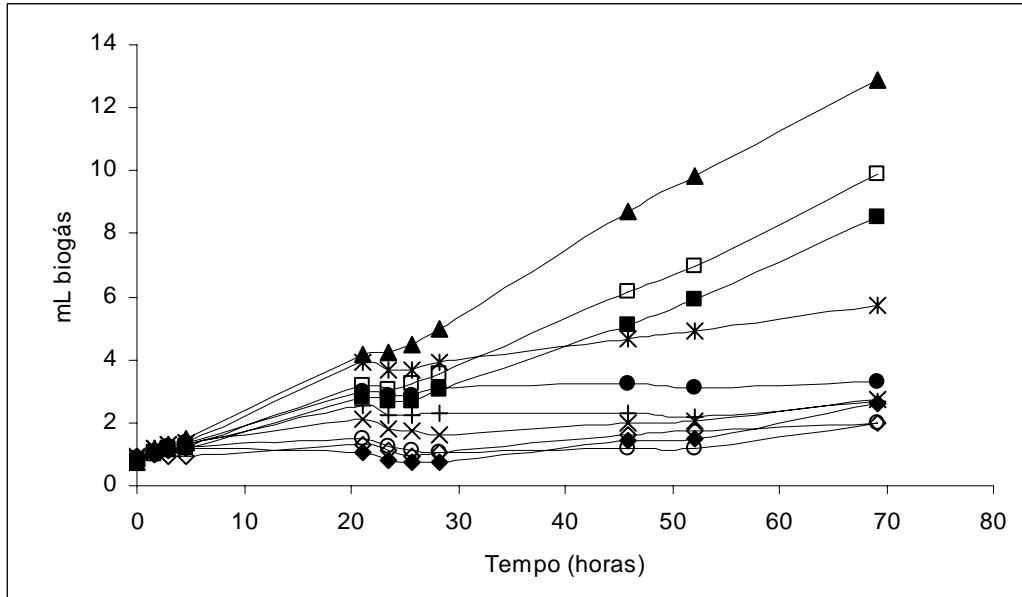


Figura 5-3 Produção cumulativa de biogás usando butirato como fonte de energia, na presença de diferentes concentrações de N-nitrato. Branco (◇) – sem nitrato, sem butirato; controlo (■) –sem nitrato; 5 mg N/L (▲); 10 mgN/L (□); 25 mgN/L (-*); 50 mgN/L (●); 100 mgN/L (+); 200 mgN/L (x); 300 mgN/L (o) e 500 mgN/L (◆).

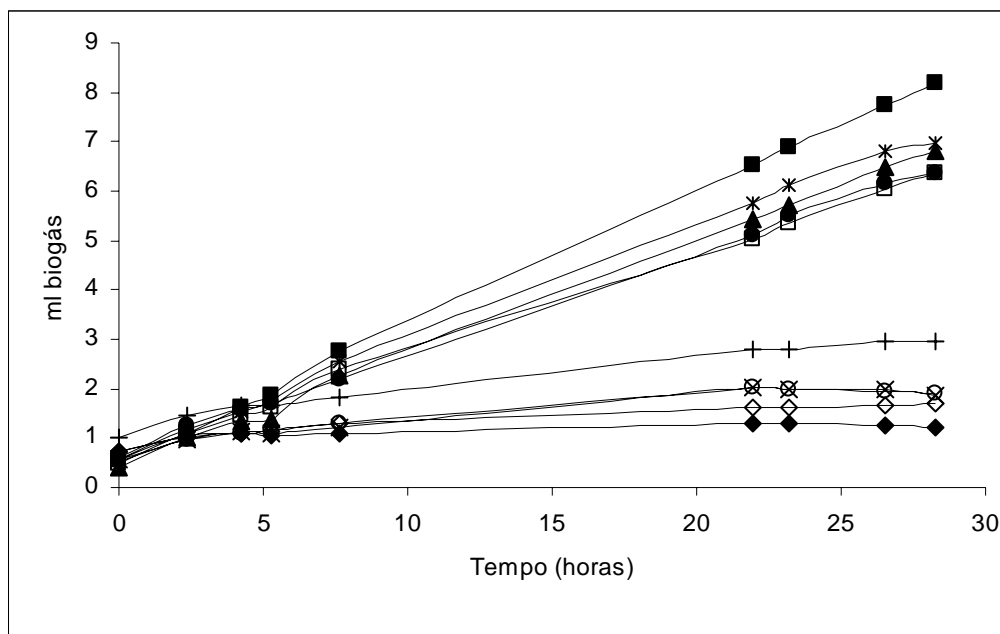


Figura 5-4 Produção cumulativa de biogás usando etanol como fonte de energia, na presença de diferentes concentrações de N-nitrato. Branco (◇) – sem nitrato, sem etanol; controle (■) –sem nitrato; 5 mg N/L (▲); 10 mgN/L (□); 25 mgN/L (-x); 50 mgN/L (●); 100 mgN/L (+); 200 mgN/L (x); 300 mgN/L (o) e 500 mgN/L (◆).

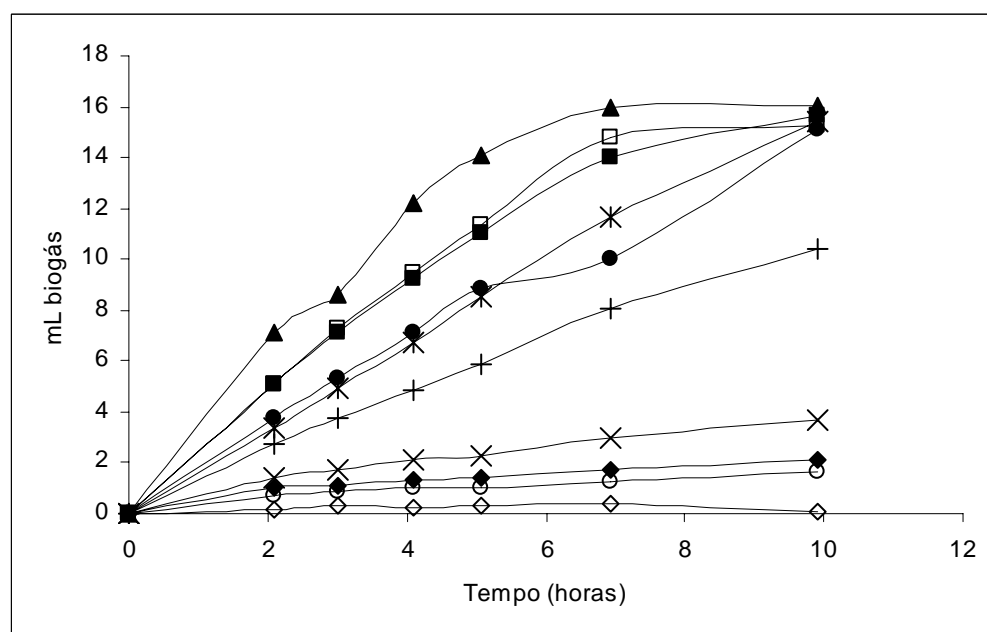


Figura 5-5 Produção cumulativa de biogás usando H₂/CO₂ como fonte de energia, na presença de diferentes concentrações de N-nitrato. Branco (◇) – sem nitrato, sem H₂/CO₂; controle (■) –sem nitrato; 5 mg N/L (▲); 10 mgN/L (□); 25 mgN/L (-x); 50 mgN/L (●); 100 mgN/L (+); 200 mgN/L (x); 300 mgN/L (o) e 500 mgN/L (◆).

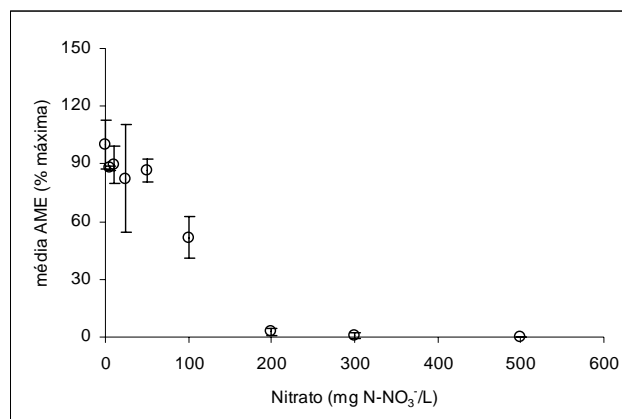


Figura 5-6 Percentagem da actividade metanogénica específica máxima (AME) para o acetato, obtida para diferentes concentrações de nitrato.

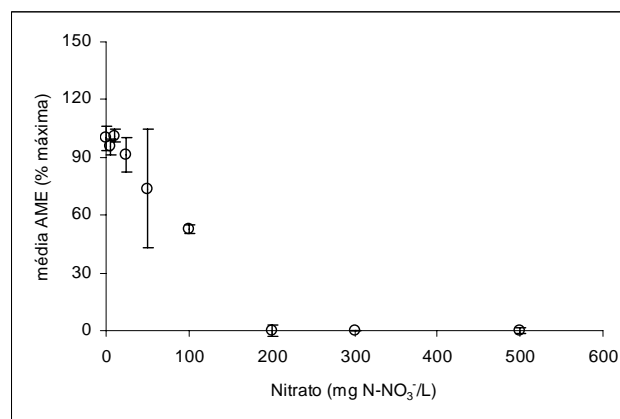


Figura 5-7 Percentagem da actividade metanogénica específica máxima (AME) para o propionato, obtida para diferentes concentrações de nitrato.

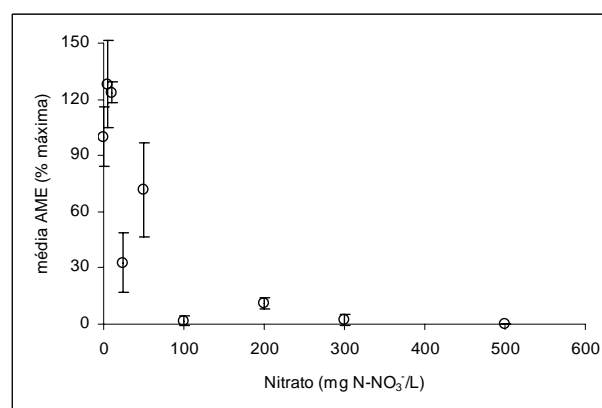


Figura 5-8 Percentagem da actividade metanogénica específica máxima (AME) para o butirato, obtida para diferentes concentrações de nitrato.

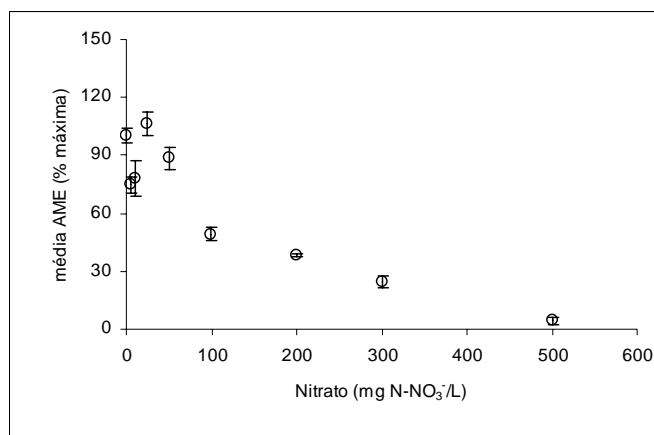


Figura 5-9 Percentagem da actividade metanogénica específica máxima (AME) para o etanol, obtida para diferentes concentrações de nitrato.

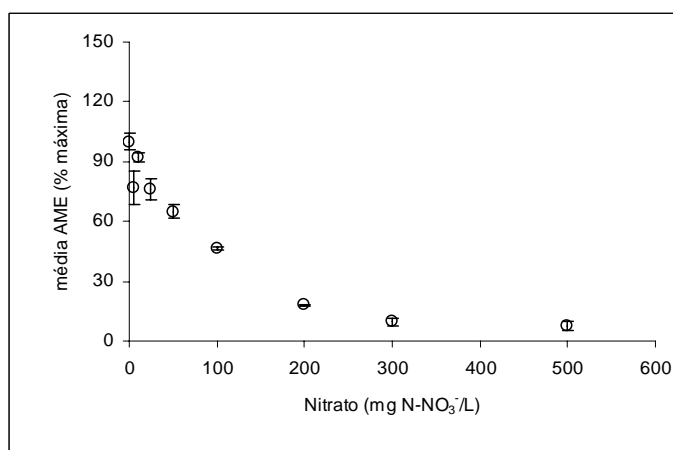


Figura 5-10 Percentagem da actividade metanogénica específica máxima (AME) para H₂/CO₂, obtida para diferentes concentrações de nitrato.

Os valores das concentrações de nitrato que reduzem a actividade metanogénica específica para em 50%, e as correspondentes razões CQO/N, estão apresentados na Tabela

Tabela 5-2 Concentrações de nitrato e correspondentes razões CQO/N, que reduzem em 50% a AME

FONTES DE ENERGIA	[N-NO ₃] (mg/L)	COD/N
Acetato	100±20	19
Propionato	100±10	34
Butyrato	50±20	48
Etanol	100±10	29
H ₂ /CO ₂	100±5	27

De acordo com Akunna et al (1993), e devido à natureza dos substratos testados, a principal via envolvida na remoção do nitrato seria a desnitrificação a azoto gasoso. Estes autores observaram também que razões de CQO/N elevadas, que são frequentemente encontradas em digestores anaeróbios, favorecem a redução dissimilativa do nitrato a ião amónio (Akunna et al., 1992). Estes resultados não foram confirmados pelos trabalhos de Percheron et al., 1999, que observaram que a redução do nitrato a azoto gasoso é o principal processo para remoção de azoto, mesmo na presença de elevadas razões CQO/N. Assumindo a competição pelo substrato como a principal interacção entre metanogénese e desnitrificação, e tendo em conta as estequiometrias apresentadas na Tabela 5-1 é possível determinar a quantidade de CQO que, teoricamente, é desviada para a produção de N₂, ficando a fracção remanescente disponível para a metanogénese. Considerando um rendimento de biomassa/substrato, Y_{x/s}=1.3 g CQO/biomassa/gN-NO₃⁻ e a composição empírica da biomassa C₁H_{1.9}O_{0.5}N_{0.2}, é possível obter as estequiometrias globais para a redução do nitrato a N₂, em condições de taxa de crescimento máxima (Tabela 5-3).

Tabela 5-3 Reacções de desnitrificação com acetato, propionato, butirato, etanol e H₂ como fontes de energia e carbono.

DADOR	DE	REACÇÃO
ELECTRÕES		
Acetato	1,70 CH ₃ COO ⁻ + 1,86NO ₃ ⁻ + 3,37H ⁺ + 0,19NH ₄ ⁺ + 0,93N ₂	→ C ₁ H _{1.9} O _{0.5} N _{0.2} + 2,41CO ₂ + 3,67H ₂ O
Propionato	0,97 CH ₃ CH ₂ COO ⁻ + 1,86NO ₃ ⁻ + 2,64H ⁺ + 0,19NH ₄ ⁺	→ 0,93N ₂ + C ₁ H _{1.9} O _{0.5} N _{0.2} + 1,92CO ₂ + 3,19H ₂ O
Butirato	0,68 CH ₃ CH ₂ CH ₂ COO ⁻ + 1,86NO ₃ ⁻ + 2,35H ⁺ + 0,19NH ₄ ⁺	→ 0,93N ₂ + C ₁ H _{1.9} O _{0.5} N _{0.2} + 1,73CO ₂ + 2,99H ₂ O
Etanol	1,136 CH ₃ CH ₂ OH + 1,86NO ₃ ⁻ + 1,67H ⁺ + 0,19NH ₄ ⁺	→ 0,93N ₂ + C ₁ H _{1.9} O _{0.5} N _{0.2} + 1,27CO ₂ + 3,67H ₂ O
H₂	6,79H ₂ + 1,86NO ₃ ⁻ + 1,67H ⁺ + 0,19NH ₄ ⁺ + CO ₂	→ 0,93N ₂ + 1C ₁ H _{1.9} O _{0.5} N _{0.2} + 7,08H ₂ O

Nestas condições, em que se considera crescimento de biomassa, a CQO disponível para a metanogénese será inferior do que em condições em não se considere crescimento.

A comparação entre o metano produzido eficazmente em cada teste e a produção de metano prevista a partir da CQO disponível poderá dar algumas indicações acerca da hipótese de competição pelo substrato (Figura 5-11).

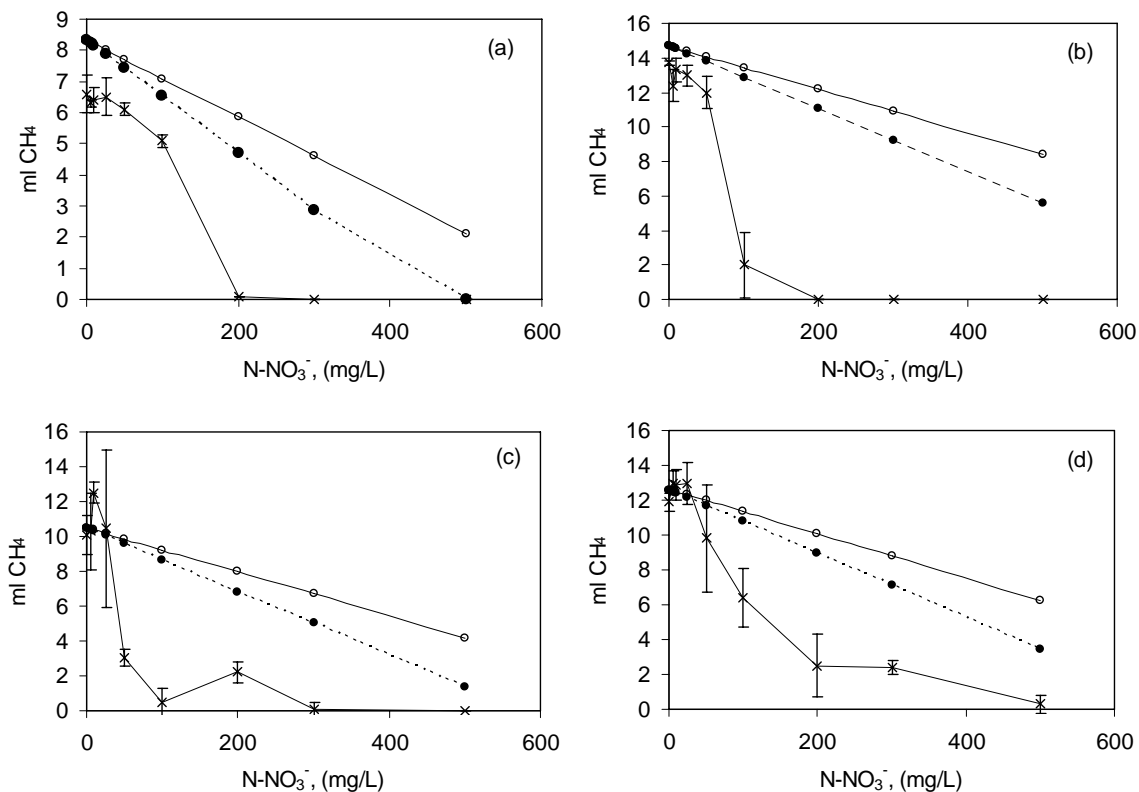


Figura 5-11 Variação da quantidade de metano produzida com a concentração de nitrato, considerando pura competição pelo substrato, sem crescimento (○); competição pelo substrato, com crescimento (●) e metano obtido (x), para acetato(a); propionato (b); butirato (c) e etanol (d).

Nos testes com substrato gasoso (H₂/CO₂) estes cálculos não são possíveis, dado que a quantidade absoluta de metano produzido não é directamente avaliada. De acordo com os rendimentos energéticos medidos a partir dos $\Delta G_0'$, as bactérias desnitrificantes, na presença de biomassa anaeróbia granular, irão competir com as metanogénicas. Por exemplo, a reacção de conversão do etanol a metano ($2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2$), tem um $\Delta G_0'$ of -171kJ/reacção que é muito menos favorável que a reacção de desnitrificação correspondente (Tabela 5-1).

Pela observação da Figura 5-11, é evidente que a hipótese de simples competição pelo substrato não prevê a quantidade de metano obtida quer em condições de crescimento ou não da biomassa desnitrificante. De um modo geral, para concentrações de nitrato superiores a 50 mg N/L, a produção de metano cumulativa obtida é significativamente inferior à quantidade esperada. A inibição causada por intermediários do processo de desnitrificação, como nitrito ou

óxidos nitrosos, pode ser o factor principal de inibição, tal como foi sugerido previamente por outros autores (Balderston e Payne, 1976, Roy e Conrad, 1999, Percheron et al., 1999). Observou-se que usando o butirato como substrato, o decréscimo na produção de metano foi mais acentuado que para os restantes substratos testados, sugerindo que este grupo trófico é mais afectado pelo nitrato ou pelo processo de desnitrificação que os consumidores de propionato, etanol ou acetato. Hendriksen et al., 1997, reportaram que, na biomassa anaeróbia granular, o butirato e o propionato são metabolizados preferencialmente pelas bactérias desnitrificantes, deixando o acetato para a metanogénese. É também possível que o nitrato por si mesmo e não a desnitrificação apresente um efeito inibitório na metanogénese, tal como sugerido por Balderston and Payne (1976).

Sendo o acetato um dos substratos mais importantes para a metanogénese, é importante avaliar mais profundamente as interacções entre a metanogénese acetoclástica e a desnitrificação com o acetato como dador de electrões. Na Figura 5-12 é apresentada a variação das concentrações de nitrato e acetato ao longo do tempo no ensaio realizado em descontinuo. É utilizado um controlo, sem adição de nitrato, para monitorizar a actividade metanogénica acetoclástica. A biomassa usada como inoculo é a mesma que a utilizada nos ensaios apresentados anteriormente.

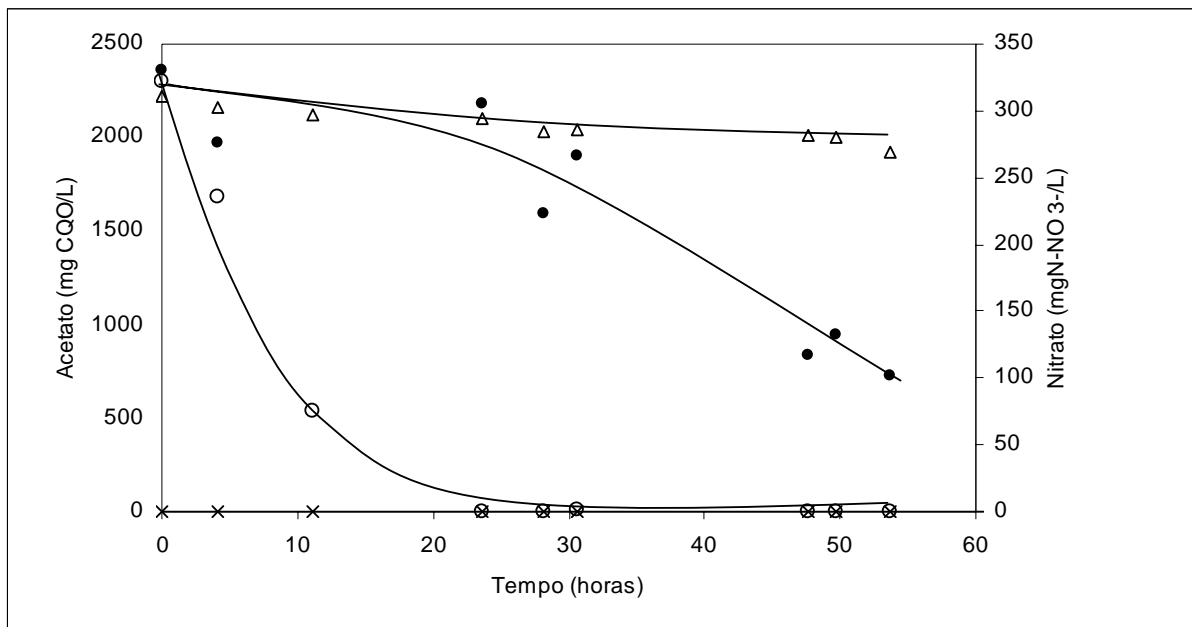


Figura 5-12 Variação das concentrações de nitrato (Δ), acetato-CQO nos testes com nitrato (●), e acetato-CQO no controlo, sem nitrato (○).

Após cinquenta horas, 86% do nitrato adicionado ao ensaio encontra-se ainda presente no meio. O nitrato removido (14%) foi provavelmente reduzido a N_2 , dado que apenas 0.1% do nitrato adicionado foi convertido em ião amónio (amonificação). Durante a experiência não foi detectado nitrito nas amostras. Na presença de nitrato, embora não tendo sido observada uma desnitrificação significativa, é observado um atraso de 25 horas no consumo de acetato, sugerindo uma inibição directa do ião nitrato na metanogénese, tal como sugerido previamente por Balderston e Payne (1976). Foi também observado que a biomassa anaeróbia granular apresenta uma capacidade de aclimatização ao nitrato, quando prevalecem condições anóxicas (sem cisteína) no meio. Numa série de quatro incubações sucessivas na presença de 300 mg $N-NO_3^-/L$ e 30 mM acetato, o biogás produzido foi ficando sucessivamente enriquecido em azoto gasoso (N_2) (Figura 5-13). Simultaneamente, verificou-se uma diminuição de 6.9% na actividade metanogénica específica, relativamente ao valor apresentado inicialmente.

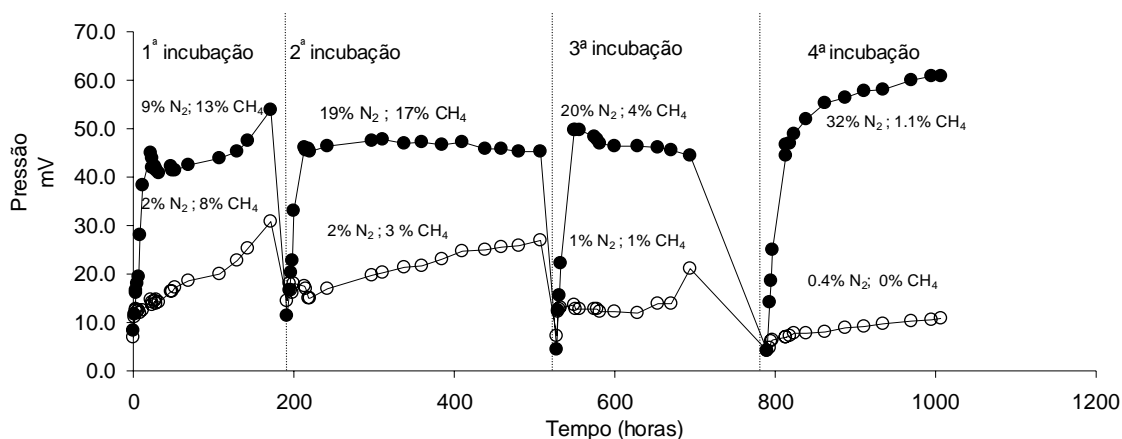


Figura 5-13 Composição do biogás e variação da pressão (mV) ao longo do tempo nos testes de adaptabilidade ao nitrato, com 300 mg $N-NO_3^-/L$ e 30 mM acetato, nas diferentes inoculações, nos testes (●) e nos brancos – sem nitrato nem acetato (○).

A capacidade de aclimatização da biomassa anaeróbia granular a condições de desnitrificação foi confirmada na operação em contínuo de um reactor. Um reactor anóxico, parte de um sistema combinado anaeróbio/anóxico/arejado para remoção de carbono e azoto, foi inoculado com biomassa anaeróbia granular, não aclimatizada ao nitrato, e operou durante dois meses com uma concentração média de 13 mg/L de N-nitrato e um tempo de retenção hidráulico (TRH) de 3 horas. Quando a concentração de ião amónio no efluente sintético alimentado à instalação aumentou de 20 para 45 mg $N-NH_4^+ /L$, o caudal de reciclo externo de nitrato/nitrito do reactor arejado para o reactor anóxico sofreu um aumento. Consequentemente, a concentração de nitrato no efluente alimentado ao reactor anóxico aumentou de 13 mgN/L para

20 mg N/L, e o tempo de retenção hidráulico diminuiu para 1.5 horas. Na Figura 5-14 estão apresentados o desempenho do reactor na produção de N_2 , o tempo de retenção hidráulico, a concentração de $N-NO_x$ no efluente alimentado ao reactor anóxico e o desempenho na produção de metano nas 50 horas que se seguiram após alteração das condições de operação impostas.

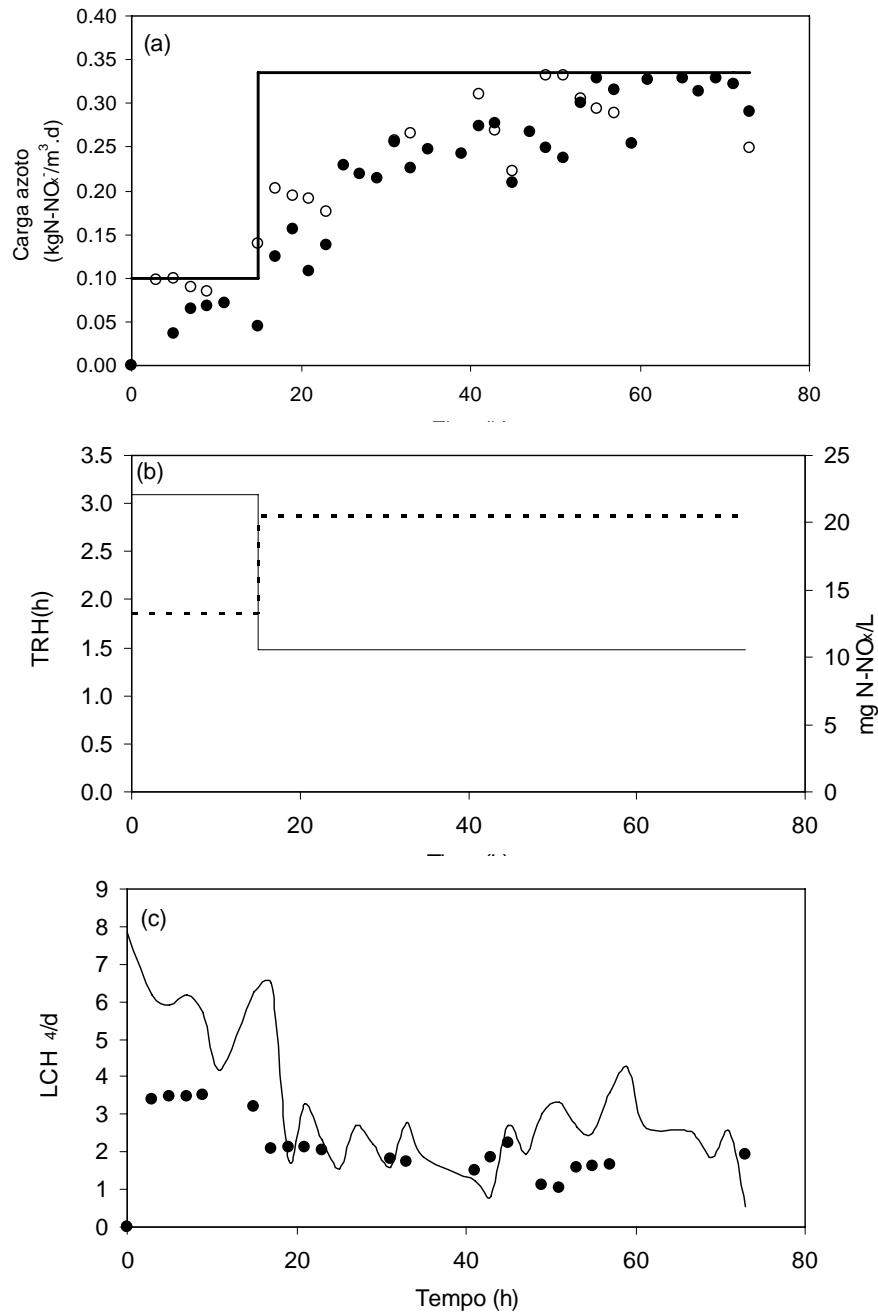


Figura 5-14 Desempenho de um reactor anóxico, inoculado com biomassa anaeróbia granular após dois meses de operação com uma concentração de $N-NO_x$ de 13 mg/L e $TRH=3h$. Efeito do aumento da concentração de nitrato/nitrito para 20 mg $N-NO_x$ /L e redução do TRH para 1.5h. (a) Carga de $N-NO_x$ aplicada (—); carga de $N-NO_x$ removida (o) e carga de $N-NO_x$ convertida em N_2 (●). (b) TRH (—) e $N-NO_x$ afluente (mg/L). (c) produção de metano esperada (—) e medida (●), a partir da CQO remanescente, que não foi usada no processo de desnitrificação.

Pela observação da Figura 5-14 (a), verifica-se uma conversão eficiente de nitrato/nitrito em azoto gasoso (N_2). Verifica-se também que a produção de metano segue a tendência esperada, considerando que a CQO é usada primeiro para o processo de desnitrificação. Pode-se concluir, dos trabalhos realizados, que as bactérias acetoclásticas podem ser aclimatizadas à presença de nitrato/nitrito sem perder a actividade, embora se tenha observado que sendo a biomassa não aclimatizada, não é observada produção de metano nas primeiras horas de contacto com o nitrato (Figura 5-12).

Tabela 5-4 Actividade metanogénica específica do inoculo (dia -60), antes (dia 0) e depois (dia 80) do aumento da carga de azoto aplicada (intervalo de confiança $\pm 95\%$)

	INÓCULO (DIA-60)	DIA 0	DIA 80
Actividade metanogénica na presença de:			
(mlCH ₄ (PTN)/gSSV.d)			
Acetato	506 \pm 18	447 \pm 7	390 \pm 27
Propionato	37 \pm 13	15 \pm 5	0
Butirato	27 \pm 5	24 \pm 7	0
Etanol	449 \pm 51	217 \pm 10	22 \pm 7
H ₂ /CO ₂	658 \pm 18	352 \pm 4	403 \pm 16

A comparação da actividade metanogénica específica da biomassa usada como inoculo no reactor anóxico, antes e depois da aplicação do aumento da carga de azoto aplicada, mostra que 88% e 77% da actividade acetoclástica inicial está presente na biomassa após o período de aclimatização e no final da experiência, respectivamente. Verificou-se também que no final da experiência, o inoculo do reactor apresentava ainda 61% da actividade hidrogenofílica inicial (Tabela 5-4). A redução na actividade sintrófica do inoculo para os substratos propionato, butirato e etanol, era esperado, mesmo sem nitrato no meio, dado não ter sido alimentado nenhum destes substratos ao reactor.

5.4 CONCLUSÕES

Este trabalho foi realizado para estudar as interações entre a população desnitrificante e a população metanogénica presentes na biomassa anaeróbia granular e também para avaliar o potencial uso da biomassa anaeróbia granular não aclimatizada com nitrato como inóculo para a remoção combinada de carbono e nitrato num reactor tipo UASB. A actividade metanogénica específica (AME) da biomassa granular na presença de acetato, H_2/CO_2 , propionato, butirato e etanol como substratos individuais foi estudada na presença de nitrato numa gama de concentrações de 5 a 500 $mgN-NO_3.L^{-1}$. Para todos os substratos, a redução da actividade metanogénica específica foi mais acentuada do que esperado, considerando um modelo simples de competição pelo substrato entre sintróficas/metanogénicas e desnitrificantes, provavelmente devido à inibição pelo nitrato ou por intermediários da desnitrificação, como nitrito e óxidos nitrosos. A produção de metano a partir do acetato (1920 $mg\ CQO/L$) na presença de 300 $mgN-NO_3.L^{-1}$, apresentou um atraso de 25 horas relativamente ao ensaio sem nitrato, sendo observada apenas uma conversão marginal de N em N_2 (14%). No ensaio não foi observada amonificação, indicando que o nitrato foi o principal factor de redução da actividade metanogénica específica das bactérias acetoclásticas. As incubações sucessivas efectuadas para verificar a adaptabilidade da biomassa granular anaeróbia ao nitrato na presença de acetato (1920 $mg\ CQO/L$) e nitrato (300 $mgN-NO_3.L^{-1}$) mostraram que a biomassa granular anaeróbia apresenta capacidade de aumentar a produção de azoto gasoso, sendo portanto possível a aclimatização a condições de desnitrificação. Após um período de aclimatização de dois meses, a operação em contínuo de um reactor inoculado com biomassa anaeróbia granular, alimentado com azoto numa gama de 0,1 to 0,33 $kgN-NO_x/m^3.d$ e acetato $3,1\pm 0,5\ kg\ COD/m^3.d$, confirmou um processo de desnitrificação eficiente, sendo a produção de N_2 aproximadamente 100% da carga de azoto aplicada. O metano obtido durante a operação do reactor anóxico foi produzido a partir do acetato remanescente do processo de desnitrificação. O inóculo mantém, no final do período de aclimatização, 88% da actividade inicial e 77% no final da experiência. No final da experiência, o inóculo do reactor apresentava ainda 61% da actividade hidrogenofílica inicial. A redução na actividade sintrófica do inóculo para os substratos propionato, butirato e etanol, era esperado, mesmo sem nitrato no meio, dado não ter sido alimentado nenhum destes substratos ao reactor

Pode assim concluir-se que a biomassa anaeróbia granular pode ser utilizada num processo combinado de desnitrificação/metanogénese, embora deva ser sujeita a um período de aclimatização com nitrato, para conseguir um melhor desempenho do processo.

5.6 BIBLIOGRAFIA

Akunna, J. C., Bizeau, C. and Moletta, R. 1992. Denitrification in anaerobic digesters: possibilities and influence of wastewater COD/N-NO_x ratio. *Environ. Technol.* 13: 825-836.

Akunna, J., Bizeau, C., Moletta, R., Bernet, N. e Heduit, A. 1994. Combined organic carbon and complete nitrogen removal using anaerobic and aerobic upflow filter. *Water Sci. Technol.* 30(12): 297-306.

Akunna, J.C., Bizeau, C. e Moletta, R. 1993. Denitrification in anaerobic digester: Possibilities and influences of wastewater COD/N-NO_x ratio. *Environ. Technol.* 13: 825-836.

Akunna, J.C., Bizeau, C. e Moletta, R. 1993. Nitrate and Nitrite reduction with anaerobic sludge using various carbon sources: Glucose, Glycerol, Acetic acid, Lactic acid and Methanol. *Water Res.* 27(8): 1303-1312.

APHA, AWWA, WPCF (1989) Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th Ed. Washington D.C.

Chen, K.-C. e Lin, Y.-F. (1993) The relationship between denitrifying bacteria and methanogenic bacteria in a mixed culture of acclimated sludges. *Water Res.* 27, 1749-1759.

Clarens, M., Bernet, N., Delgenès, J. P., and Moletta, R. (1998). "Effects of nitrogen oxides and denitrification by *Pseudomonas stutzeri* on acetotrophic methanogenesis by *Methanosarcina mazei*." *FEMS Microbiology Ecology*, 25(3), 271-276.

Colleran, E., Concannon, F., Goldem, T., Geoghegan, F., Crumlish, B., Killilea, E., Henry, M. and Coates, J. (1992). Use of methanogenic activity tests to characterize anaerobic sludges, screen for anaerobic biodegradability and determine toxicity thresholds against individual anaerobic trophic groups and species. *Wat. Sci. Technol.*, 25, 31-40.

Fang, H. and Zhou, G. (1999). Interactions of methanogens and denitrifiers in degradation of phenols. *J. Envir. Engrg., ASCE*, 125, 57-63.

Garuti G., Dohanyos M. e Tiche A. (1992) Anaerobic-aerobic combined process for the treatment of sewage with nutrient removal: the ananox process. *Wat. Sci. Technol.*, 25(7), 383-394.

Hanaki K. e Polprasert C. (1989) Contribution of methanogenesis to denitrification with an up-flow filter. *J. Water Pollut. Control Fed.* 61(9), 1604-1611.

Hanne Vang Hendriksen and Birgitte Kiaer Ahring (1996). Combined removal of nitrate and carbon in granular sludge: Substrate competition and activities. *Antoine van Leeuwenhoek*, 69: 33-39.

Hanne Vang Hendriksen and Brigitte Klaer Ahring (1996). Integrated Removal of Nitrate and Carbon in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor: Operating Performance. *Wat. Res.*, 30(6), 1451-1458.

- Henderson, J.P., Beseler, D., Atwater, J. e Mavinic, S. 1997. Treatment of methanogenic landfill leachate to remove ammonia using a rotating biological contactor (RBC) and a sequencing batch reactor (SBR). *Environ. Technol.* 18: 687-698.
- Jenicek P., Zabranska J. e Dohanyos M. (2002) , Adaptation of the methanogenic granules to denitrification in anaerobic-anoxic USSB reactor, *Wat. Sci. Tech.* 45 (10), 335-340.
- Kluber H.D, R. Conrad. (1998) Effects of nitrate, NO and NO₂ on methanogenesis and other redox processes in anoxic rice field soil. *FEMS Microbiology Ecology* 25(3), 301-318.
- Kurada M., Shima h. e Sakakibara Y. (1988). A study on simultaneous treatment of organic matter and nitrate with a biofilm consisting of methane fermentative bacteria and denitrifying bacteria. *Proc. Of Environ. Sani. Eng. Research*, 24, 231.
- L. A. Núñez and B. Martínez (2001). Evaluation of an Anaerobic/Aerobic System for Carbon and Nitrogen Removal in Slaughterhouse Wastewater. *Wat. Sci. Technol.*, 44(4), 271-277.
- L. F. Lopes, P. R. Koetz and M. S. Santos (2001). Denitrification on the Top of UASB reactors of Rice Wastewaters. *Wat. Sci. Technol.* 44(4), 79-82.
- Lacalle M.L, Villaverde S., Fdz-Polanco F. e Encina-García A. (2001) Combined anaerobic/aerobic (UASB+UBAF) system for organic matter and nitrogen removal from a high strength industrial wastewater. *Wat. Sci. Technol.* 44(4), 255-262.
- Mosquera-Corral, M. Sánchez, J. L. Campos, R. Méndez and J. M. Lema (2001). Simultaneous Methanogenesis and Denitrification of Pretreated Effluents from a Fish Canning Industry. *Wat. Res.*, 35(2), 441-481.
- Percheron, G., Bernet, N., and Moletta, R. (1999). "Interactions between methanogenic and nitrate reducing bacteria during the anaerobic digestion of an industrial sulfate rich wastewater." *Fems Microbiology Ecology*, 29(4), 341.
- R K Thauer, K Jungermann, and K Decker (1977) Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, Vol. 41,100-180.
- Real Roy e Ralf Conrad (1999) Effect of methanogenic precursors (acetate, Propionate, hydrogen) on the suppression of methane production by nitrate in anoxic rice field soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 28, 49-61.
- Réal Roy, Karl-von-Frisch-Str., H. Detlef Klüber, Ralf Conrad (1997) Early initiation of methane production in anoxic rice soil despite the presence of oxidants *FEMS Microbiology Ecology* 24, 311-320.
- Silke Fetzer e Ralf Conrad (1993) Effect of redox potential on methanogenesis by *Methanosarcina barkeri* *Biomedical and Life sciences*, 160(2), 108-113.
- Stams, A.J.M., Oude-Elferink, S.J.W.H., Westerman, P. Metabolic interactions between methanogenic consortia and anaerobic respiring bacteria (2003) *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 81 p. 31 - 56.
- Tilche A., Bortone G., Forner G., Indulti M., Stante L., e Tesini O. (1994) Combination of anaerobic digestion and denitrification in a hybrid Upflow anaerobic filter integrated in a nutrient removal treatment plant. *Wat. Sci. Technol.* 30, 405-414.
- W. L. Balderston and W. J. Payne (1976). Inhibition of Methanogenesis in Salt Marsh Sediments and Whole-Cell Suspensions of Methanogenic Bacteria by Nitrogen Oxides. *Applied and Environmental Microbiology*, Aug. p. 264-269.

CAPÍTULO 6

SISTEMA PERICIAL DE CONTROLO BASEADO EM LÓGICA

DIFUSA



Sumário

Neste capítulo é descrito o sistema inteligente baseado em lógica difusa, para controlo e monitorização dos processos biotecnológicos em estudo, para remoção integrada de carbono e azoto. São descritas as regras empíricas integradas no sistema difuso e os softwares que foram desenvolvidos em LABVIEW para comunicação e controlo de toda a instrumentação associada à instalação laboratorial, bem como para a aquisição dos dados de operação adquiridos on-line. As regras desenvolvidas em lógica difusa foram integradas no sistema supervisor, analisando o estado do processo e tomando decisões sobre melhores comandos. O sistema pericial desenvolvido demonstrou ser eficaz para assegurar a estabilidade da operação.

6.1 INTRODUÇÃO **6.2** MATERIAIS E MÉTODOS **6.3** RESULTADOS **6.4** CONCLUSÕES **6.5**

BIBLIOGRAFIA

6. SISTEMA PERICIAL DE CONTROLO BASEADO EM LÓGICA DIFUSA

6.1 INTRODUÇÃO

O controlo em tempo real de estações de tratamento de águas residuais é uma tarefa difícil, mas essencial, devido à falta de modelos dinâmicos exactos que descrevam o processo e de instrumentação em linha de confiança (Olsson and Newell, 1999). As estações de tratamento de águas residuais, podem contudo ser operadas por técnicos especializados, que possuem um conhecimento profundo dos processos. A operação de uma estação de tratamento de águas residuais representa uma tarefa intensiva de conhecimento. É importante que um sistema capaz de armazenar toda a informação possível sobre o estado do processo esteja disponível a fim de estabelecer a base para a implementação de um sistema de diagnóstico. Esta exigência constitui um passo importante para tomarem decisões de controlo bem-sucedidas (Patry and Chapman, 1989). A aplicação de sistemas baseados em conhecimento ao processo de lamas activadas tem sido largamente estudada (Chapman et al., 1989, Barnett et al., 1992; Ozgur et al., 1994). A maior parte dos sistemas apresentados é constituída por sistemas periciais de controlo baseados em conhecimento *em diferido*, essencialmente usados para diagnóstico e para orientar os operadores na tomada de decisões de controlo. Alguns sistemas periciais de controlo baseados em conhecimento têm sido projectados com a principal finalidade de supervisão em linha, estando geralmente ausente o controlo em tempo real.

Os métodos de controlo convencionais são uma ferramenta poderosa quando estão disponíveis modelos matemáticos analíticos fiáveis para suportar o seu desenvolvimento e operação. Contudo esta situação não é comum em processos reais. O conhecimento existente relativamente aos processos é mais ou menos qualitativo, empírico e incompleto. Este tipo de informação/conhecimento deve ser contudo integrado no sistema pericial a fim de conseguir atingir os objectivos de controlo e diagnóstico. O controlo inteligente é uma alternativa promissora quer através da integração de ferramentas da inteligência artificial no *loop* de controlo, da utilização directa no controlo digital ou nas tarefas de supervisão. Os sistemas

difusos (permitindo o processamento de conhecimento qualitativo e o projecto de controladores baseados em raciocínio) e as redes neuronais (permitindo a construção de modelos não lineares e controladores de uma forma construtiva) são ferramentas que já provaram as suas potencialidades, contribuindo para uma nova fase na procura de sistemas de controlo mais eficazes para processos complexos não lineares (Müller et al., 1997; Du et al., 1999).

Em processos biológicos de tratamento de águas residuais, a implementação de sistemas de diagnóstico e controlo eficientes tem tido uma importância crescente devido à complexidade dos bioprocessos envolvidos. É difícil tomar em consideração os numerosos factores que podem influenciar a taxa de crescimento específica das bactérias e a sua actividade metabólica. Num sistema biológico podem ocorrer vários tipos de distúrbios que podem afectar as condições de operação dos processos, mesmo em condições normais. A implementação de sistemas de aquisição de dados permite obter uma visão global do estado do processo, dando informações sobre a operação. A monitorização pode envolver equipamentos como sensores, ou ser baseado em software que permite estimar o valor de variáveis não medidas. Particularmente, quando ocorre a remoção simultânea de azoto e carbono, a monitorização dos processos de tratamento de águas residuais é uma alternativa muito importante para assegurar o controlo do processo. Para a implementação destes sistemas é crucial o desenvolvimento de instrumentação de medição em linha fiável devido à complexidade dos bioprocessos envolvidos. O controlo e diagnóstico dos sistemas biológicos são requeridos para assegurar a operação estável das estações de tratamento de águas residuais.

Baeza et al., (1999, 2000) reportaram a implementação de um sistema pericial de supervisão aplicado a uma estação piloto de tratamento de águas residuais que compreende uma etapa anaeróbia e uma etapa de nitrificação/desnitrificação para remoção de azoto.

Meyer et al., (2003) aplicaram uma estratégia de controlo baseada em lógica difusa para controlar o arejamento em estações de tratamento de águas residuais com pré-desnitrificação. A implementação de sistemas supervisores de controlo baseados em regras de lógica difusa é descrita por Carrasco et al., 2002; Puñal et al., 2002a and 2002b. Recentemente os sistemas periciais de supervisão e controlo têm sido aplicados a processos de digestão anaeróbia (Flores et al., 2000; Genovesi et al., 1999; Polit et al., 2002).

Garcia et al., (2007) desenvolveram um sistema de controlo baseado em lógica difusa para aplicar a um reactor anaeróbio desenhado para tratar águas residuais contendo hidratos de carbono e etanol.

Neste trabalho, foi desenvolvido um sistema pericial de controlo baseado em regras de lógica difusa aplicado a uma instalação laboratorial para remoção de carbono e azoto. A instalação laboratorial contempla um reactor anaeróbio estrito inoculado com biomassa anaeróbia granular; um reactor anóxico inoculado inicialmente com biomassa anaeróbia granular que foi gradualmente aclimatizada a condições de desnitrificação e um sistema de nitrificação constituído por um reactor arejado e um sedimentador. O trabalho desenvolveu-se em três fases essenciais: numa primeira fase foram estudadas a interacção entre a desnitrificação e metanogénese em grânulos anaeróbios, recorrendo a experiências em descontinuo (descritas no capítulo 5); numa segunda fase a instalação laboratorial operou em contínuo para aquisição do conhecimento dos processos necessário para o desenho e implementação do sistema pericial de controlo baseado em lógica difusa; e numa terceira fase foram criadas regras baseadas em lógica difusa para aplicar aos processos implementados na instalação laboratorial. As regras desenvolvidas foram integradas no sistema pericial de controlo usando informação qualitativa e quantitativa, para identificar o estado de operação da instalação e decidir o melhor comando para enviar aos elementos de controlo recuperando a estabilidade da operação no caso de ocorrer algum distúrbio no processo.

Foram efectuados dois choques para testar o sistema pericial desenvolvido. Numa primeira experiência foi aplicada uma sobrecarga de azoto à instalação, e numa segunda experiência foi aplicada uma diminuição na carga de azoto aplicada. As regras desenvolvidas para a segunda experiência foram optimizadas e normalizadas.

Foram também desenvolvidas estratégias de controlo baseadas em lógica difusa, para aplicar ao modelo "*COST 624 Simulation Benchmark*", no sentido de poder comparar com os resultados do controlo PID aplicado neste modelo para controlar o azoto à saída da instalação.

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

O sistema pericial de controlo desenvolvido foi aplicado à instalação laboratorial descrita no Capítulo 3 deste trabalho. A instalação é baseada em dois reactores com 8 L e 8.5 L, onde ocorrem respectivamente os processos estritamente anaeróbio e anóxico. A temperatura dos reactores anaeróbio e anóxico foi mantida, usando um banho termoestatizado a 37°C. A

nitrificação ocorreu num reactor de 14 L inoculado com lamas activadas, seguido de um sedimentador de 2.5 L.

Foram aplicadas à instalação várias condições, de acordo com o objectivo de cada operação.

6.2.1.1 FASE 1: OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO PARA ESTUDOS DOS PROCESSOS E AQUISIÇÃO DE CONHECIMENTO

Nesta fase, foi aplicado à instalação um caudal de aproximadamente 32 L/dia de um efluente sintético, com 2500 mg/L de CQO (acetato) e 32 mg N-NH₄⁺/L. Após 19 dias de operação foi aplicado um caudal de reciclo no reactor anóxico de 34 L/d. Durante a operação foi também aplicado um caudal de desvio de 8 L/d. A aplicação de um caudal de desvio da alimentação no reactor anóxico tornou-se necessária devido à elevada eficiência do reactor anaeróbio na remoção de CQO, não permitindo a alimentação no reactor anóxico de carbono suficiente para promover a desnitrificação.

A biomassa granular usado como inóculo dos reactores anóxico e anaeróbio foi recolhida de um reactor tipo UASB de uma indústria cervejeira (UNICER). As lamas activadas eram provenientes do tanque de lamas activadas da ETAR de Frossos (Braga).

Foi determinada a actividade metanogénica específica da biomassa anaeróbia granular usada como inóculo nos reactores anaeróbio e anóxico, no início da operação e no final da operação.

6.2.1.2 FASE 2: OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO PARA TESTAR O SISTEMA PERICIAL DE CONTROLO PERANTE UMA SOBRECARGA NO AZOTO ALIMENTADO À INSTALAÇÃO

Para testar o sistema pericial de controlo baseado em regras de lógica difusa, foi aplicada uma sobrecarga de azoto à instalação laboratorial. Durante a experiência foi imposta à instalação uma sobrecarga de 60 mg N-NH₄⁺/L.

A concentração de CQO aplicada foi de 2500 mg/L, tendo-se mantido o caudal de efluente em 32L/d.

Uma parte do efluente nitrificado no tanque de lamas activadas, foi recirculada para o reactor anóxico. A CQO remanescente do reactor anaeróbio foi usada no reactor anóxico como dador de electrões para o processo de desnitrificação. Quando necessário foi aplicado um desvio do caudal de alimentação directamente no reactor anóxico para garantir uma desnitrificação eficiente.

Nesta fase do trabalho foi usada como inóculo a biomassa dos reactores anaeróbio e anóxico que funcionaram na fase 1 do trabalho. Trata-se de uma biomassa que já esteve em contacto com o nitrato durante a outra operação da instalação.

A instrumentação usada na instalação para medição de parâmetros, o software desenvolvido e os métodos analíticos usados durante a operação da instalação estão descritos no Capítulo 3 deste trabalho.

6.2.1.3 FASE 3: OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO PARA TESTAR O SISTEMA PERICIAL DE CONTROLO PERANTE UMA DIMINUIÇÃO NA CARGA DE AZOTO APLICADA

Para testar a resposta do sistema pericial de controlo baseado em lógica difusa, a concentração de azoto à entrada sofreu uma diminuição de 100 mgN/L para 30 mgN/L. A CQO alimentada à instalação laboratorial na forma de acetato, manteve-se em 2500 mg/L. Uma parte do efluente nitrificado no tanque de lamas activadas, foi recirculada para o reactor anóxico. A CQO remanescente do reactor anaeróbio foi usada no reactor anóxico como dador de electrões para o processo de desnitrificação. Quando necessário, um desvio do caudal de alimentação foi aplicado directamente no reactor anóxico para garantir uma desnitrificação eficiente.

Foi determinada a actividade metanogénica específica das biomassa anaeróbia granular usada como inóculo, e na biomassa dos dois reactores (anaeróbio e anóxico) no final da operação.

A biomassa granular usado como inóculo dos reactores anóxico e anaeróbio foi recolhida de um reactor tipo UASB de uma indústria cervejeira (UNICER). As lamas activadas eram provenientes do tanque de lamas activadas da ETAR de Frossos (Braga). A instrumentação usada na instalação para medição de parâmetros, o software desenvolvido e os métodos analíticos usados durante a operação da instalação estão descritos no Capítulo 3 deste trabalho.

6.2.2 AS REGRAS DE LÓGICA DIFUSA

O sistema supervisor de controlo foi desenvolvido usando a estrutura Se “factos” ENTÃO “conclusões ou acção”. As regras são desenvolvidas baseadas em conhecimento adquirido ao longo da operação da instalação que depois se traduzem em factos. O facto é uma descrição da relação entre a variável de entrada do sistema de controlo e a variável de saída.

As regras que integrem o sistema pericial foram desenvolvidas tendo em conta o conhecimento adquirido ao longo da operação dos reactores, e balanços mássicos efectuados à instalação laboratorial tendo em conta diferentes condições hipotéticas.

As equações de balanço e as equações de crescimento bacteriano utilizadas, estão apresentadas seguidamente.

$$CQO_2 = \frac{Q_{in} \times CQO_{out_1} + Q_{by-pass} \times CQO_{in} + Q_r \times CQO_{out}}{Q_2} \quad \text{Eq. 6-1}$$

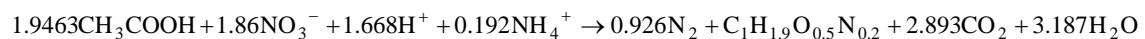
$$N - NOx_2 = \frac{Q_r \times N - NOx_{out}}{Q_2} \quad \text{Eq. 6-2}$$

$$\frac{CQO}{N} = \frac{Q_{in} \times CQO_{out_1} + Q_{by-pass} \times CQO_{in} + Q_r \times CQO_{out}}{Q_r \times N - NOx_{out}} \quad \text{Eq. 6-3}$$

$$Q_{by-pass} = \frac{4.78 \times Q_r \times [N - NOx]_{out} - Q_r \times CQO_{out} - Q_0 \times CQO_{out_1}}{CQO_{in} - CQO_{out_1}} \quad \text{Eq. 6-3}$$

$$Q_r = \frac{Q_0 \times [N - NH_4^+]_{in}}{[N - NOx]_{out} \times \frac{40.28}{40.08}} - Q_0 \quad \text{Eq. 6-5}$$

$$Q_{in} = Q_0 - Q_{by-pass} \quad \text{Eq. 6-6}$$



Eq. 6-7

onde:

- CQO₂ – Concentração de CQO à saída do reactor anóxico;
- N-NOx₂ – Concentração de azoto à saída do reactor anóxico;
- Q_{in} – caudal de entrada no reactor anaeróbio;
- CQO_{out_1} – Concentração de CQO à saída do reactor anaeróbio;
- Q_{by-pass} – Caudal de desvio da alimentação para o reactor anóxico;
- Q_r – Caudal de reciclo;
- CQO_{in} – Concentração de CQO na alimentação;
- CQO_{out} – Concentração de CQO à saída da instalação;
- Q₂ – Caudal total que entra no reactor anóxico;
- Q₀ – caudal total que entra na instalação;
- N- NH₄ⁱⁿ – Concentração de azoto na forma amoniacal na alimentação;
- N-NOx_{out} – Concentração de azoto na forma de nitritos e nitratos à saída da instalação;

6.2.2.1 REGRAS APLICADAS NA FASE 2 DO TRABALHO: SOBRECARGA DE AZOTO

As regras foram desenvolvidas usando a ferramenta da lógica difusa do MATLAB. São criados cinco níveis de distinção entre as variáveis (muito alto - VH, alto - H, normal - N, baixo - L e muito baixo - VL), para depois serem usados pelo sistema de controlo.

O algoritmo da lógica difusa do MATLAB consiste em diferentes passos: as variáveis de entrada, como escalares, são transformados em funções de pertença pelas funções de fuzificação; esta

informação é passada ao sistema difuso; os valores da função de pertinência são transformados nos valores escalares da variável de saída através de um processo de desfuzificação.

Tabela 6-1 Níveis das variáveis de entrada usadas no sistema de lógica difusa

	V.L	L	N	H	V.H
[N-NH₄⁺]_{in} (mg/L)	0<N<10	10<N<30	30<N<50	50<N<80	80<N<120
COD/N	0<C/N<2	2<C/N<4	4<C/N<6	6<C/N<9	9<C/N<15

Tabela 6-2. Tabela das regras estabelecidas

	COD/N (V.L)	COD/N (L)	COD/N (N)	COD/N (H)	COD/N (V.H)
[N-NH₄⁺]_{in} (V. L)	0<B<1	0<B<1	0<B<1	0<B<1	0<B<1
	0<R<1	0<R<1	0<R<1	0<R<1	0<R<1
[N-NH₄⁺]_{in} (L)	1<B<3	1<B<3	0<B<1	0<B<1	0<B<1
	3<R<67	3<R<67	3<R<67	3<R<67	3<R<67
[N-NH₄⁺]_{in} (N)	3<B<5	3<B<5	0<B<1	0<B<1	0<B<1
	67<R<135	67<R<135	67<R<135	67<R<135	67<R<135
[N-NH₄⁺]_{in} (H)	5<B<8	5<B<8	3<B<5	0<B<1	0<B<1
	135<R<236	135<R<236	135<R<236	135<R<236	135<R<236
[N-NH₄⁺]_{in} (V. H)	8<B<10	8<B<10	3<B<5	0<B<1	0<B<1
	236<R<370	236<R<370	236<R<370	236<R<370	236<R<370

R – caudal de reciclo (L/dia); B – caudal de desvio (L/dia)

As gamas dos valores correspondentes aos diferentes níveis de cada variável estão apresentadas nas tabelas 6-1 e 6-2. O principal objectivo do sistema de controlo é garantir concentrações de nitritos, nitratos e CQO baixas no efluente tratado, actuando no caudal de recirculação externa e no caudal de desvio.

As variáveis de saída do controlo difuso são o caudal de desvio (B) e o caudal de recirculação externa (R). São consideradas duas variáveis de entrada no sistema de controlo: a razão CQO/N à entrada do reactor anóxico e a concentração de amónio no efluente sintético aplicado ao sistema.

As funções de pertinência lineares para descrever as variáveis de entrada do sistema de controlo estão ilustradas na Figura 6-2. Na Figura 6-1 estão apresentadas os gráficos de superfície das regras implementadas.

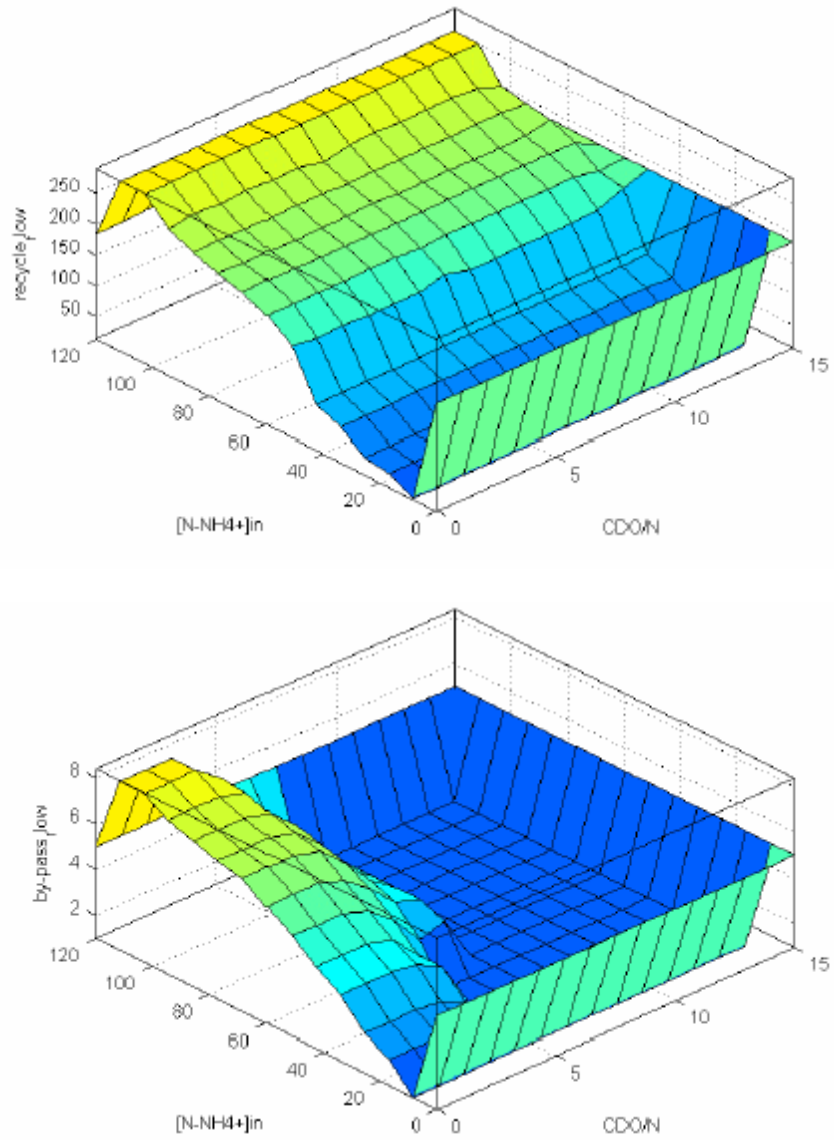


Figura 6-1 Gráfico de superfície do sistema de controlo difuso. Caudal de reciclo (R); caudal de desvio (B) versus as variáveis de entrada razão de CQO/N e concentração de N-NH₄⁺ à entrada da instalação, aplicadas durante uma sobrecarga de azoto na alimentação da instalação.

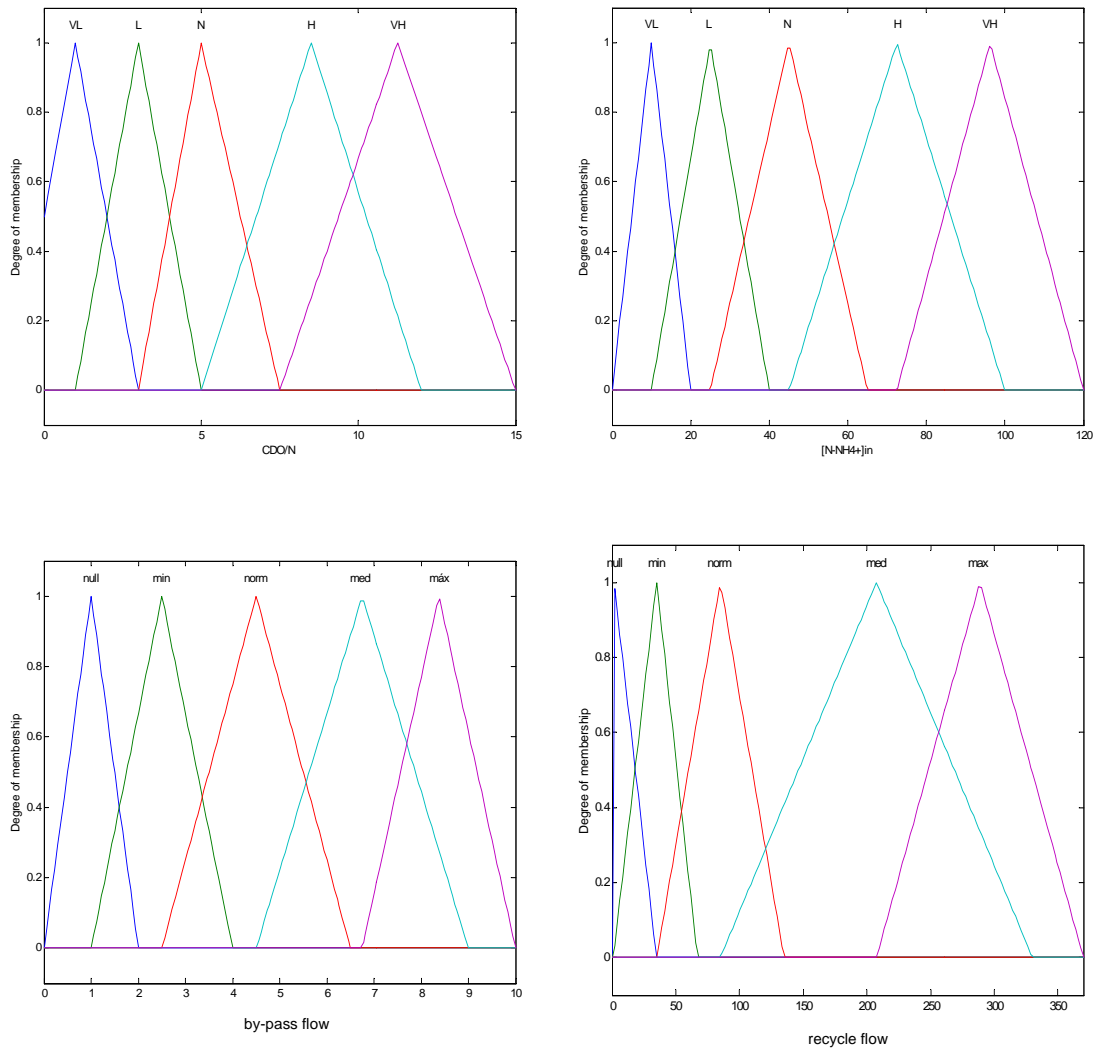


Figura 6-2 Funções de pertença do sistema de controlo difuso para as variáveis de entrada razão CQO/N e concentração de N-NH_4^+ à entrada da instalação, e para as variáveis de saída caudal de reciclo e caudal de desvio, aplicadas durante uma sobrecarga de azoto na alimentação da instalação.

Os controladores difusos estabelecidos usam funções de pertença triangulares, sendo que cada variável de entrada e saída é fuzificada por cinco funções de pertença. A escolha de funções de pertença triangulares está relacionada com o facto de terem como vantagem a simplicidade de implementação. O sistema de inferência difusa seleccionado foi o modelo Mandani, que permite estabelecer a relação entre as variáveis de entrada e as variáveis de saída do sistema difuso. É o modelo vulgarmente mais aplicado, apresentando a vantagem de não necessitar de uma relação matemática entre as variáveis de entrada e as variáveis de saída, como é no caso do sistema de inferência tipo Takagi-Sugeno-Kang.

As regras apresentadas nas figuras anteriores foram usadas durante a operação da fase 2 deste trabalho, na aplicação da sobrecarga de azoto.

6.2.2.2 REGRAS APLICADAS NA FASE 3 DO TRABALHO: DIMINUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AZOTO.

O sistema difuso aplicado durante esta fase do trabalho, consiste numa alteração do sistema pericial baseado em lógica difusa apresentado anteriormente com alguns ajustes, nomeadamente:

1. Utilização de funções de pertença trapezoidais;
2. Normalização das variáveis num intervalo de -1 a 1.

Os intervalos estabelecidos para cada variável, e a nomenclatura adoptada na situação anterior para as funções de pertença e foram mantidos.

Nas figuras 6.3 e 6.4 estão apresentadas na forma gráfica as funções pertença utilizadas e o gráfico de superfície que relaciona as variáveis de entrada com as variáveis de saída.

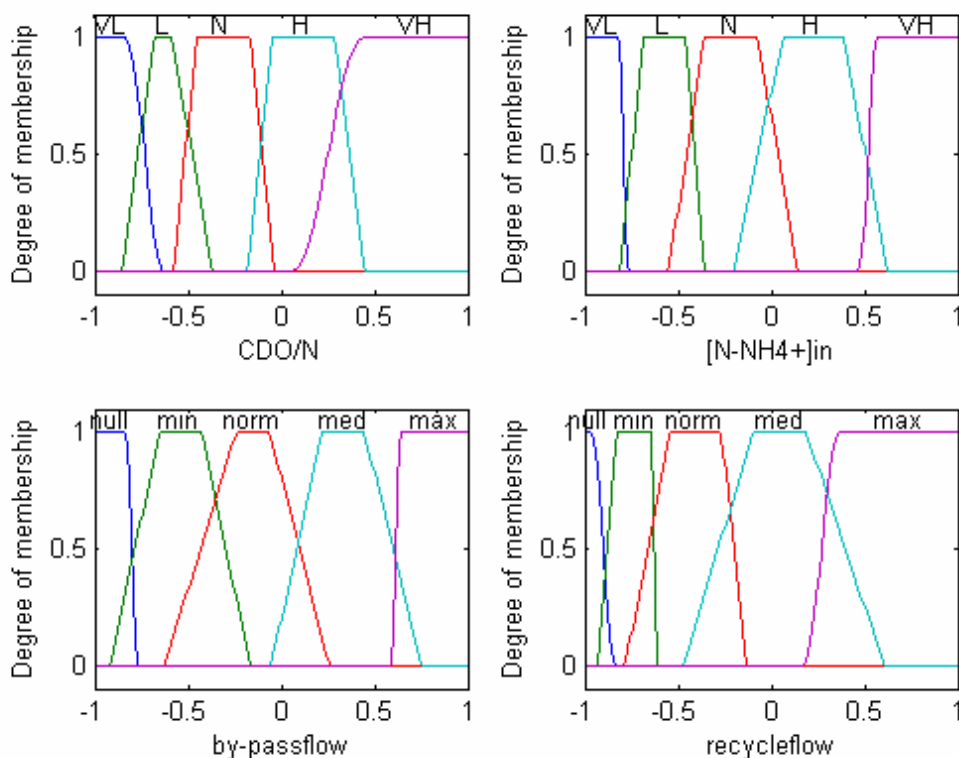


Figura 6-3 Funções de pertença do sistema de controlo difuso para as variáveis de entrada razão CQO/N e concentração de $N-NH_4^+$ à entrada da instalação, e para as variáveis de saída caudal de reciclo e caudal de desvio, aplicadas à instalação na fase 3 do trabalho.

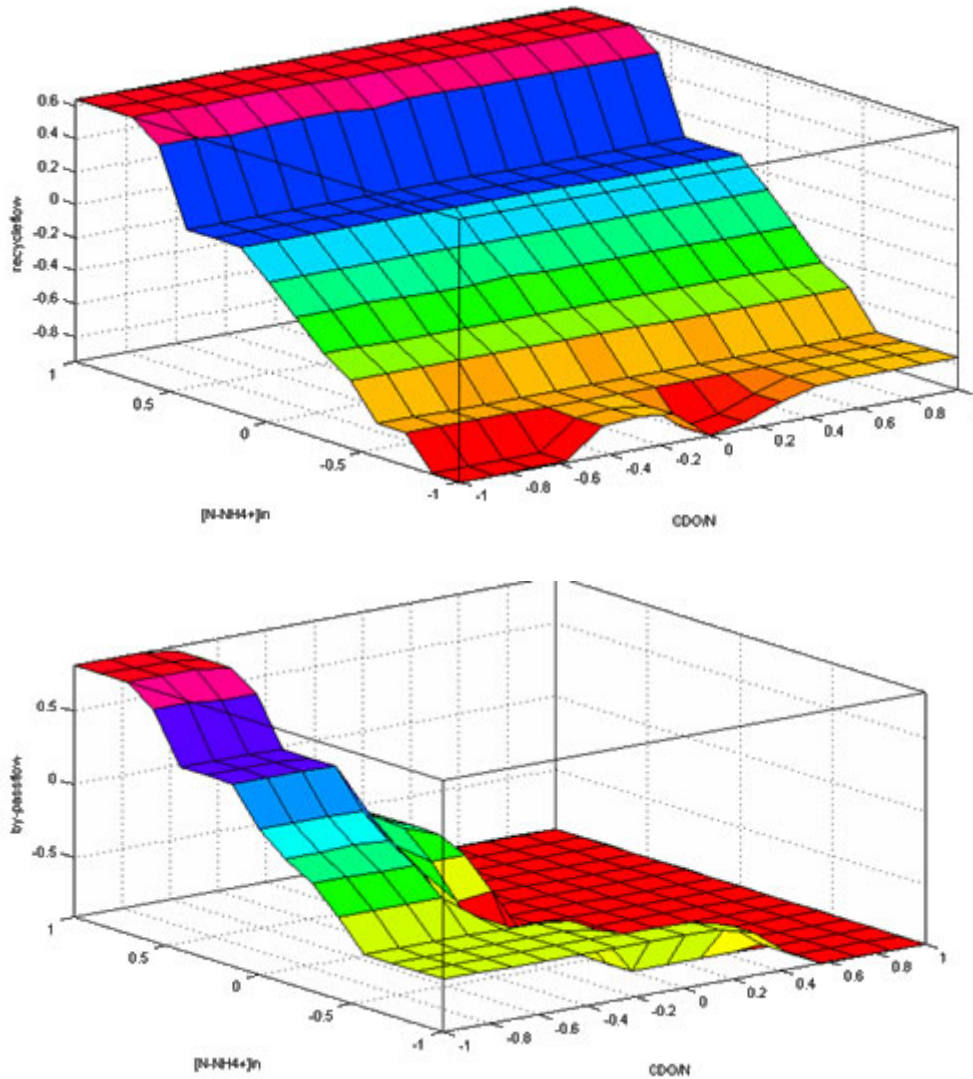


Figura 6-4 Gráfico de superfície do sistema de controlo difuso. Caudal de reciclo (R); caudal de desvio (B) versus as variáveis de entrada razão de CQO/N e concentração de N-NH₄⁺ à entrada da instalação, aplicadas à operação da instalação na fase 3 do trabalho.

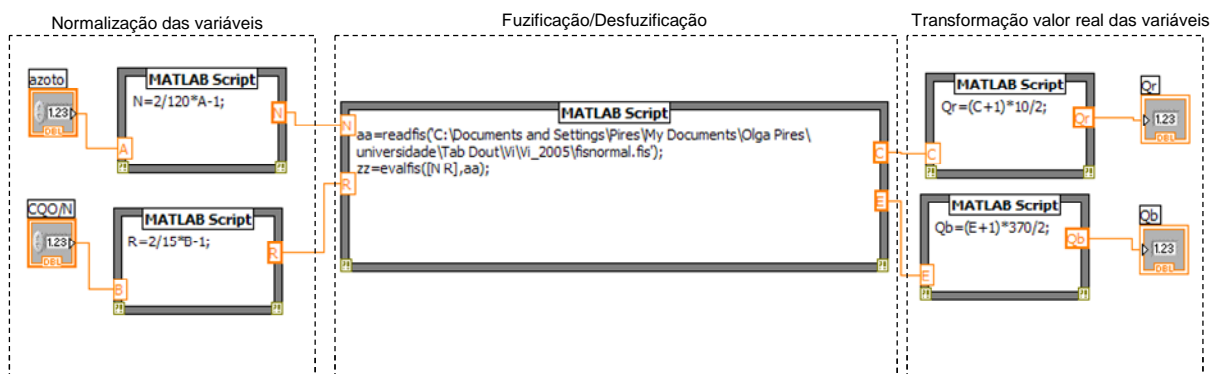


Figura 6-5 Normalização das variáveis e aplicação do sistema pericial, seguida de transformação dos valores das variáveis de saída normalizadas em valores reais.

6.3 RESULTADOS

6.3.1 FASE 1: OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO PARA ESTUDOS DOS PROCESSOS E AQUISIÇÃO DE CONHECIMENTO

Nesta fase, foi aplicado à instalação um caudal de aproximadamente 32 L/dia de um efluente sintético, com 2500 mg/L de CQO (acetato) e 32 mg N-NH₄⁺/L. Após 19 dias de operação foi aplicado um caudal de reciclo no reactor anóxico de 34 L/d. Durante a operação foi também aplicado um caudal de desvio de 8 L/d. A aplicação de um caudal de desvio da alimentação no reactor anóxico tornou-se necessária devido à elevada eficiência do reactor anaeróbio na remoção de CQO, não permitindo a alimentação no reactor anóxico de carbono suficiente para promover a desnitrificação. A instalação funcionou em contínuo durante 56 dias.



Figura 6-6 Vista geral da instalação laboratorial em operação.



Figura 6-7 Reactor anaeróbio (a) e anóxico (b) inoculados com biomassa anaeróbia granular.

Durante a operação da instalação verificou-se que o reactor anaeróbio se apresentou sempre muito eficiente (Figura 6-11), pelo que os baixos valores de CQO à saída do reactor, tornariam limitante a desnitrificação caso não fosse aplicado um caudal de desvio da alimentação para o reactor anóxico, para garantir uma razão de CQO/N suficiente. A carga orgânica aplicada ao reactor foi durante a operação praticamente toda removida, sendo a eficiência média para este reactor de $97\% \pm 4\%$. O tempo de retenção hidráulico neste reactor manteve-se por volta das 8 horas.

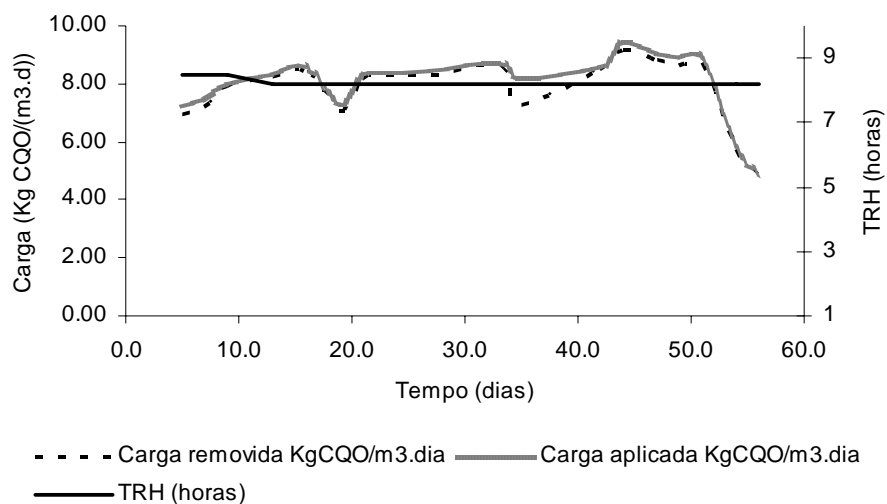


Figura 6-8 Variação da carga de carbono aplicada e removida no reactor anaeróbio durante a operação. Variação do tempo de retenção hidráulico ao longo do tempo.

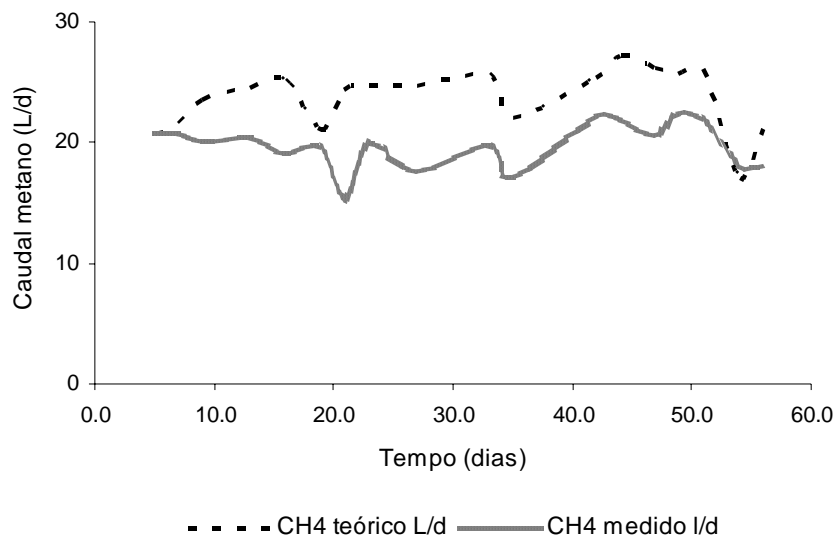


Figura 6-9 Variação do caudal de metano produzido ao longo da operação da instalação, e comparação com o caudal teoricamente esperado, no reactor anaeróbio.

O caudal de metano medido foi próximo do caudal calculado teoricamente através da determinação da carga removida, apresentando um desvio médio de 4 ± 2 l/dia.

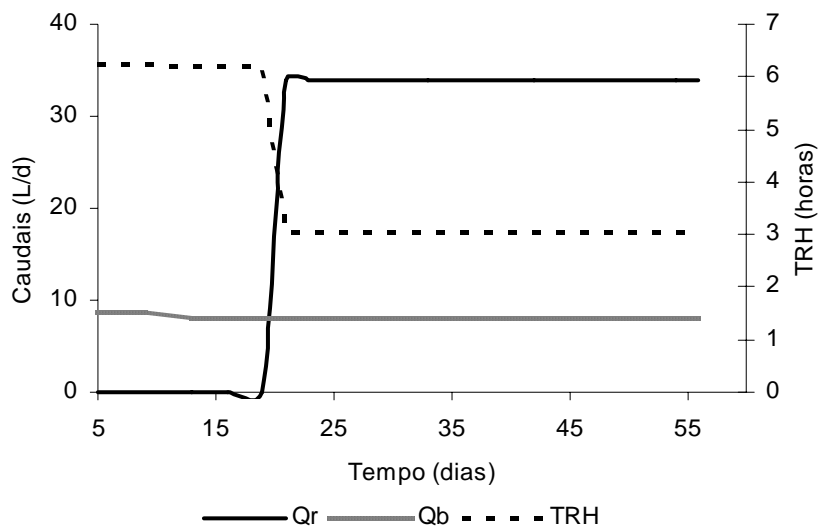


Figura 6-10 Variação dos caudais de reciclo e desvio e do TRH ao longo da operação no reactor anóxico.

O caudal de desvio da alimentação foi aplicado ao reactor anóxico desde o início da operação da instalação para garantir a actividade da biomassa, funcionando como um reactor anaeróbio até aos 19 dias de operação, quando foi ligado o caudal de reciclo para este reactor, passando a funcionar como um reactor anóxico.

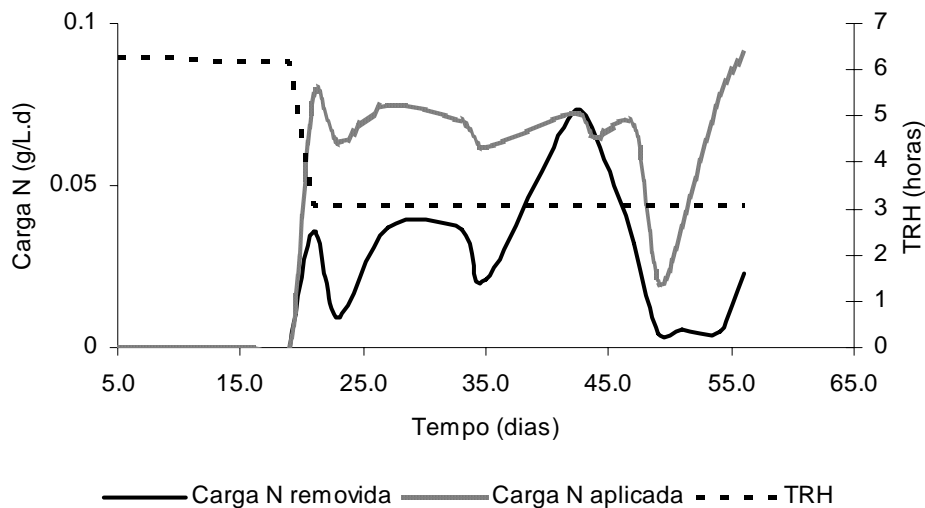


Figura 6-11 Variação do TRH e das cargas de azoto aplicadas e removidas no reactor anóxico, ao longo do tempo de operação.

Após aplicação do caudal de reciclo ao reactor anóxico, verificou-se que existiu uma fase de aproximadamente 16 dias, que corresponde à adaptação da biomassa granular à presença de nitrato, sendo que a carga de azoto removida foi nessa fase consideravelmente inferior à carga aplicada, traduzindo-se numa baixa eficiência de nitrificação. Contudo é interessante verificar que apesar da biomassa utilizada como inóculo, ser uma biomassa anaeróbia estrita, verificou-se logo após a aplicação de uma carga de azoto na forma de N-NO_x, uma capacidade de desnitrificação que foi aumentando ao longo da operação dos reactores aos 45 dias de operação. O tempo de retenção hidráulico no reactor sofreu uma diminuição de 6 horas para 3 horas. A operação da instalação foi parada ao fim de 56 dias. O pH do reactor anóxico rondou os 6.7 e a temperatura do reactor manteve-se em aproximadamente 27°C (Figura 6-14). O potencial redox do meio dentro do reactor anóxico apresentou valores da ordem dos 420 mV (Figura 6-15).

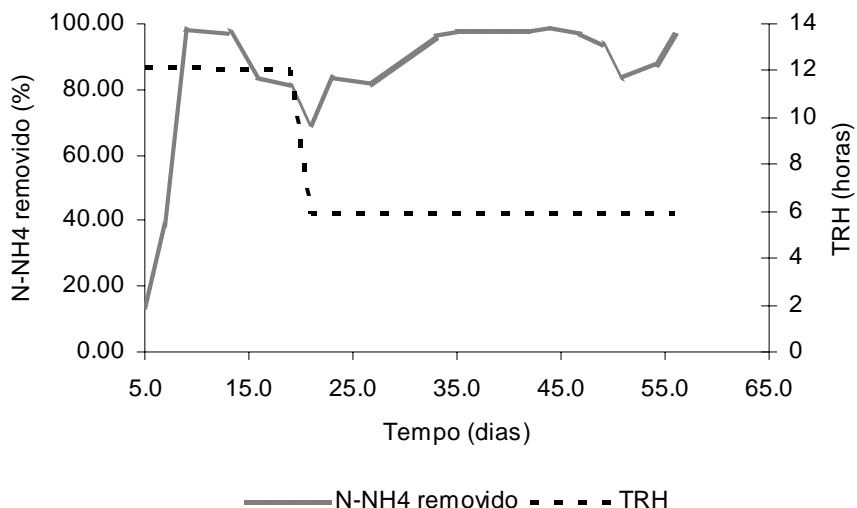


Figura 6-12 Variação da percentagem de remoção de azoto e do tempo de retenção hidráulico no reactor arejado, ao longo do tempo de operação.

O reactor arejado apresentou durante a operação da instalação uma eficiência elevada de remoção de azoto, tendo iniciado com valores de eficiência de remoção de azoto baixa, que aumentaram rapidamente para valores da ordem dos 98%. Após ter ocorrido uma diminuição no tempo de retenção hidráulico do reactor para 6 horas, verificou-se uma diminuição da eficiência de remoção de azoto, que depois foi sendo recuperada ao longo do tempo.

O oxigénio dissolvido no reactor arejado e o pH estão apresentados na Figura 6-17.



Figura 6-13 Aspecto do reactor arejado durante a operação da instalação.

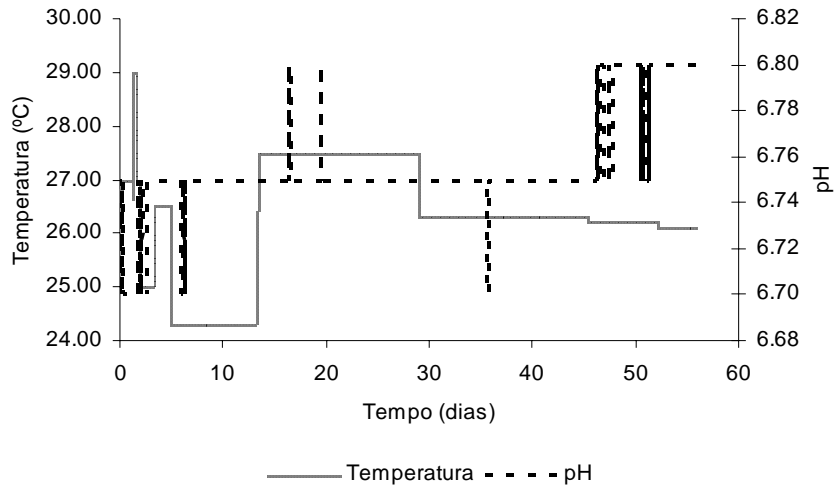


Figura 6-14 Variação da temperatura e do pH no reactor anóxico ao longo da operação da instalação.

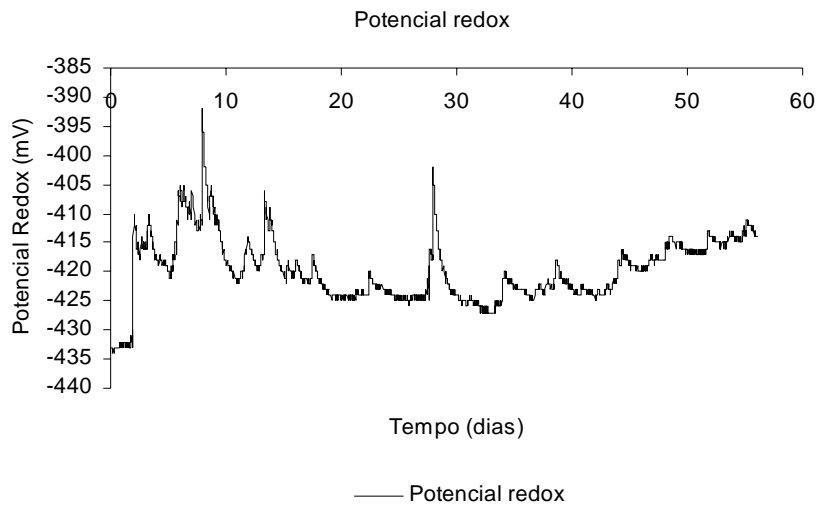


Figura 6-15 Variação do potencial redox no reactor anóxico ao longo do tempo.

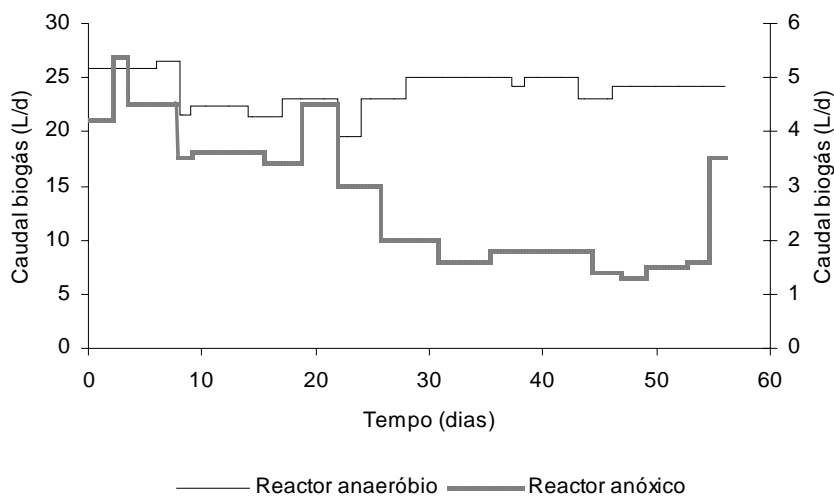


Figura 6-16 Variação dos caudais de biogás nos reactores anaeróbio e anóxico ao longo do tempo.

O caudal de biogás produzido no reactor anaeróbio manteve uma tendência aproximadamente constante, de aproximadamente 23.9 ± 1.6 L/dia. No caso do reactor anóxico, o valor do caudal de biogás produzido sofreu uma diminuição a partir da data em que se aplicou o caudal de reciclo externo com a corrente nitrificada ao reactor. Os valores diminuíram de 4.1 ± 0.5 L/dia para 1.9 ± 0.7 L/dia.

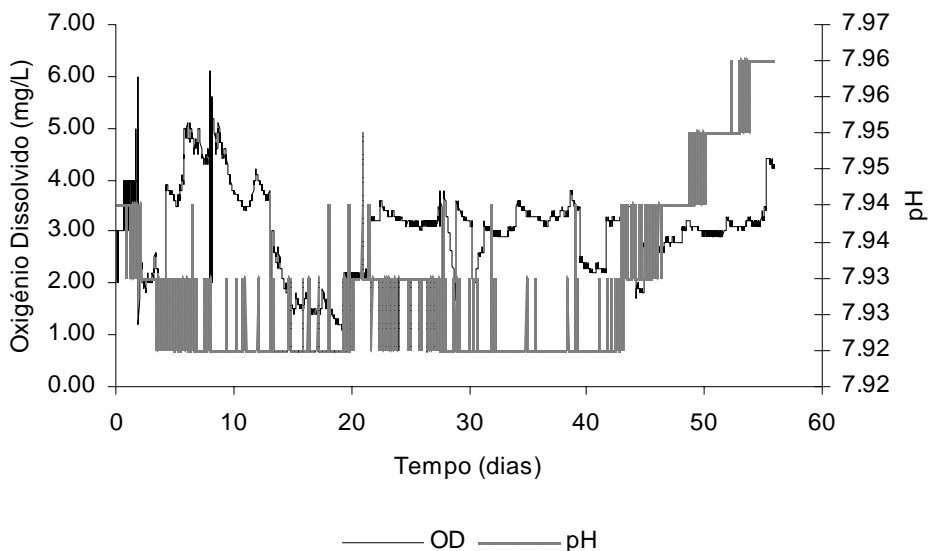


Figura 6-17 Oxigénio dissolvido e pH no reactor arejado ao longo da operação da instalação.

Tabela 6-3 Comparação das actividades metanogénicas específicas da biomassa antes e depois da operação da instalação.

SUBSTRATOS	ACTIVIDADE METANOGÉNICA ESPECÍFICA mLCH ₄ @PTN/gVSS.dia		
	INÓCULO	REACTOR ANAERÓBIO, APÓS OPERAÇÃO	REACTOR ANÓXICO, APÓS OPERAÇÃO
ACETATO	506±17	655±42	447±6
PROPIONATO	37±13	17±7	15±4
BUTIRATO	27±5	4±6	23±6
ETANOL	449±50	420±9	217±9
H ₂ /CO ₂	658±17	448±10	351±39

No final da operação da instalação, foi avaliada a actividade metanogénica específica da biomassa granular de cada um dos reactores, para posterior comparação com a actividade

metanogénica apresentada pelo inóculo inicial. Da observação da tabela anterior verifica-se que no final da operação, a actividade metanogénica específica apresentada relativamente ao acetato, sofreu um aumento relativamente ao valor apresentado no inóculo no reactor anaeróbio e diminuiu em 11.6% no reactor anóxico. Relativamente aos restantes substratos, as actividades metanogénicas específicas, sofreram uma diminuição nos valores apresentados. Isto pode ser justificado pelo facto de durante a operação da instalação apenas ter sido alimentado acetato como fonte de carbono.

6.3.2 FASE 2: OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO PARA TESTAR O SISTEMA PERICIAL DE CONTROLO PERANTE UMA SOBRECARGA NO AZOTO

O sistema supervisor foi testado na instalação laboratorial para remoção biológica de azoto e carbono descrita neste trabalho. Foram aplicadas diferentes condições de operação para simular sobrecargas de azoto e hidráulicas. O efluente sintético foi obtido pela mistura de duas correntes concentradas de carbono (acetato) e azoto (cloreto de amónio) diluídas numa corrente de água da rede de abastecimento. O sistema supervisor permite alterar automaticamente diferentes concentrações de CQO e azoto e diferentes caudais. Esta possibilidade permite simular situações reais no efluente.

Neste trabalho é apresentada a capacidade do sistema alterar de uma operação normal para uma sobrecarga. No tempo 0 horas, foi aplicada uma sobrecarga de azoto de 60 mg N/L na alimentação. A concentração de CQO foi mantida constante. Os resultados obtidos referentes a esta sobrecarga estão apresentados nos gráficos das figuras 6-18 a 6- 21.

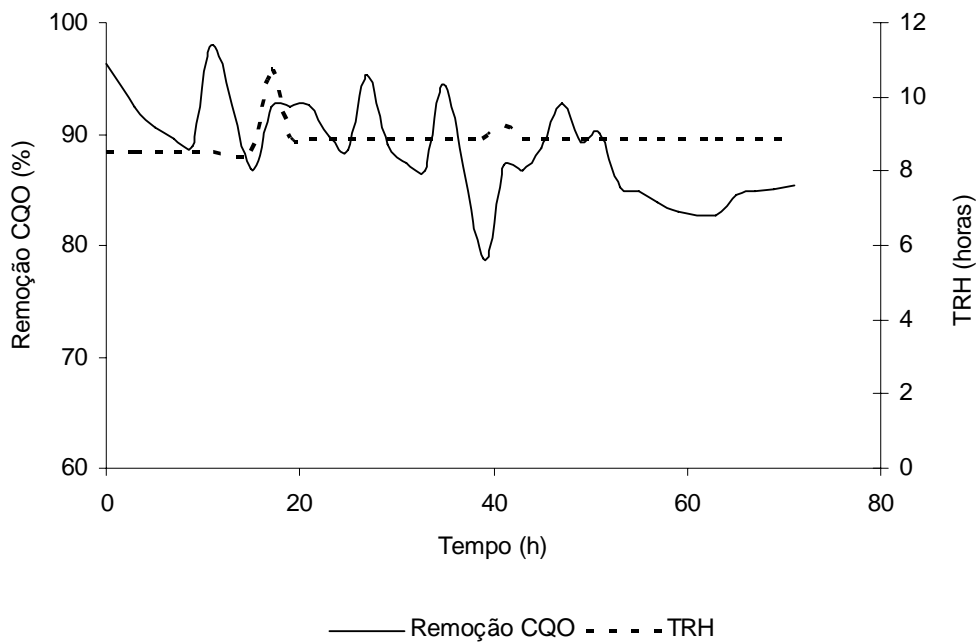


Figura 6-18 Variação ao longo do tempo da eficiência de remoção da CQO e TRH no reactor anaeróbio.

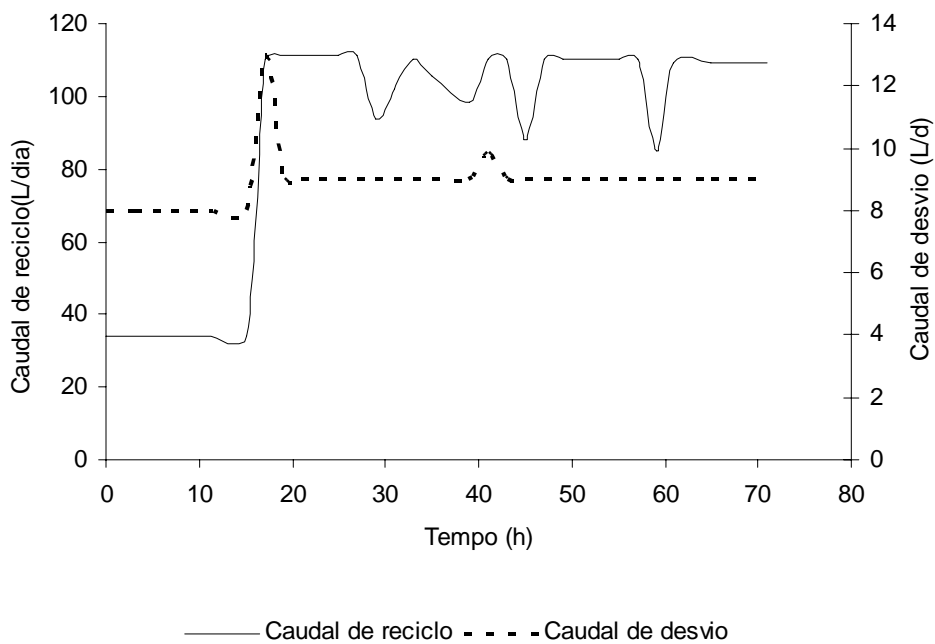


Figura 6-19 Variação ao longo do tempo do caudal de reciclo e do caudal de desvio no reactor anóxico.

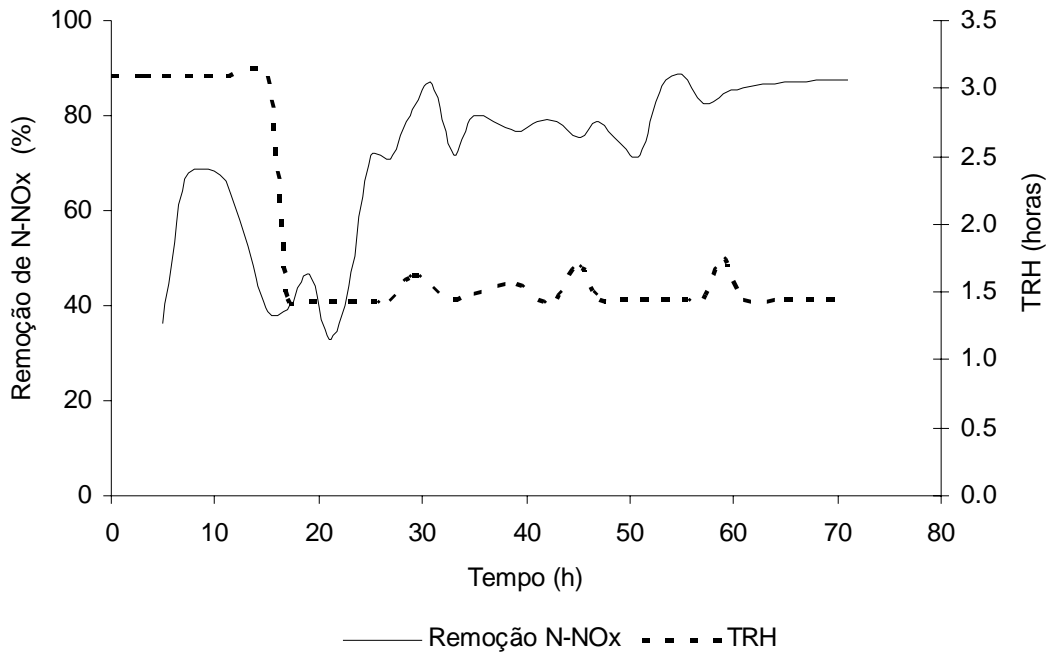


Figura 6-20 Variação ao longo do tempo da eficiência de remoção de azoto e do TRH no reactor anóxico.

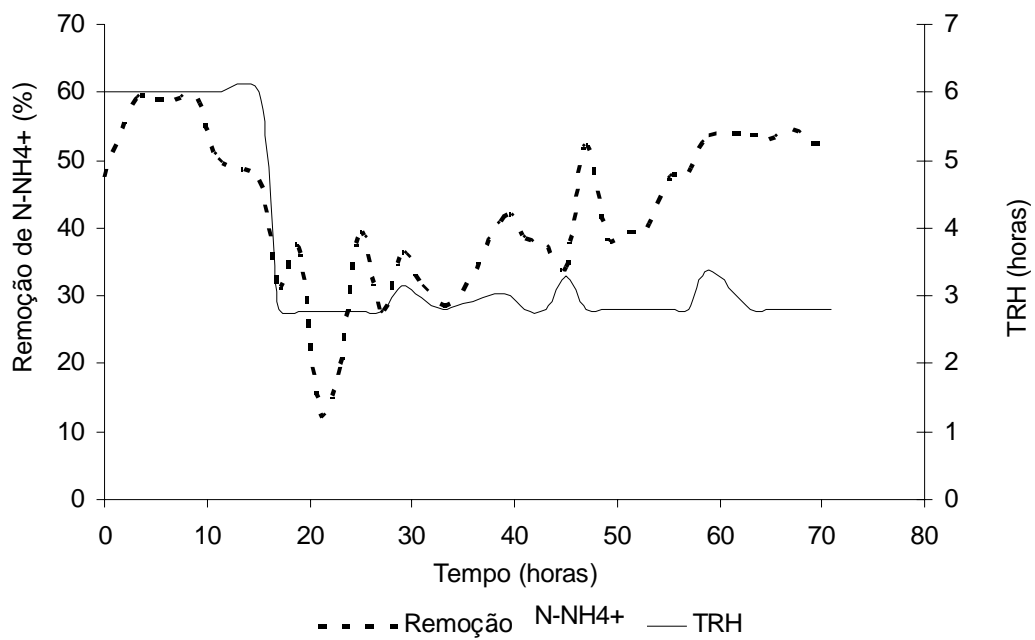


Figura 6-21 Variação ao longo do tempo da eficiência de remoção de amónio e do TRH no reactor arejado.

Durante a aplicação da sobrecarga de azoto, no reactor anaeróbio não foram observadas alterações significativas. A eficiência de remoção de CQO variou entre 78% e 98%, e o tempo de retenção hidráulica variou de 8.9 h a 10.7 horas.

No reactor anóxico foi atingida uma eficiência de remoção de azoto máxima de 89%, apesar do tempo de retenção hidráulico no reactor ter sofrido uma diminuição para um valor médio de 1.4 horas. Durante o ensaio, o valor da razão CQO/N à entrada do reactor anóxico foi mantido superior ao valor teórico de 4.7.

O sistema supervisor baseado em lógica difusa respondeu de acordo com o teoricamente esperado. Quando as novas condições de operação foram introduzidas no sistema supervisor, automaticamente, o sistema difuso efectuou as alterações nos caudais de desvio e de reciclo de forma a remover o excesso de nitrato e manter a razão CQO/N à entrada do reactor anóxico necessária para a desnitrificação.

A diminuição no tempo de retenção hidráulico no tanque de nitrificação causou inicialmente uma diminuição na oxidação do amónio e alguma saída da biomassa do sistema, apesar de se verificar o início de uma recuperação do sistema passadas 30 horas. Nestas condições, e a fim de otimizar as condições de operação, deveria ser implementado um sistema de biomassa fixa para a desnitrificação.

No reactor anaeróbio e anóxico foi usada como inóculo a biomassa granular que foi usada na operação da instalação durante a fase 1 deste trabalho. No final do choque foram retiradas amostras e determinadas as actividades metanogénicas específicas (Tabela 6-4).

Tabela 6-4 Comparação das actividades metanogénicas específicas da biomassa antes e depois da aplicação do choque na instalação laboratorial.

SUBSTRATOS	ACTIVIDADE METANOGÉNICA ESPECÍFICA mLCH ₄ @PTN/gVSS.dia			
	REACTOR ANAERÓBIO		REACTOR ANÓXICO	
	INICIO	FINAL	INICIO	FINAL
ACETATO	655±42	1018±262	447±6	985±77
PROPIONATO	17±7	27±10	15±4	21±16
BUTIRATO	4±6	7±9	23±6	30±9
ETANOL	420±9	1234±80	217±9	915±23
H ₂ /CO ₂	448±10	1745±124	351±39	1642±85

Verificou-se que no final da aplicação do choque a biomassa apresentava uma actividade metanogénica específica muito elevada, pelo que a biomassa consegue recuperar a actividade

metanogénica específica mesmo depois de ter tido contacto com o nitrato durante a operação da instalação.

6.3.3 FASE 3: OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO PARA TESTAR O SISTEMA PERICIAL DE CONTROLO PERANTE UMA DIMINUIÇÃO NA CARGA DE AZOTO APLICADA

Durante a operação da instalação laboratorial, foi imposta inicialmente uma concentração de azoto na forma amoniacal de 100 mgN/L. Para testar a resposta do sistema pericial de controlo baseado em lógica difusa, a concentração de azoto à entrada sofreu uma diminuição para 30 mgN/L. A CQO alimentada à instalação laboratorial na forma de acetato, manteve-se em 2500 mg/L. Uma parte do efluente nitrificado no tanque de lamas activadas, foi recirculada para o reactor anóxico. A CQO remanescente do reactor anaeróbio foi usada no reactor anóxico como dador de electrões para o processo de desnitrificação. Após verificar a resposta do sistema pericial de controlo à diminuição da concentração de azoto, esta foi aumentada de novo para 100 mgN/L. Foi determinada a actividade metanogénica específica das biomassa anaeróbia granular usada como inóculo, e na biomassa dos dois reactores (anaeróbio e anóxico) no final da operação.

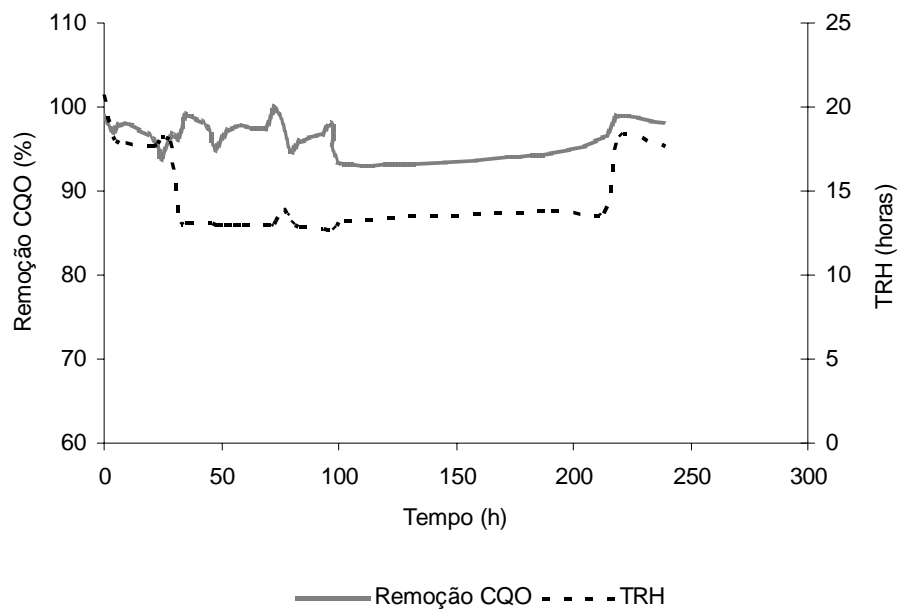


Figura 6-22 Variação ao longo do tempo da percentagem de remoção de carbono e do tempo de retenção hidráulica no reactor anaeróbio.

Ao tempo 10 horas, foi diminuída a concentração de azoto na corrente de alimentação, de 100 mgN/L para 30 mgN/L. Ao tempo 220 hora a concentração de azoto foi aumentada de novo

para 100 mgN/L. O sistema pericial respondeu à perturbação num período de 5 horas tendo diminuído o caudal de recirculação de 175 L/dia para 55 L/dia (Figura 6-26). O caudal de desvio sofreu também uma diminuição de 7.7 L/dia para 3.4 L/dia. A diminuição do caudal de desvio levou a uma diminuição do tempo de retenção hidráulico do reactor anaeróbio, passando a ser alimentado por um maior caudal (Figura 6-22). A percentagem de remoção de carbono no reactor anaeróbio foi em média de $97\% \pm 2\%$, durante a operação, não tendo sofridos alterações significativas ao longo do teste.

Verificou-se uma diminuição na eficiência de remoção do azoto na forma N-NO_x, no reactor anóxico, após a aplicação da perturbação, tendo depois recuperado ao longo do tempo de operação (Figura 6-24). Na figura 6-25 está apresentado o perfil de operação do reactor anóxico. Verifica-se que nas cargas de azoto aplicadas, removidas e convertidas em N₂, o valor de azoto gasoso determinado é superior ao previsto. Este facto pode ser justificado por contaminação do ar que podem ter ocorrido durante a análise, sendo de difícil eliminação. O perfil de azoto aplicado e removido segue a mesma tendência, embora a percentagem de remoção não tenha sido sempre muito elevada.

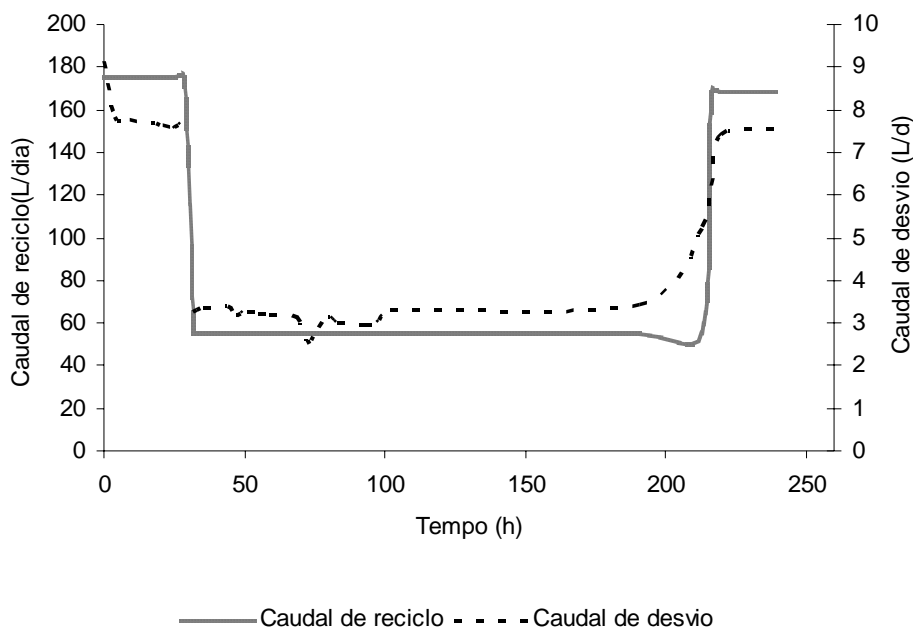


Figura 6-23 Variação ao longo do tempo dos caudais de reciclo e de desvio controlados pelo sistema pericial de controlo baseado em lógica difusa, aplicados ao reactor anóxico.

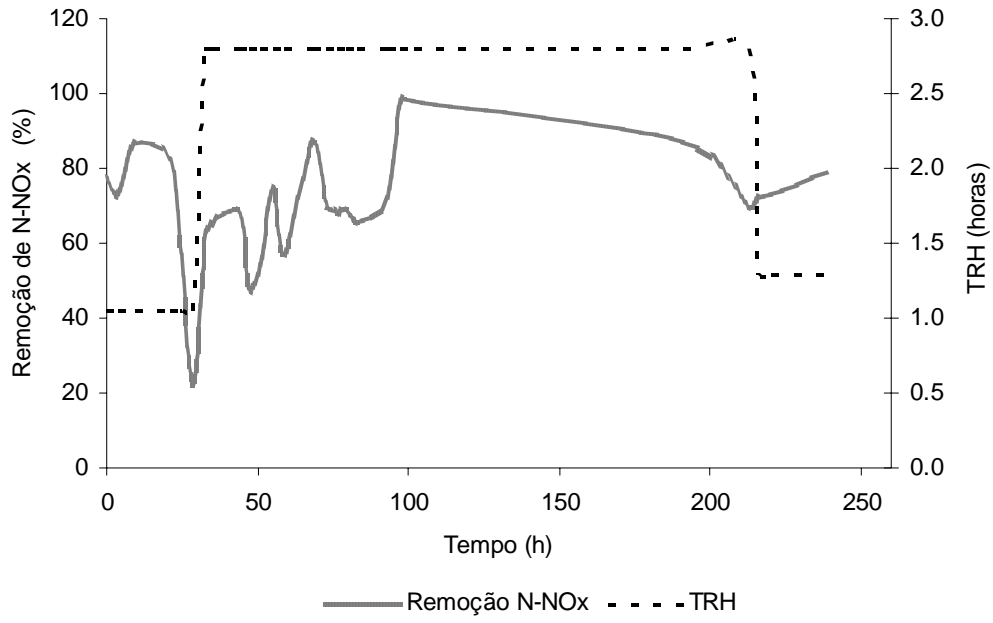


Figura 6-24 Variação ao longo do tempo da remoção de azoto na forma de N-NOx e do tempo de retenção hidráulico no reactor anóxico.

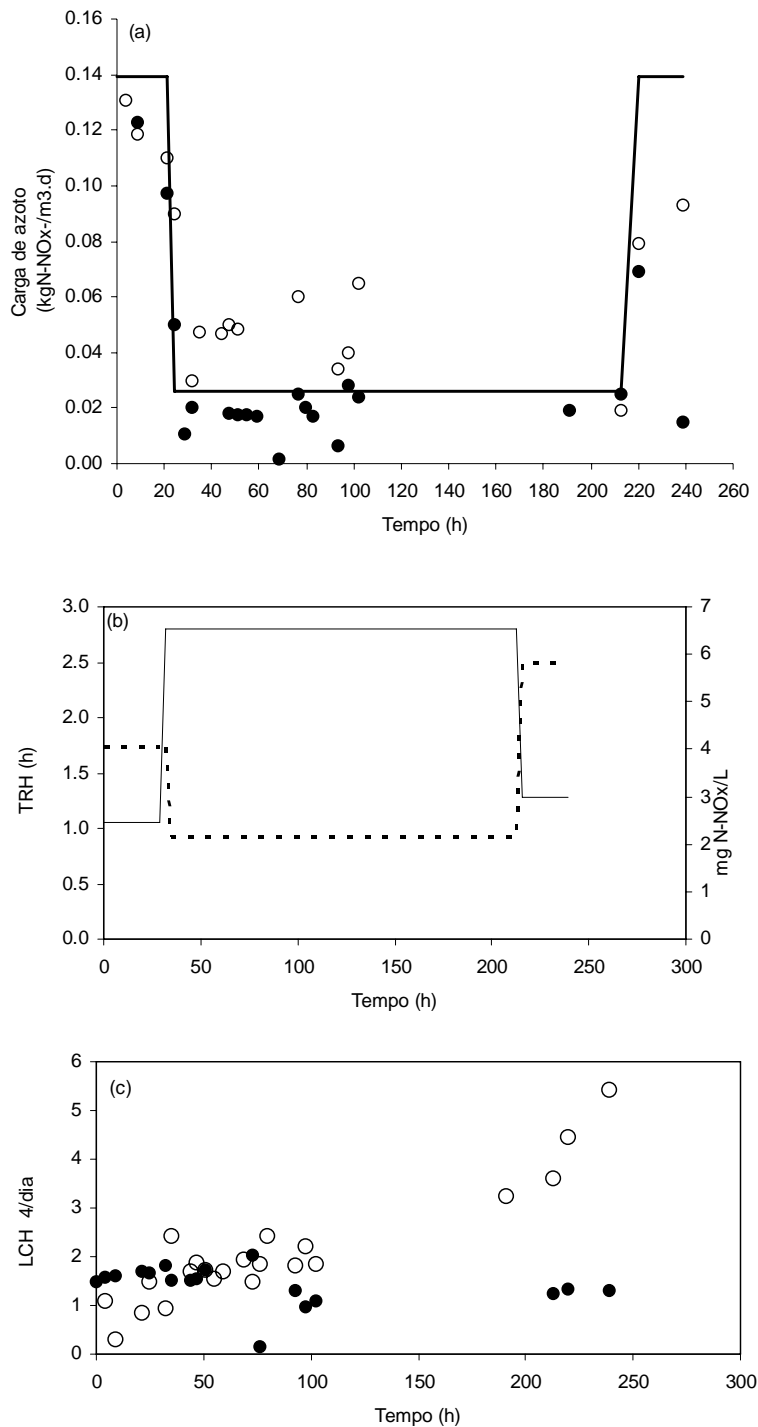


Figura 6-25 Desempenho do um reactor anóxico, relativamente a (a) Carga de N-NO_x aplicada (—); carga de N-NO_x removida (●) e carga de N-NO_x convertida em N₂ (○). (b) TRH (—) e N-NO_x afluente (mg/L). (c) produção de metano esperada (○) e medida (●), a partir da CQO remanescente, que não foi usada no processo de desnitrificação.

Foi também calculado o caudal de metano esperado e medido a partir da CQO remanescente, que não tenha sido usada para a desnitrificação. Verifica-se que existe uma relação próxima entre ambos durante a experiência, embora se verifique um afastamento dos valores a partir das

200 horas de operação, quando a concentração de azoto na alimentação da instalação sofre de novo um aumento para os 100 mgN/L na alimentação.

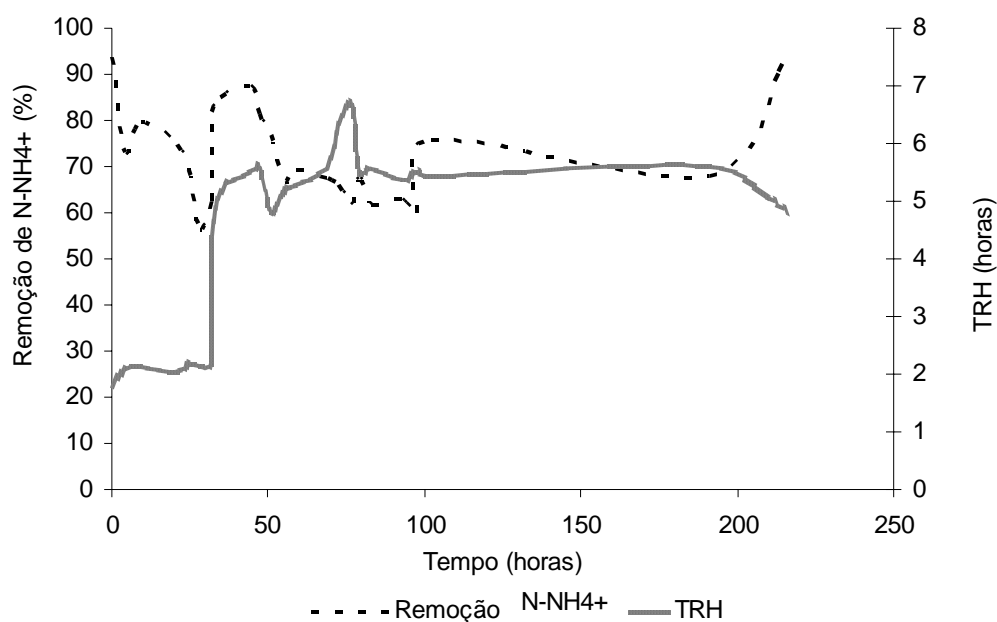


Figura 6-26 Variação ao longo do tempo da percentagem de remoção de azoto na forma amoniacal, e do tempo de retenção hidráulico no reactor arejado.

O reactor arejado apresentou uma eficiência média de remoção de azoto amoniacal na ordem dos $73\pm 10\%$, tendo-se verificado uma diminuição da eficiência de remoção de azoto após a aplicação da perturbação.

Tabela 6-5 Comparação das actividades metanogénicas específicas da biomassa antes e depois da operação da instalação.

SUBSTRATOS	ACTIVIDADE METANOGÉNICA ESPECÍFICA mLCH. ₄ @PTN/gVSS.dia		
	INÓCULO	REACTOR ANAERÓBIO, APÓS OPERAÇÃO	REACTOR ANÓXICO, APÓS OPERAÇÃO
ACETATO	678±79	300±30	74±6
PROPIONATO	44±16	20±3	23±7
BUTIRATO	29±3	17±0.9	n.d
ETANOL	594±12	390±17	87±9
H ₂ /CO ₂	1292±265	716±30	117±20

n.d – Não detectável

As actividades metanogénicas sofreram uma diminuição da actividade metanogénica específica de forma geral, apresentando as actividades mais elevadas para o acetato, etanol e actividade hidrogenofílica.

6.3.4 APLICAÇÃO DE ESTRATÉGIAS DE CONTROLO BASEADAS EM LÓGICA DIFUSA, AO MODELO “*COST 624 SIMULATION BENCHMARK*” PARA CONTROLO DAS CONCENTRAÇÕES DE AZOTO.

Os processos aplicados no tratamento combinado de azoto e carbono, são complexos, combinando processos biológicos, químicos e mecânicos (Cadet et al., 2004). Existem na literatura modelos desenvolvidos para tratamentos convencionais de remoção de azoto e carbono (ASM1, ASM2 e ASM3) e para a produção de metano (ADM1). A adaptação destes modelos à nossa instalação revelou-se uma tarefa complexa devido à existência simultaneamente de desnitrificação e metanogénese no reactor anóxico inoculado com biomassa anaeróbia granular.

No sentido de poder aplicar um controlo difuso a um modelo dinâmico de remoção de carbono e azoto optou-se por desenvolver uma estratégia de controlo baseada em lógica difusa para aplicar ao “*COST 624 SIMULATION BENCHMARK*” (**ANEXO C**).

Neste modelo são considerados cinco tanques, sendo os dois primeiros os tanques anóxicos e os três tanques seguintes os tanques arejados onde ocorre a nitrificação.

No modelo são considerados dois ciclos de controlo: no primeiro, é controlada a concentração de oxigénio dissolvido no último tanque arejado, no valor de 2.0 g/m^3 , manipulando o coeficiente de transferência de oxigénio; no segundo é controlado o nível de nitrato no segundo reactor anóxico num valor de 1.0 g/m^3 , através da manipulação do caudal de reciclo.

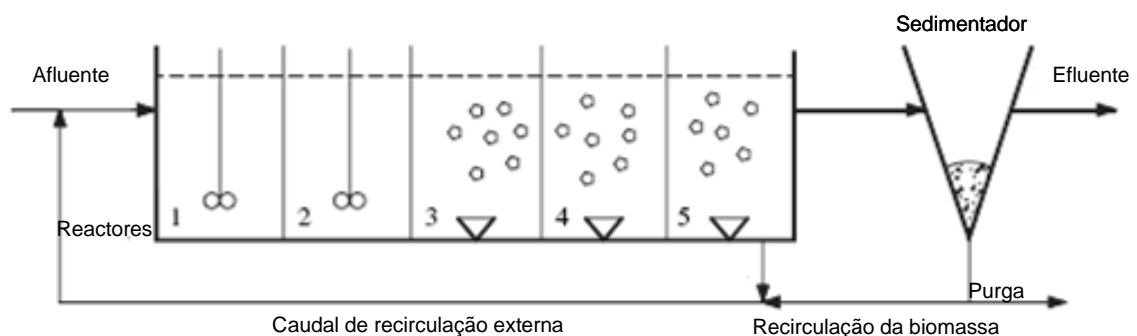


Figura 6-27 Esquema da instalação usada no modelo COST 624 Simulation Benchmark.

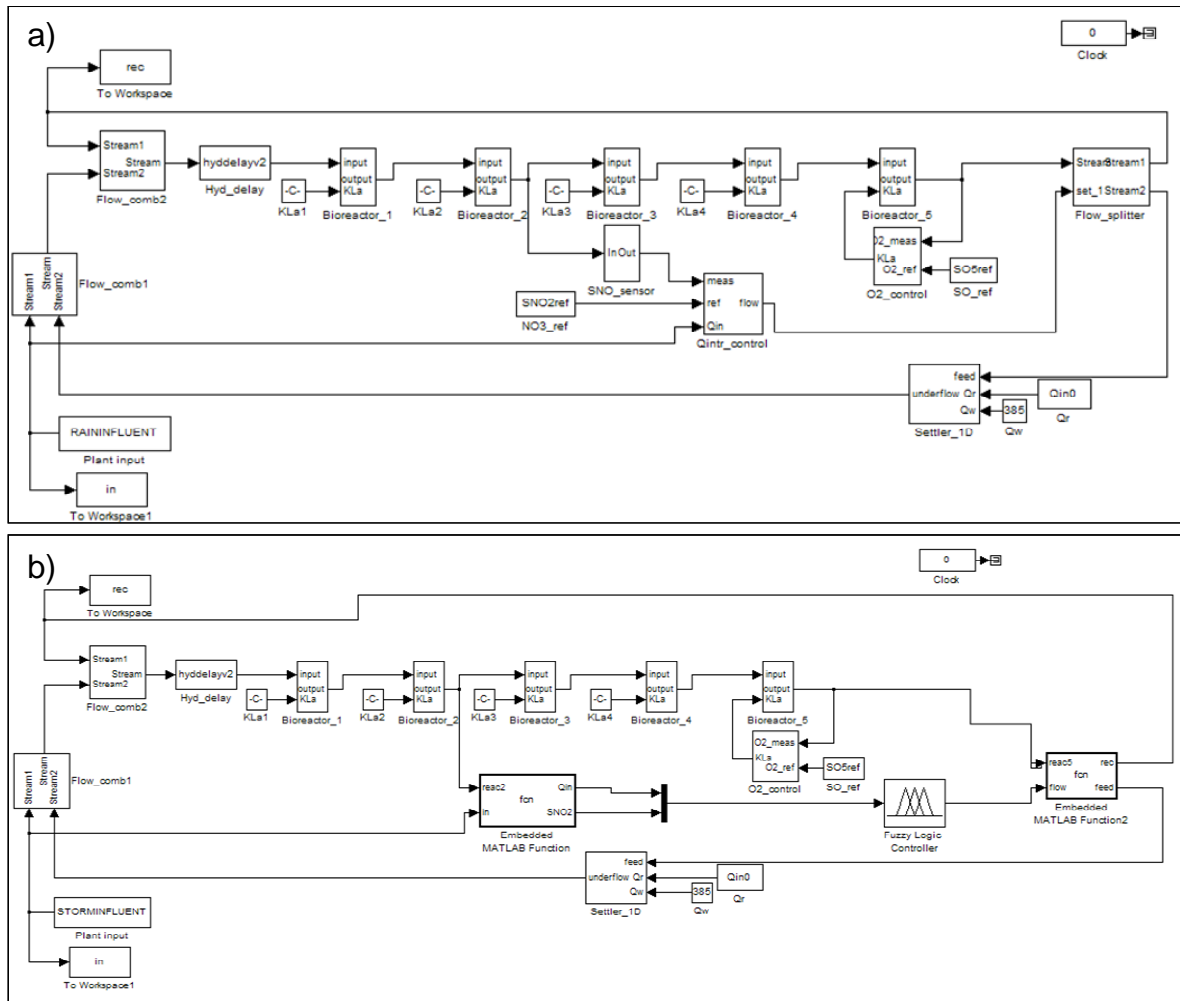


Figura 6-28 Simulador Matlab/Simulink, aplicado ao modelo COST 624 Simulation Benchmark, com o controlador PID (a) e com o controlador difuso (b).

No nosso estudo o controlador PID, usado na estudo original, foi substituído por um controlador baseado em lógica difusa. Na simulação foi usado o Matlab/Simulink para implementação de um controlador baseado em lógica difusa, que chama a *Toolbox FIS* do Matlab e o ficheiro com as regras difusas.

O objectivo da estratégia desenvolvida de controlo baseado em lógica difusa é manter o mesmo desempenho do controlador PID, em termos de qualidade final do efluente, manipulando o caudal de reciclo e usando como variáveis de entrada a concentração de nitritos e nitratos no reciclo e o caudal de afluente. Foram estipulados onze níveis para cada uma das variáveis como se apresenta na Tabela 6-6.

Tabela 6-6 Níveis das variáveis de entrada e saída do sistema de controlo baseado em lógica difusa

	Qin (L/dia)		SNO_2 (mg/L)		Flow (L/dia)
Q1	[0-500[S1	[0-0.5[F1	[0-500[
Q2	[500-1000[S2	[0.5-1[F2	[500-1000[
Q3	[1000-5000[S3	[1-2[F3	[1000-3000[
Q4	[5000-10000[S4	[2-3[F4	[3000-5000[
Q5	[10000-15000[S5	[3-4[F5	[5000-10000[
Q6	[15000-20000[S6	[4-5[F6	[10000-20000[
Q7	[20000-25000[S7	[5-6[F7	[20000-30000[
Q8	[25000-30000[S8	[6-7[F8	[30000-40000[
Q9	[30000-35000[S9	[7-8[F9	[40000-60000[
Q10	[35000-45000[S10	[8-9[F10	[60000-75000[
Q11	[45000-55000[S11	[9-10[F11	[75000-90000[

Nas figuras 6.29 e 6.30 estão apresentados o gráfico de superfície que representa as regras aplicadas, e as funções de pertinência estabelecidas para as variáveis de entrada e de saída.

Tabela 6-7 Relação entre as diferentes gamas consideradas para cada uma das variáveis de entrada, para originar as regras necessárias à implementação do sistema de controlo baseado em lógica difusa.

Matriz de construção das regras											
Gamas do Caudal de Reciclo	Gamas de concentrações de azoto na forma NOx à entrada do tanque de desnitrificação										
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
Q1	F1	F1	F1	F1	F1	F2	F2	F2	F2	F2	F2
Q2	F8	F8	F7	F6	F6	F5	F4	F4	F3	F1	F2
Q3	F10	F9	F8	F6	F7	F6	F4	F4	F5	F2	F1
Q4	F10	F9	F8	F6	F7	F7	F6	F2	F3	F1	F2
Q5	F10	F9	F9	F7	F7	F6	F6	F5	F4	F3	F2
Q6	F11	F10	F9	F7	F7	F7	F7	F7	F5	F4	F2
Q7	F10	F8	F9	F8	F5	F6	F7	F1	F5	F3	F2
Q8	F9	F8	F8	F8	F5	F6	F7	F3	F6	F4	F2
Q9	F10	F9	F8	F7	F6	F6	F8	F5	F6	F4	F2
Q10	F9	F8	F7	F7	F7	F6	F9	F4	F7	F4	F2
Q11	F9	F10	F7	F9	F8	F8	F10	F6	F8	F5	F4

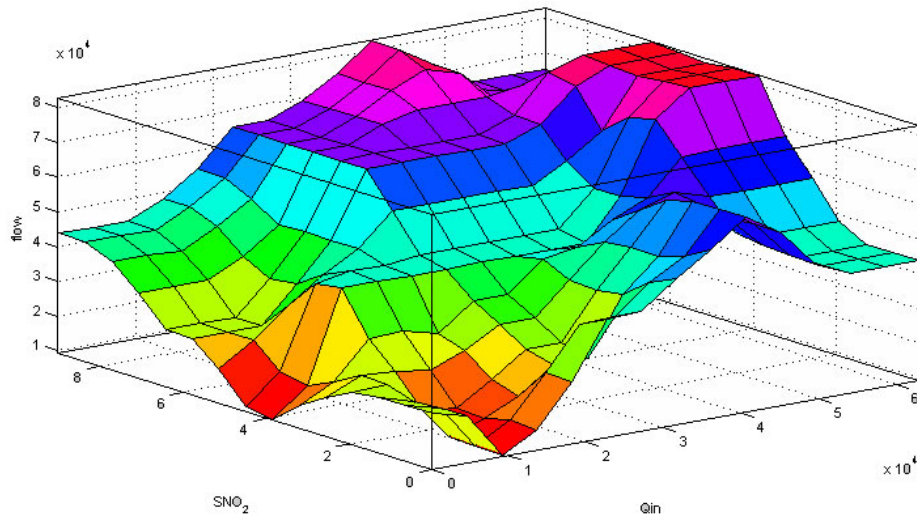


Figura 6-29 Gráfico de superfície do sistema de controlo difuso. Caudal de reciclo (flow) versus as variáveis de entrada concentração de nitratos e nitratos na corrente de entrada no segundo reactor anóxico e o caudal de entrada na instalação Qin.

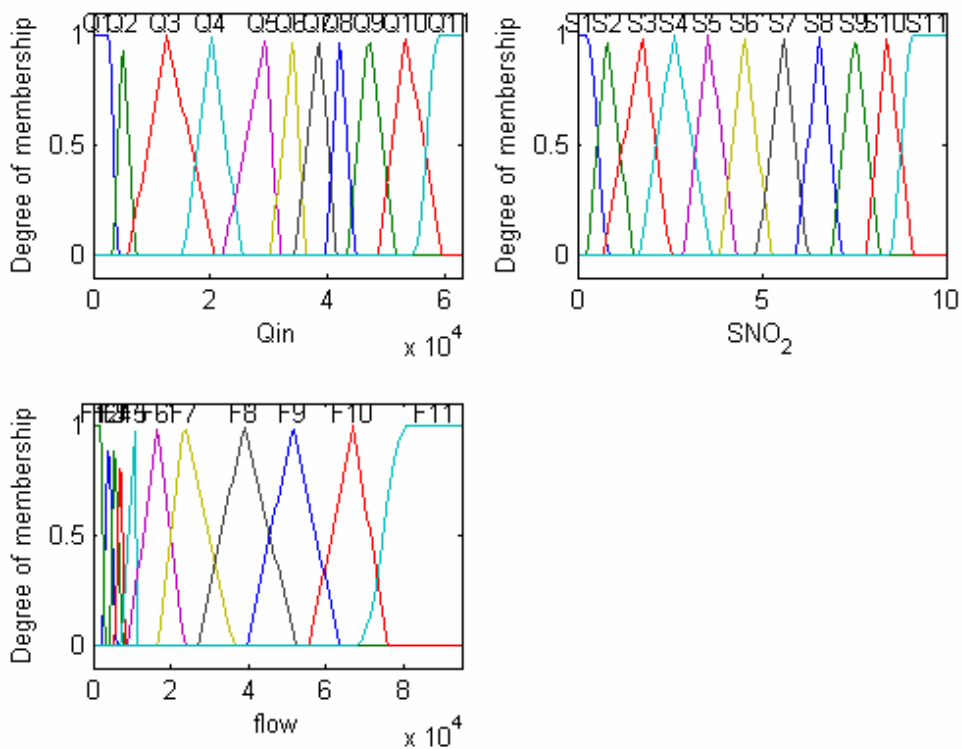


Figura 6-30 Funções de pertença do sistema de controlo difuso para as variáveis de entrada caudal de entrada na instalação (Qin) e concentração de nitratos e nitratos na corrente de entrada no segundo reactor anóxico SNO_2 e para a variável de saída caudal de reciclo (flow).

Após aplicação das regras desenvolvidas no modelo COST 624 SIMULATION BENCHMARK, foi feita a comparação entre os valores obtidos usando esta estratégia de controlo, e os valores obtidos usando o controlador PID do modelo, para diferentes parâmetros.

A simulação decorreu de forma idêntica quer usando o controlador PID do modelo, quer usando o controlador baseado em lógica difusa desenvolvido. A simulação foi iniciada após 100 dias em regime estacionário, com o ficheiro de entrada com valores constantes, seguida de 14 dias de simulação com os dados do ficheiro de tempo seco (dry), seguida de 14 dias de simulação para todas as situações previstas (tempo seco, chuva e tempestade). Os resultados gerados pelo simulador estão apresentados no ANEXO B.

A variação dos caudais de reciclo (variável manipulada pelos controladores), para o período de tempestade, está apresentada na Figura 6-31.

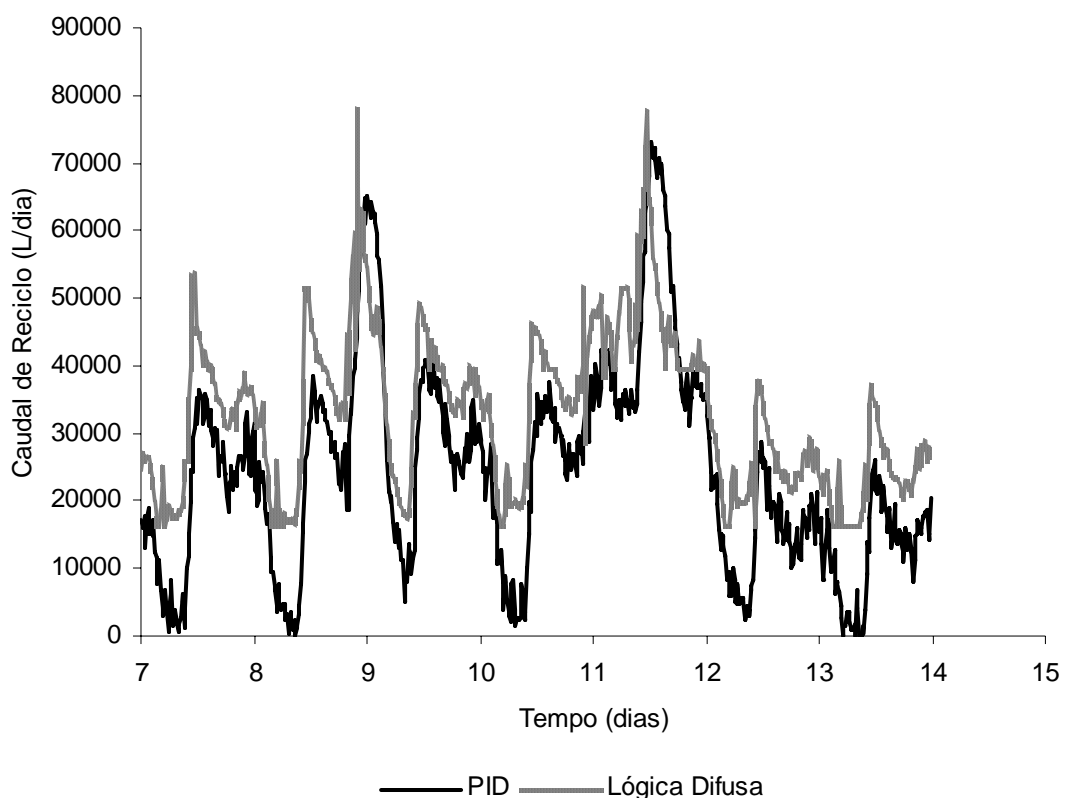


Figura 6-31 Variação do caudal de reciclo durante a simulação no período de tempestade, actuado pelo controlador baseado em lógica difusa e pelo controlador PID.

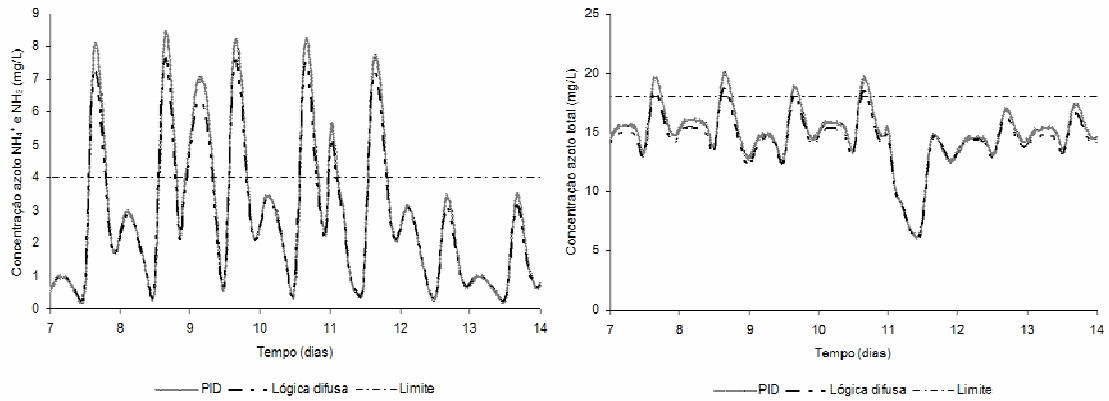


Figura 6-32 Variação da concentração de azoto no efluente de saída durante a simulação no período de tempestade, para a actuação do controlador baseado em lógica difusa e pelo controlador PID.

Verifica-se que a variação da variável manipulada ao longo do tempo segue uma tendência similar para as duas estratégias de controlo aplicadas. O efeito nas variáveis de estado do sistema é idêntico em ambos os actuadores (Figura 6-32), embora o controlador baseado em lógica difusa apresente concentrações relativamente inferiores às concentrações conseguidas com o controlador PID. Na Tabela que 6-8 é apresentada uma comparação resumo das duas estratégias de controlo, tendo em conta as variáveis do sistema às quais estão impostos limites. Os valores médios das variáveis no final da simulação, apresentam valores muito próximos quando usadas as diferentes estratégias de controlo. No entanto, embora com diferenças pouco significativas, o controlador baseado em lógica difusa consegue obter uma menor percentagem de tempo de operação em que tenham ocorrido desvios relativamente aos limites estabelecidos.

Tabela 6-8 Comparação dos resultados obtidos para a simulação com o “*COST 624 SIMULATION BENCHMARK*” quando são usadas duas estratégias diferentes de controlo: o controlador PID do modelo e um controlador baseado em lógica difusa desenvolvido neste trabalho. Resultados obtidos utilizando os dados referentes ao período de tempestade.

VARIÁVEIS	CONTROLADOR PID		CONTROLADOR BASEADO EM LÓGICA DIFUSA		LIMITES IMPOSTOS
	VALOR DA VARIÁVEL	% DE TEMPO DE OPERAÇÃO EM QUE O LIMITE FOI EXCEDIDO	VALOR DA VARIÁVEL	% DE TEMPO DE OPERAÇÃO EM QUE O LIMITE FOI EXCEDIDO	
SNH (mg/L)	2.9	26.3%	2.8	24.7%	4 mg N/L
SST(mg/L)	15.3	0.29%	15.3	0.15%	30 mg SS/L
Azoto total (mg/L)	15.8	15.1%	15.4	10.1%	18 mg N/L
CQO total (mg/L)	47.7	-	47.7	-	100 mg CQO/L
CBO5 (mg/L)	3.2	-	3.2		10 mg/L
Produção diária média de lamas (KgSS/dia)	2918.6	-	2919.8	-	-
Energia de arejamento (kWh/dia)	7286.4	-	7277.9	-	-

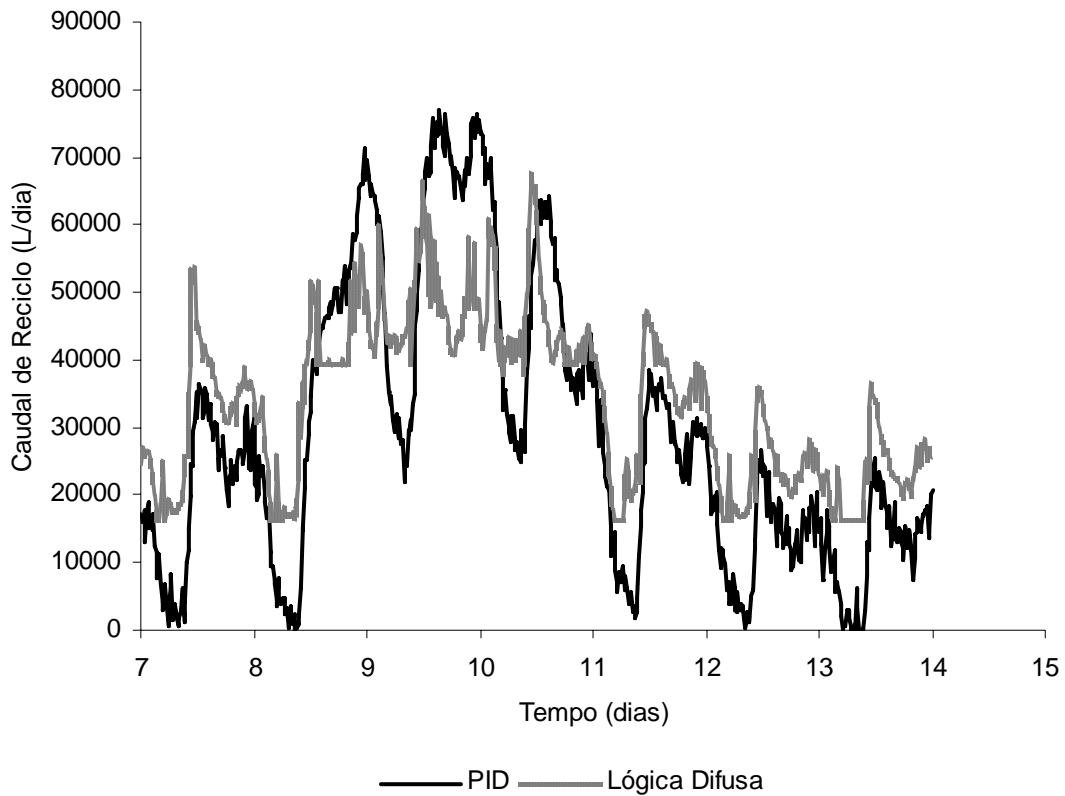


Figura 6-33 Variação do caudal de reciclo durante a simulação, actuado pelo controlador baseado em lógica difusa e pelo controlador PID, no período de chuva.

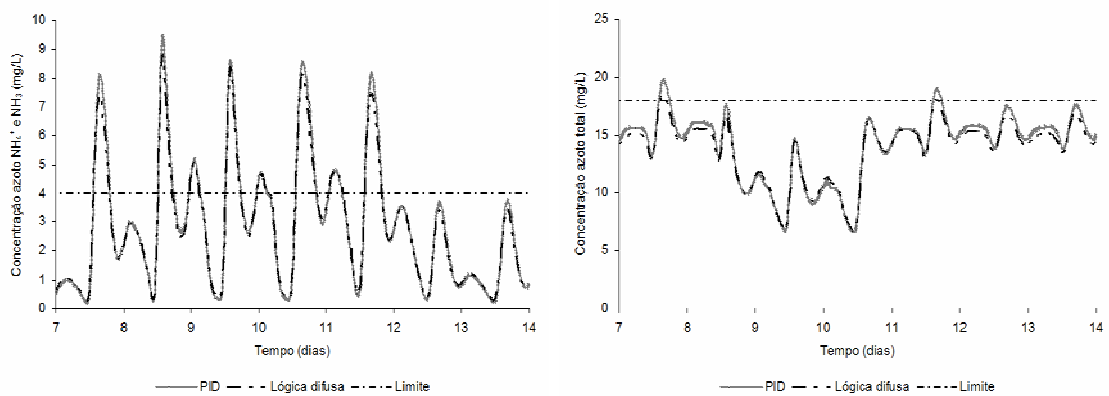


Figura 6-34 Variação da concentração de azoto no efluente de saída durante a simulação no período de chuva, para a actuação do controlador baseado em lógica difusa e pelo controlador PID.

Na simulação em que são usados dados relativos a uma alimentação em cenário de tempestade, verifica-se por exemplo para a concentração de azoto total, o limite imposto foi excedido em 15.0% do tempo de operação quando activado o controlador PID, e apenas em 10.119% quando foi usado o controlador baseado em lógica difusa.

Quando é usado um afluente correspondente aos dados de um período de chuva (Figura 6-33 e Figura 6-34), e relativamente à concentração de azoto total, o limite imposto de 18 mgN/L foi excedido em 11.0% do tempo de operação no caso do controlador PID e em 5.8% no caso do controlador baseado em lógica difusa.

Relativamente à produção de lamas, não se verifica uma diferença significativa quando comparadas as duas estratégias de controlo, acontecendo o mesmo no que respeita à energia consumida durante a operação.

Tabela 6-9 Comparação dos resultados obtidos para a simulação com o “*COST 624 SIMULATION BENCHMARK*” quando são usadas duas estratégias diferentes de controlo: o controlador PID do modelo e um controlador baseado em lógica difusa desenvolvido neste trabalho. Resultados obtidos utilizando os dados referentes ao período de chuva.

VARIÁVEIS	CONTROLADOR PID		CONTROLADOR FUZZY		LIMITES IMPOSTOS
	VALOR DA VARIÁVEL	% DE TEMPO DE OPERAÇÃO EM QUE O LIMITE FOI EXCEDIDO	VALOR DA VARIÁVEL	% DE TEMPO DE OPERAÇÃO EM QUE O LIMITE FOI EXCEDIDO	
SNH (mg/L)	3.1	25.6%	3.0	23.9%	4 mg N/L
SST(mg/L)	16.2	-	16.2	-	30 mg SS/L
Azoto total (mg/L)	14.7	11.0%	14.5	5.8%	18 mg N/L
CQO total (mg/L)	45.5	-	45.5	-	100 mg CQO/L
CBO5 (mg/L)	3.5	-	3.5	-	10 mg/L
Produção diária média de lamas (KgSS/dia)	2740.4	-	2741.1	-	-
Energia de arejamento (kWh/dia)	7171.4	-	7172.4	-	-

Os resultados referentes à comparação das duas estratégias de controlo, quando simulada a situação de seca, estão apresentados na Tabela 6-10 e nas figuras 6-35 e 6-36. As percentagens de desvios em relação aos limites impostos nas características do efluente, durante o tempo de

operação, apesar de apresentarem valores idênticos, são ligeiramente inferiores no caso do controlador baseado em lógica difusa. O controlador PID apresentou desvios relativamente à concentração de azoto na forma amoniacal e azoto total durante respectivamente, 16.8% e 12.0% do tempo total de operação, e o controlador baseado em lógica difusa apresentou desvios, para os mesmos parâmetros, respectivamente durante 17.7% e 16.4% do tempo total de operação.

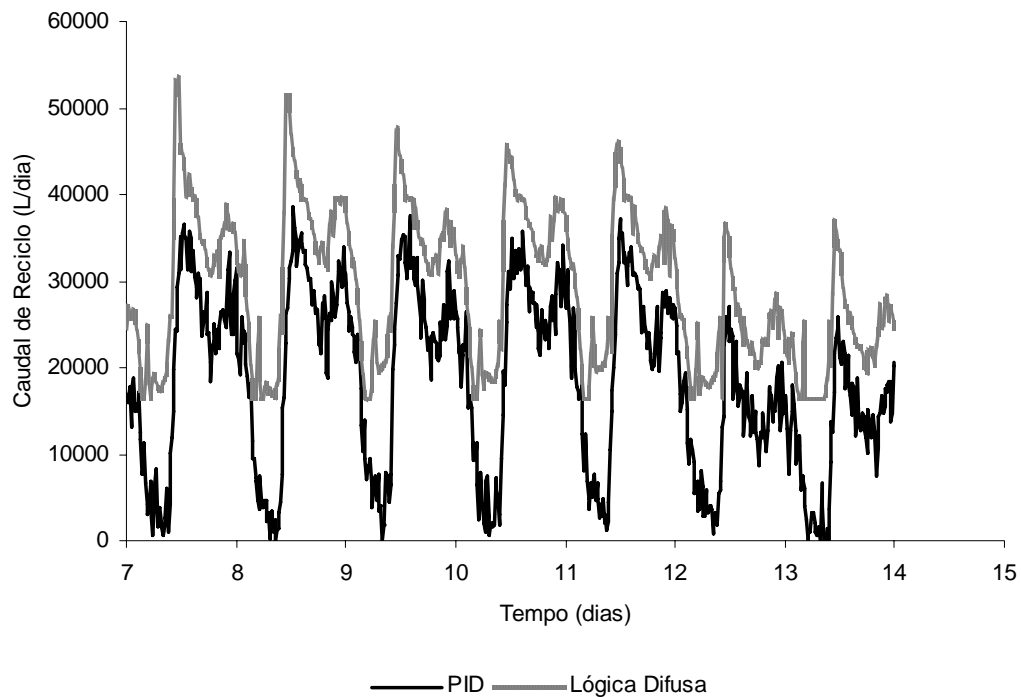


Figura 6-35 Variação do caudal de reciclo durante a simulação, actuado pelo controlador baseado em lógica difusa e pelo controlador PID, no período de seca.

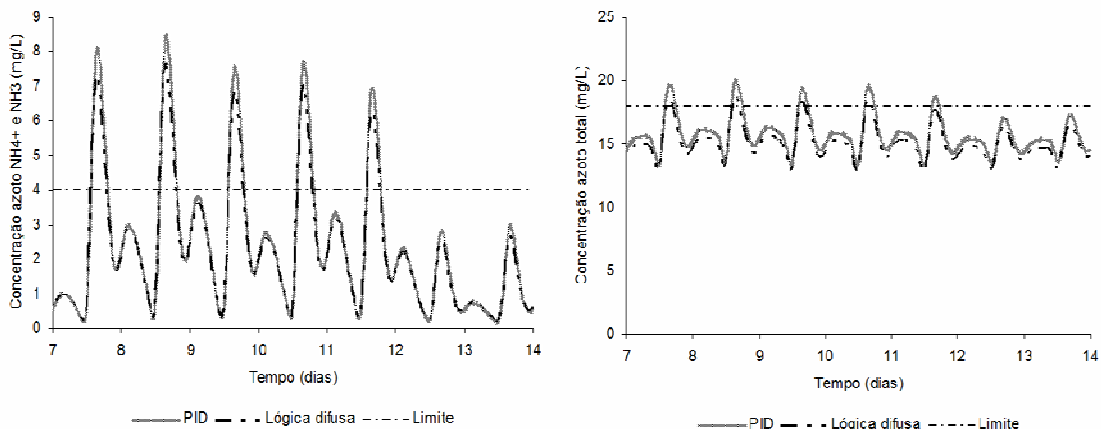


Figura 6-36 Variação da concentração de azoto no efluente de saída durante a simulação no período de seca, para a actuação do controlador baseado em lógica difusa e pelo controlador PID.

Tabela 6-10 Comparação dos resultados obtidos para a simulação com o “*COST 624 SIMULATION BENCHMARK*” quando são usadas duas estratégias diferentes de controlo: o controlador PID do modelo e um controlador baseado em lógica difusa desenvolvido neste trabalho. Resultados obtidos utilizando os dados referentes ao período de seca.

VARIÁVEIS	CONTROLADOR PID		CONTROLADOR FUZZY		LIMITES IMPOSTOS
	VALOR DA VARIÁVEL	% DE TEMPO DE OPERAÇÃO EM QUE O LIMITE FOI EXCEDIDO	VALOR DA VARIÁVEL	% DE TEMPO DE OPERAÇÃO EM QUE O LIMITE FOI EXCEDIDO	
SNH (mg/L)	2.5	16.8%	2.3	12.1%	4 mg N/L
SST(mg/L)	13.0	-	13.0	-	30 mg SS/L
Azoto total (mg/L)	16.9	17.7%	16.3	16.4%	18 mg N/L
CQO total (mg/L)	48.2	-	48.2	-	100 mg CQO/L
CBO5 (mg/L)	2.8	-	2.8		10 mg/L
Produção diária média de lamas (KgSS/dia)	2437.7	-	2438.3	-	-
Energia de arejamento (kWh/dia)	7240.3	-	7228.7	-	-

Relativamente à energia de arejamento, o controlador baseado em lógica difusa apresenta um gasto energético inferior ao controlador PID. Em todos os casos simulados, o controlador baseado em lógica difusa, apresentou-se vantajoso relativamente ao controlador PID, nomeadamente no que diz respeito à percentagem de tempo de operação em que os limites estabelecidos para as variáveis no efluente final são excedidos tendo conseguido valores de concentração para as variáveis controladas relativamente inferiores aos valores conseguidos pelo controlador PID.

6.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo é apresentado um sistema pericial de controlo baseado em conhecimento que permite atingir uma operação estável de um sistema laboratorial para remoção biológica de carbono e azoto. A instalação é baseada em dois reactores com 8 L e 8.5 L, onde ocorrem respectivamente os processos estritamente anaeróbio e anóxico, sendo usada como inóculo biomassa anaeróbia granular. A nitrificação ocorreu num reactor de 14 L inoculado com lamas activadas, seguido de um sedimentador de 2.5 L.

Durante a operação da instalação verificou-se que a biomassa anaeróbia granular apresenta capacidade de adaptação ao nitrato, conseguindo ocorrer no mesmo reactor simultaneamente desnitrificação e metanogénese. A biomassa granular apresenta no final da operação actividade metanogénica específica, mesmo após ter estado durante um período de 56 dias em contacto com nitrato. Verificou-se que a desnitrificação vai aumentando a eficiência ao longo do tempo, o que indica que existe uma adaptação da biomassa ao substrato, apesar de iniciar a desnitrificação pouco tempo após alimentar a corrente nitrificada ao reactor.

O sistema pericial aplicado à instalação laboratorial foi desenvolvido usando lógica difusa. Foi aplicada ao sistema uma sobrecarga de azoto e uma diminuição de azoto, funcionando como perturbações para o sistema pericial actuar. O sistema usa dados obtidos em linha e em diferido que permitem obter o estado do processo e manipular os elementos finais de controlo. O sistema difuso respondeu de acordo com o esperado, em ambas as perturbações testadas. O tempo de resposta do sistema à perturbação foi de aproximadamente de 5 horas. Quando as novas condições de operação foram reconhecidas pelo sistema, o caudal de reciclo e o caudal de desvio foram automaticamente alterados por forma a remover o excesso de azoto e manter a razão de CQO/N necessária para ocorrer a remoção de azoto no reactor anóxico.

Foi desenvolvida uma estratégia de controlo baseada em lógica difusa para aplicar ao modelo COST 624 SIMULATION BENCHMARK, para manter as concentrações de azoto dentro dos limites impostos. Foram estabelecidas duas variáveis de entrada para o sistema de controlo, sendo o caudal de efluente que entra na instalação e a concentração de azoto na forma de NO_x, à entrada do tanque de desnitrificação. A variável manipulada foi o caudal de reciclo externo. Para cada uma das variáveis foram estabelecidos onze intervalos, que combinados originaram 121 regras implementadas. Os resultados foram comparados com os obtidos quando implementado um controlador PID. Verificou-se que o controlador baseado em lógica difusa obteve valores

médios para as variáveis de estado idênticas aos obtidos quando utilizado o controlador PID, apresentando uma menor percentagem de tempo de operação em que os limites estabelecidos para as variáveis tenham sido excedidos. Estes resultados mostram que as estratégias de controlo baseadas em lógica difusa podem ser uma boa alternativa aos sistemas convencionais de controlo, quando exista muito conhecimento dos processos que tenha sido adquirido ao longo da operação.

6.5 BIBLIOGRAFIA

Baeza J. A., Gabriel D. and Lafuente J. (1999). An expert supervisory system for a pilot WWTP. *Environ. Modelling & Software*, 14, 383-390.

Baeza J. A., Ferreira E. C. and Lafuente J. (2000). Knowledge-based supervision and control of wastewater treatment plant: a real-time implementation. *Wat. Sci. Tech.*, 41(12), 129-137.

Barnett M. W., Patry G. G. and Hiraoka M. (1992). Knowledge-based (expert) systems for the activated sludge process. In: *Dynamics and Control of the Activated Sludge Process*, J.F. Andrews (ed.), Technomic Publ. Co., Lancaster, pp. 231-243.

Carrasco E. F., Rodríguez J., Puñal A., Roca E. C. and Lema J. M. (2002). Rule-based diagnosis and supervision of a pilot-scale wastewater treatment plant using fuzzy logic techniques. *Expert Systems with Applications*, 22, 11-20.

Chapman D., Patry G.G. and Hill R. (1989). Dynamic modeling and expert systems in wastewater engineering: trends, problems, needs. In: *Dynamic Modeling and Expert Systems in Wastewater Engineering*, ch. 11, G.G. Patry and D. Chapman (eds.), Lewis Publ., Chelsea, pp. 345-370.

Du Y. G., Tyagi R. D. and Bhamidimarri R. (1999). Use of fuzzy neural-net model for rule generation of activated sludge process. *Proc. Biochem.*, 35, 77-83.

Flores J., Arcay B. and Arias J. (2000). An intelligent system for distributed control of an anaerobic wastewater treatment process. *Artificial Intelligence*, 13, 485-494.

Genovesi A., Harmand J. and Steyer J.-P. (1999). A fuzzy logic based diagnosis system for the online supervision of an anaerobic digester pilot-plant. *Biochem. Eng. J.*, 3, 171-183.

Meyer U. and Pöpel H. J. (2003). Fuzzy-control for improved nitrogen removal and energy saving in WWTP-plants with pre-denitrification. *Wat. Sci. Technol.*, 47(11), 69-76.

Müller A., Marsilli-Libelli S., Aivasidis A., Lloyd T., Kroner S. and Wandrey C. (1997). Fuzzy Control of Disturbances in a Wastewater treatment Process. *Wat. Res.*, 31(12), 3157-3167.

Olsson B. and Newell B. (1999). *Wastewater Treatment Systems – Modelling, Diagnosis and Control*. IWA Publishing, London.

Ozgun N. H. and Stenstrom M. K. (1994). KBES for Process Control of Nitrification in Activated Sludge Process. *J. Environ. Eng.* 120(1), 87-107.

Patry G. G. and Chapman D. (1989). *Dynamic Modeling and Expert Systems in Wastewater Engineering*. Lewis Publishers, Chelsea.

Polit M., Estaben M. and Labat P. (2002). A fuzzy model for an anaerobic digester, comparison with experimental results. *Artificial Intelligence*, 15, 385-390.

Puñal A., Rodríguez J., Carrasco E. F., Roca E. and Lema J. M. (2002a). An expert system for monitoring and diagnosis of anaerobic wastewater treatment plants. *Wat. Res.*, 36, 2656-2666.

Puñal A., Rodríguez J., Carrasco E. F., Roca E. and Lema J. M. (2002b). Expert System for the online diagnosis of anaerobic wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Tech.*, 45(10), 195-200.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS

FUTUROS



Sumário

O trabalho realizado e apresentado nesta dissertação pretende ser um contributo no desenvolvimento de estratégias de controlo de processos de tratamento biológico integrado para remoção de carbono e azoto, baseadas em lógica difusa. Os resultados sugerem que um sistema baseado em regras difusas pode constituir uma alternativa aos sistemas de controlo tradicionais.

Neste capítulo são apresentadas as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

7.1 CONCLUSÕES **7.2** SUGESTÕES **7.3** BIBLIOGRAFIA

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 CONCLUSÕES GERAIS

O trabalho realizado e apresentado nesta dissertação pretende ser um contributo no desenvolvimento de estratégias de controlo de processos de tratamento biológico integrado para remoção de carbono e azoto, baseadas em lógica difusa.

Os principais objectivos deste trabalho, ou seja, desenvolvimento de estratégias de controlo baseadas em lógica difusa, foram alcançados com sucesso. De entre os resultados obtidos, convém destacar as seguintes conclusões:

- O sistema pericial baseado em regras de lógica difusa desenvolvido para controlo dos processos biotecnológicos em estudo, provou reagir correctamente no sentido de estabelecer condições de operação que permitam recuperar atempadamente as eficiências de remoção de azoto e carbono. As regras desenvolvidas em lógica difusa foram integradas no sistema supervisor, analisando o estado do processo e tomando decisões sobre melhores comandos. Foi aplicada uma sobrecarga de azoto na instalação, de 20 a 60 mg N/L durante um período de experiência de 73 horas e uma diminuição brusca na concentração de azoto de 100 mg/L para 20 mg/L, constituindo perturbações aplicadas ao sistema. As variáveis manipuladas, caudal de reciclo e o caudal de desvio, que foram automaticamente alteradas, quando as novas condições de operação foram reconhecidas pelo sistema pericial. Foi obtida uma eficiência de desnitrificação superior a 85% 30 horas após a aplicação da sobrecarga de azoto, 15 horas após a resposta do sistema, com um TRH de apenas 1.5 hora. O sistema pericial respondeu à perturbação causada pela diminuição brusca na carga de azoto aplicada, num período de 5 horas. Os resultados obtidos sugerem que um sistema baseado em regras difusas pode constituir uma alternativa aos sistemas de controlo tradicionais. A lógica difusa, porque se baseia num conjunto de observações para identificar a relação desejada, requer em geral, um menor número de hipóteses para controlar o estado físico do processo.

▪ O sistema de análise sequencial para determinação do azoto amoniacal para uma gama de 0.5 ppm a 40 ppm apresenta vantagens importantes para aplicação em processos em contínuo, quando comparado com o método convencional, nomeadamente a menor quantidade de amostra e reagentes necessários, facilidade de adaptação do método a novas gamas de concentrações e facilidade e simplicidade de manuseamento do equipamento. O sistema pode ser facilmente adaptado para análises em linha o que o torna uma solução atractiva quando é necessária a implementação de controlo de processos.

▪ Durante o estudo da actividade metanogénica específica da biomassa granular para o acetato, H_2/CO_2 , propionato, butirato e etanol como substratos individuais na presença de nitrato numa gama de concentrações de 5 a 500 $mgN-NO_3.L^{-1}$, verificou-se para todos os substratos, uma redução da actividade metanogénica específica mais acentuada do que esperado, considerando um modelo simples de competição pelo substrato entre sintróficas/metanogénicas e desnitrificantes, provavelmente devido à inibição pelo nitrato ou por intermediários da desnitrificação, como nitrito e óxidos nitrosos. A produção de metano a partir do acetato (1920 $mg\ CQO/L$) na presença de 300 $mgN-NO_3.L^{-1}$, apresentou um atraso de 25 horas, sendo observada apenas uma conversão marginal de N em N_2 (14%), não sendo observada amonificação, indicando que o nitrato é o principal factor de redução da actividade metanogénica específica das bactérias acetoclásticas. As incubações sucessivas efectuadas para verificar a adaptabilidade da biomassa granular anaeróbia ao nitrato na presença de acetato (1920 $mg\ CQO/L$) e nitrato (300 $mgN-NO_3.L^{-1}$) mostraram que a biomassa granular anaeróbia apresenta capacidade de aumentar a produção de azoto gasoso, sendo portanto possível a aclimatização a condições de desnitrificação. Após um período de aclimatização de dois meses, a operação em contínuo de um reactor inoculado com biomassa anaeróbia granular, alimentado com azoto numa gama de 0,1 a 0,33 $kgN-NO_x/m^3.d$ e acetato $3,1\pm 0,5\ kg\ CQO/m^3.d$, confirmou um processo de desnitrificação eficiente, sendo a produção de N_2 aproximadamente 100% da carga de azoto aplicada. O metano foi produzido a partir do acetato remanescente do processo de desnitrificação, e a biomassa anaeróbia granular apresentava uma AME de 77% da actividade acetoclástica inicial, e 61% da actividade hidrogenofílica inicial. Concluiu-se que a introdução accidental de nitrato num reactor UASB afecta directamente o desempenho do reactor, mas a biomassa anaeróbia granular pode ser aclimatizada à presença de nitrato e nitrito combinando metanogénese e desnitrificação a partir do acetato. Conclui-se também que possível adaptar a biomassa anaeróbia granular a condições anóxicas na presença de nitrato, possibilitando a

ocorrência no mesmo reactor da desnitrificação e metanogénese. Isso permite aplicar tempos de retenção hidráulicos baixos ao reactor anóxico sem que haja perda da biomassa.

- Da comparação de duas estratégias de controlo diferentes aplicadas ao modelo “*COST 624 SIMULATION BENCHMARK*”, estratégias de controlo baseadas em lógica difusa e controlador PID implementado no *Simulation Benchmark*, pode concluir-se que o controlador baseado em lógica difusa, apresentou-se vantajoso relativamente ao controlador PID, nomeadamente no que diz respeito à percentagem de tempo de operação em que os limites estabelecidos para as variáveis no efluente final são excedidos.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho deixam em aberto para prosseguir a investigação. Assim, de seguida apresentam-se algumas sugestões de trabalho futuro que, poderão completar o trabalho realizado e indicar novas linhas de investigação que possibilitem o desenvolvimento de estratégias de controlo baseadas em conhecimento.

- A aplicação do sistema pericial de controlo poderia ser optimizado se existisse um modelo matemático para descrever o processo de remoção simultânea de azoto e carbono em biomassa granular. Seria interessante desenvolver um modelo que descreva o comportamento das populações microbianas envolvidas no processo, para testar o sistema de controlo baseado em lógica difusa no modelo, permitindo simular diferentes cenários. A modelação destes processos permitiria a optimização do sistema supervisor. Um melhor desempenho deste sistema pode ser obtido através da implementação de mais variáveis de medida (gás produzido, pH, potencial redox, temperatura) e de um maior número de regras. Contudo, esta optimização pode ser morosa visto que a inferência entre as variáveis e o ajuste de regras é realizada por um processo de tentativa-erro.

- A principal dificuldade na construção do sistema inteligente foi a ausência de ferramentas automáticas para identificação e ajuste das regras difusas, o que limitou o número de variáveis utilizadas. Pesquisas futuras devem-se direccionar para o desenvolvimento de algoritmos que permitam a identificação e ajuste automático das regras difusas e dos parâmetros das funções de pertença, em sistemas de regras difusas do tipo Mamdani. Neste sentido, uma estrutura proposta por Jang (Jang, 1993) poderia ser um ponto de partida. Este autor propôs uma

estrutura de rede adaptativa (ANFIS) que, através de um algoritmo é capaz de construir, automaticamente, um sistema de regras do tipo Sugeno (Takagi e Sugeno., 1985). Estes sistemas são contudo mais complexos e menos intuitivos que o desenvolvido neste trabalho por expressar o consequente através de equações lineares (ao invés do modelo Mamdani que utiliza variáveis linguísticas).

- Neste trabalho não foi implementado o conjunto de regras para classificação e diagnóstico FCM (fuzzy c-mean) no sistema supervisor. Este algoritmo consiste em encontrar, a partir de um conjunto de amostras de dados experimentais, protótipos entre eles de forma a serem agrupados em classes. Este agrupamento é feito tendo em conta a maior inferência entre cada dado em determinada classe. O objectivo da sua implementação na instalação laboratorial seria, não só a identificação de um eventual falha, a partir da classificação de um dado valor experimental mas também o ajuste automático das regras e da inferência entre as funções de pertença. O principal obstáculo na implementação deste algoritmo foi, a partir dos dados experimentais disponíveis, a selecção de critérios de agrupamento. Devido à complexidade do processo em estudo, foi difícil encontrar critérios que formassem classes com uma estrutura compacta, com idênticas dimensões e com intervalos de separação entre elas aceitáveis, de modo a não tornar a classificação subjectiva e questionável.

- Para minimizar as limitações do algoritmo de identificação FCM poderia ser aplicada a técnica de análise de componentes principais PCA (principal component analysis) antes da aplicação do algoritmo. A análise dos componentes principais é uma técnica estatística que procura padrões dentro de um conjunto de dados diferentes que representem a maior variância entre os dados originais (Rosen e Yuan, 2001). Permite reduzir o número de variáveis, para um conjunto mais restrito, contendo a mesma informação ou pelo menos uma quantidade importante de informação daquela que tinha inicialmente. O processo de classificação pode ser derivado a partir de um conjunto mais reduzido de variáveis sem que haja perdas de conteúdo facilitando a implementação do FCM. A construção do algoritmo FCM seria na fuzzy toolbox do MATLAB, Fuzzy C-Mean. Neste usuário é definido o número de classes e seleccionado o conjunto de dados a agrupar. Estes dados podem ser adquiridos em diferido, fazendo-se a leitura de ficheiros de armazenamento de dados ou em diferido, através do programa LabVIEW, que proporciona a aquisição de dados em tempo real. Após a aplicação do FCM, o sistema supervisor inteligente estaria apto a identificar falhas podendo o utilizador ser alertado de eventuais falhas do processo bem como das condições e evolução do estado da instalação.

- Relativamente à interacção entre a população desnitrificante e a população metanogénica, poderiam ser realizados ensaios em descontínuo usando inibidores selectivos para as bactérias desnitrificantes, para verificar o efeito do ião nitrato exclusivamente na metanogénese.

7.3 BIBLIOGRAFIA

Jang, J., ANFIS: adaptative-network-based fuzzy inference system. IEEE, Trans. On Systems, Man and Cybernetic 23 (3), 665-685, 1993.

Rosen, C. e Yuan, Z., Supervisory control of wastewater treatment plants by combining principal component analysis and fuzzy c-means clustering, Water Science Technology, 43 (7), 147-156, 2001.

T. Takagi and M. Sugeno, "Fuzzy identification of systems and its applications to modeling and control". IEEE Trans. Syst., Man, Cybern., vol. SMC-15, No. 1, pp. 116-132, 1985

CAPÍTULO 7
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

ANEXOS



Anexo A – Curvas de Calibração

Anexo B – Resultados do simulador *Benchmark*

Anexo C – COST *Simulation Benchmark*

A. CURVAS DE CALIBRAÇÃO

A.1 BOMBAS PERISTÁLTICAS

As bombas peristálticas foram controladas através do envio de sinais de tensão a partir do sistema de aquisição/controlo. Para efectuar a calibração das bombas foram aplicadas diferentes tensões na bomba a calibrar, e foi medido o volume debitado e o tempo, para cálculo do caudal. De seguida será apresentado um exemplo de curva de calibração de uma bomba peristáltica.

Tabela A-1 Valores usados na construção da curva de calibração da bomba peristáltica

TENSÃO (VOLTS)	CAUDAL (mL/min)
0.8	4.76
1	5.55
2	12.83
3	19.09
4	24.78

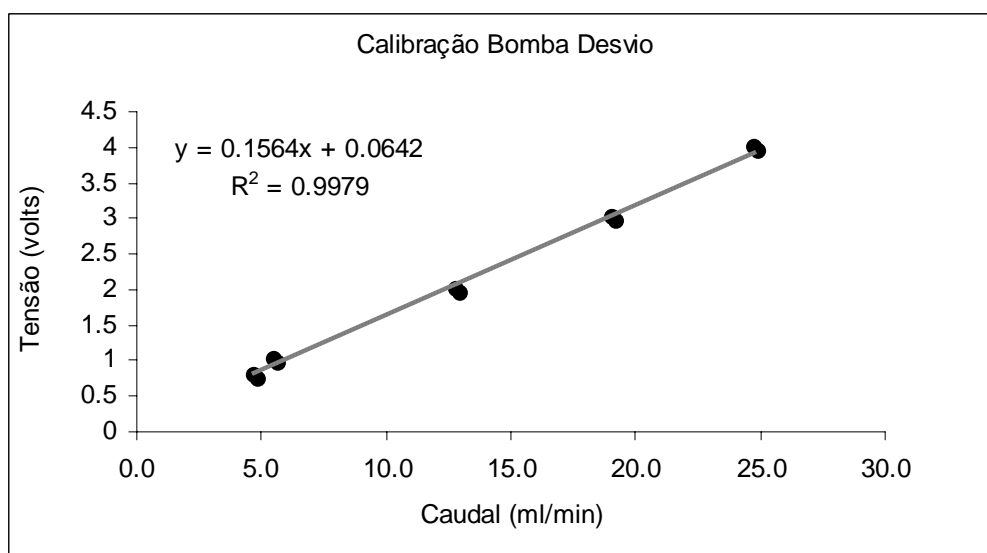


Figura A-1 Curva de calibração para uma bomba peristáltica

A.2 ÁCIDO ACÉTICO

O ácido acético foi determinado por cromatografia líquida de alta performance (HPLC). Foi preparada uma solução mãe, a partir da qual foram obtidos 7 padrões. Cada padrão foi analisado em duplicado, sendo usada a média das áreas do pico obtidas para cada análise na construção da curva de calibração.

De seguida será apresentado um exemplo de curva de calibração para o ácido acético.

Tabela A-2 Valores usados na construção da curva de calibração do acetato

CONCENTRAÇÃO (mg/L)	ÁREA DO PICO		
	ÁREA 1	ÁREA 2	MÉDIA
2507	2884957	2891889	2888423
1253.5	1445436	1449797	1447617
626.75	722242	726661	724451.5
250.7	286124	281342	283733
125.35	151216	146170	148693
62.68	71319	66008	68663.5
25.07	33545	42994	38269.5

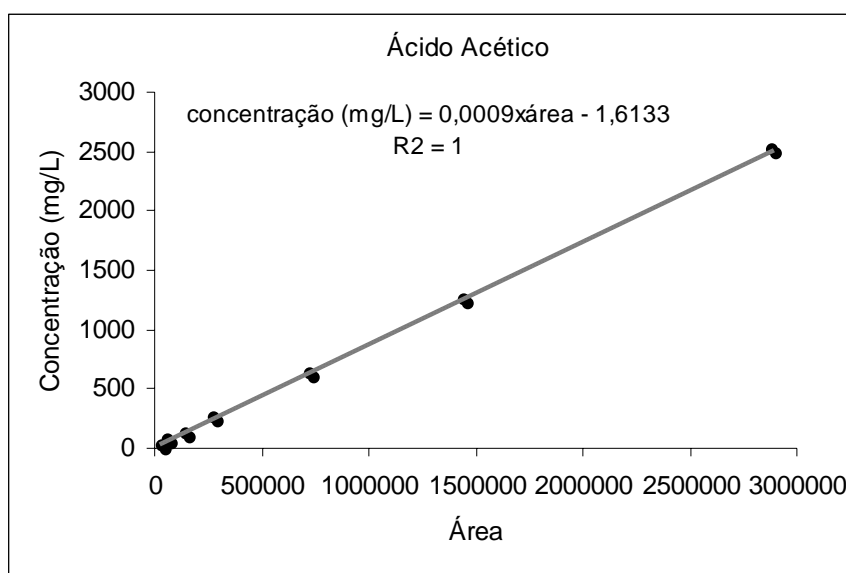


Figura A-2 Curva de calibração para o acetato

A.3 FACTOR DE CORRECÇÃO PARA OS TRANSDUTORES DE PRESSÃO

Para obter o factor de calibração dos transdutores de pressão usados na determinação das actividades metanogénicas específicas, efectuou-se o seguinte procedimento: 1) encher completamente um frasco de 70 mL com água destilada e selar; 2) retirar exactamente 10 mL de água; 3) ventilar o frasco à pressão atmosférica e fazer a leitura da pressão; 4) Injectar 1 mL de ar no frasco e efectuar a leitura de pressão; 5) ventilar o frasco; 6) repetir o procedimento para os restantes volumes. As leituras foram feitas em triplicado.

De seguida será apresentado um exemplo de curva de calibração de uma bomba peristáltica.

Tabela A-3 Valores usados na construção da curva de calibração do transdutor

VOLUME DE AR INJECTADO (mL)	VOLTAGEM (mV)			
	MEDIÇÃO 1	MEDIÇÃO 2	MEDIÇÃO 3	MÉDIA
1	12.2	12.5	12.7	12.4
2	22.5	22.7	22.9	22.7
4	41.9	42.1	41.4	41.8
6	61.9	62.8	62.3	62.3
8	81	81.5	82	81.5
10	98.5	99	99.6	99.0
12	119.1	120.5	118.1	119.2
14	133.4	128.3	133.6	131.7
16	146.5	147.2	148.1	147.2
18	170.4	175.1	175.2	173.5
20	192.6	194.5	196	194.3

Idealmente, para um volume de 10 mL injectado, deveria ler-se um valor de 100 mV. Pode no entanto haver um desvio que será contabilizado no factor de calibração, que converte ainda os valores lidos a 37°C para as condições normais de temperatura e pressão. **FC=100/(mV lidos para 10 mL)*273/(273+37)**

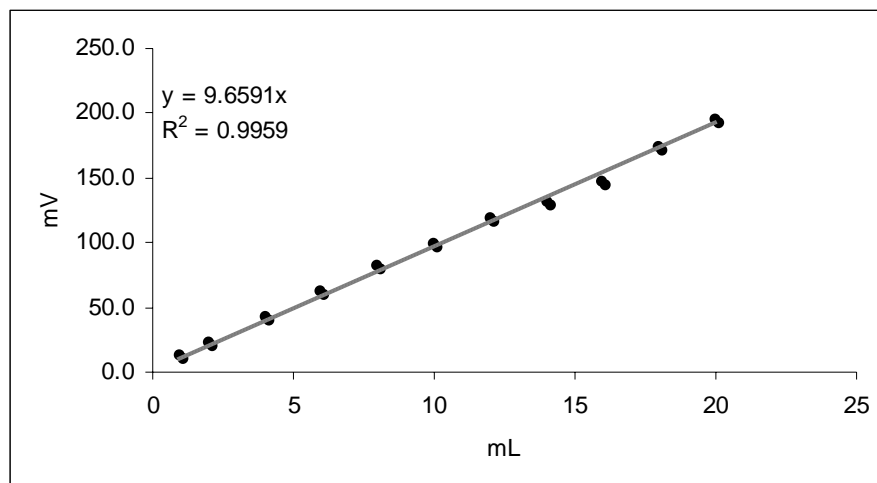


Figura A-3 Curva de calibração do transdutor de pressão

A.4 CALIBRAÇÃO NITRITOS

A análise dos nitritos foi realizada no sistema sequencial de análise. Cada padrão foi analisado em triplicado, para determinação da curva de calibração. De seguida será apresentado um exemplo de curva de calibração.

Tabela A-4 Valores usados na construção da curva de calibração dos nitritos

CONCENTRAÇÃO (mgN/L)	PICO			MÉDIA
	ANÁLISE 1	ANÁLISE 2	ANÁLISE 3	
5	11.32	11.32	12.36	11.67
10	23.45	24.53	23.54	23.84
50	112.4	113.54	115.76	113.90

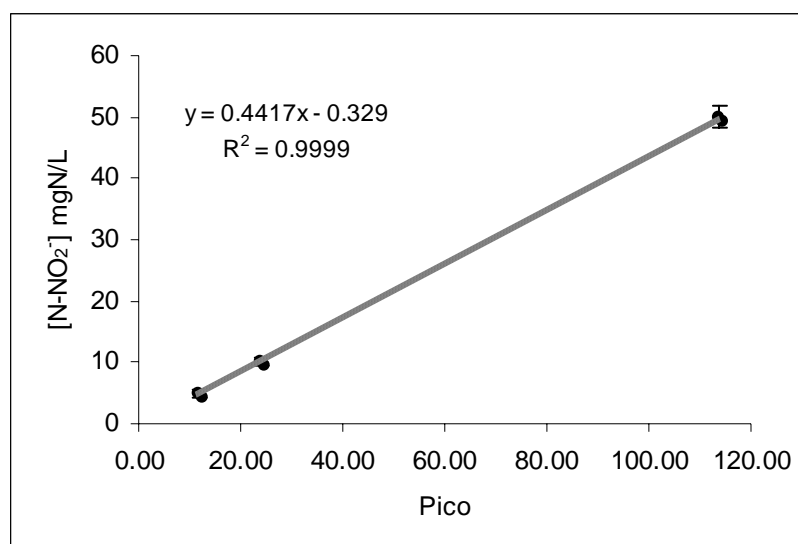


Figura A-4 Curva de calibração para os nitritos

A.5 CALIBRAÇÃO NITRATOS

A análise dos nitratos foi realizada no sistema sequencial de análise. Cada padrão foi analisado em triplicado, para determinação da curva de calibração. De seguida será apresentado um exemplo de curva de calibração.

Tabela A-5 Valores usados na construção da curva de calibração dos nitratos

CONCENTRAÇÃO (mgN/L)	PICO			MÉDIA
	ANÁLISE 1	ANÁLISE 2	ANÁLISE 3	
5	12.49	11.32	10.91	11.57
50	110.21	111.43	112.65	111.43
100	215.6	218.32	221.8	218.57

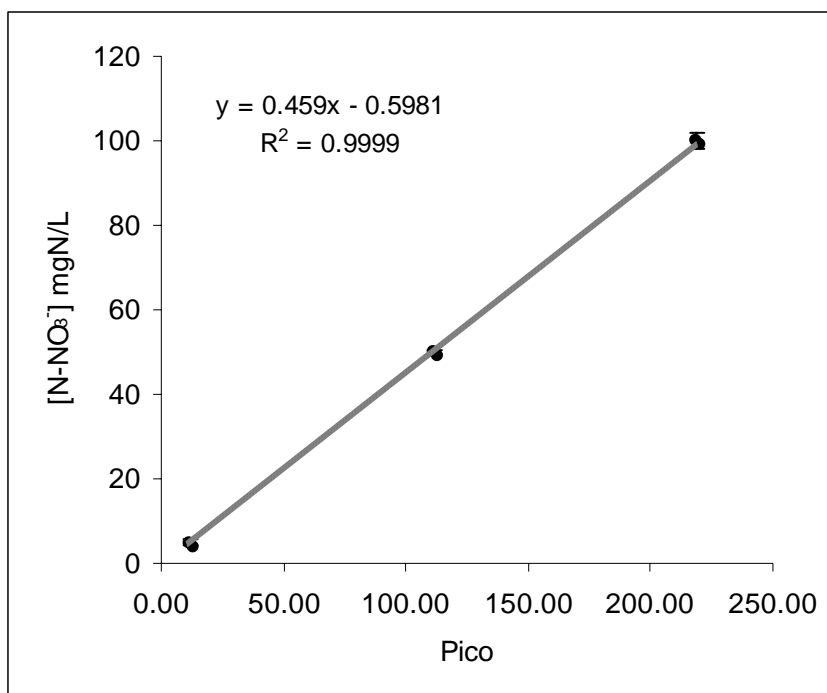


Figura A-5 Curva de calibração para os nitratos

A.6 CALIBRAÇÃO IÃO AMÓNIO

A análise do ião amónio foi realizada no sistema sequencial de análise. Cada padrão foi analisado em triplicado, para determinação da curva de calibração. De seguida será apresentado um exemplo de curva de calibração.

Tabela A-6 Valores usados na construção da curva de calibração do ião amónio

CONCENTRAÇÃO (mgN/L)	PICO			MÉDIA
	ANÁLISE 1	ANÁLISE 2	ANÁLISE 3	
5	45.21	46.32	47.54	46.36
10	99.89	105.21	98.45	101.18
20	199.14	194.83	195.40	196.46

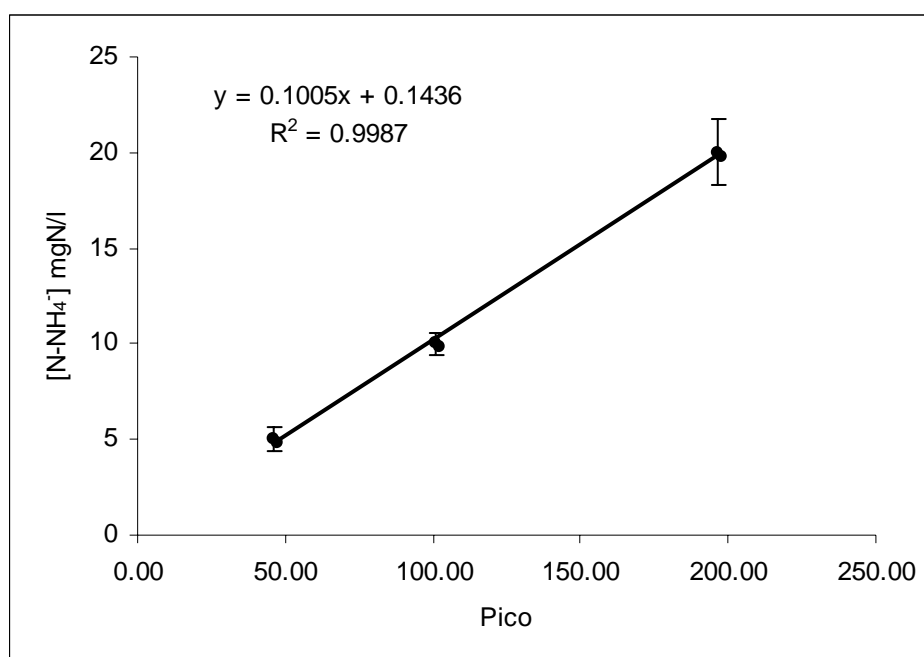


Figura A-6 Curva de calibração para o ião amónio

B. RESULTADOS DO SIMULADOR BENCHMARK

B.1 RESULTADOS OBTIDOS QUANDO USADO O CONTROLO DIFUSO PARA UM PERÍODO DE TEMPESTADE

Overall plant performance during time 7 to 14 days

Effluent average concentrations based on load

Effluent average flow rate = 20657.9148 m³/d

Effluent average SI conc = 26.2992 mg COD/l

Effluent average SS conc = 0.98885 mg COD/l

Effluent average XI conc = 5.648 mg COD/l

Effluent average XS conc = 0.2834 mg COD/l

Effluent average XBH conc = 11.8996 mg COD/l

Effluent average XBA conc = 0.63882 mg COD/l

Effluent average XP conc = 1.9132 mg COD/l

Effluent average SO conc = 1.9988 mg (-COD)/l

Effluent average SNO conc = 10.2992 mg N/l

Effluent average SNH conc = 2.8321 mg N/l (limit = 4 mg N/l)

Effluent average SND conc = 0.77114 mg N/l

Effluent average XND conc = 0.02012 mg N/l

Effluent average SALK conc = 4.4912 mol HCO₃/m³

Effluent average TSS conc = 15.2873 mg SS/l (limit = 30 mg SS/l)

Effluent average Kjeldahl N conc = 5.0801 mg N/l

Effluent average total N conc = 15.3793 mg N/l (limit = 18 mg COD/l)

Effluent average total COD conc = 47.6711 mg COD/l (limit = 100 mg COD/l)

Effluent average BOD₅ conc = 3.2019 mg/l (limit = 10 mg/l)

Effluent average load

Effluent average SI load = 543.2865 kg COD/day

Effluent average SS load = 20.4276 kg COD/day

Effluent average XI load = 116.6766 kg COD/day
 Effluent average XS load = 5.8545 kg COD/day
 Effluent average XBH load = 245.8214 kg COD/day
 Effluent average XBA load = 13.1968 kg COD/day
 Effluent average XP load = 39.5224 kg COD/day
 Effluent average SO load = 41.2909 kg (-COD)/day
 Effluent average SNO load = 212.7591 kg N/day
 Effluent average SNH load = 58.5056 kg N/day
 Effluent average SND load = 15.9302 kg N/day
 Effluent average XND load = 0.41565 kg N/day
 Effluent average SALK load = 92.779 kmol HCO₃/day
 Effluent average TSS load = 315.8037 kg SS/day
 Effluent average Kjeldahl N load = 104.9448 kg N/d
 Effluent average total N load = 317.704 kg N/d
 Effluent average total COD load = 984.7857 kg COD/d
 Effluent average BOD₅ load = 66.1447 kg/d
 Other effluent quality variables

Influent Quality (I.Q.) index = 43758.1149 kg poll.units/d
 Effluent Quality (E.Q.) index = 8102.7619 kg poll.units/d
 Sludge production for disposal = 18227.9156 kg SS
 Average sludge production for disposal per day = 2603.9879 kg SS/d
 Sludge production released into effluent = 2210.626 kg SS
 Average sludge production released into effluent per day = 315.8037 kg SS/d
 Total sludge production = 20438.5416 kg SS
 Total average sludge production per day = 2919.7917 kg SS/d
 Aeration energy = 7277.8598 kWh/d
 Average pumping energy (for Q_{intr}, Q_r and Q_w) = 2063.7732 kWh/d
 The maximum effluent total nitrogen level (18 mg N/l) was violated during 0.70833 days, i.e. 10.119% of the operating time.
 The limit was violated at 4 different occasions.
 The maximum effluent ammonia nitrogen level (4 mg N/l) was violated during 1.7292 days, i.e. 24.7024% of the operating time.
 The limit was violated at 7 different occasions.
 The maximum effluent total suspended solids level (30 mg SS/l) was violated during 0.010417 days, i.e. 0.14881% of the operating time.
 The limit was violated at 1 different occasions.

B.2 RESULTADOS OBTIDOS QUANDO USADO O CONTROLO PID PARA UM PERÍODO DE TEMPESTADE

Overall plant performance during time 7 to 14 days

Effluent average concentrations based on load

Effluent average flow rate = 20658.0594 m³/d

Effluent average SI conc = 26.2992 mg COD/l

Effluent average SS conc = 0.99797 mg COD/l

Effluent average XI conc = 5.6499 mg COD/l

Effluent average XS conc = 0.28694 mg COD/l

Effluent average XBH conc = 11.9065 mg COD/l

Effluent average XBA conc = 0.63551 mg COD/l

Effluent average XP conc = 1.9074 mg COD/l

Effluent average SO conc = 1.9972 mg (-COD)/l

Effluent average SNO conc = 10.596 mg N/l

Effluent average SNH conc = 2.986 mg N/l (limit = 4 mg N/l)

Effluent average SND conc = 0.77584 mg N/l

Effluent average XND conc = 0.020394 mg N/l

Effluent average SALK conc = 4.4811 mol HCO₃/m³

Effluent average TSS conc = 15.2897 mg SS/l (limit = 30 mg SS/l)

Effluent average Kjeldahl N conc = 5.2391 mg N/l

Effluent average total N conc = 15.835 mg N/l (limit = 18 mg COD/l)

Effluent average total COD conc = 47.6835 mg COD/l (limit = 100 mg COD/l)

Effluent average BOD₅ conc = 3.2059 mg/l (limit = 10 mg/l)

Effluent average load

Effluent average SI load = 543.2903 kg COD/day

Effluent average SS load = 20.6161 kg COD/day

Effluent average XI load = 116.716 kg COD/day

Effluent average XS load = 5.9275 kg COD/day

Effluent average XBH load = 245.9657 kg COD/day

Effluent average XBA load = 13.1284 kg COD/day

Effluent average XP load = 39.4038 kg COD/day

Effluent average SO load = 41.2592 kg (-COD)/day

Effluent average SNO load = 218.8918 kg N/day
 Effluent average SNH load = 61.6854 kg N/day
 Effluent average SND load = 16.0273 kg N/day
 Effluent average XND load = 0.42129 kg N/day
 Effluent average SALK load = 92.57 kmol HCO₃/day
 Effluent average TSS load = 315.8561 kg SS/day
 Effluent average Kjeldahl N load = 108.2287 kg N/d
 Effluent average total N load = 327.1205 kg N/d
 Effluent average total COD load = 985.0478 kg COD/d
 Effluent average BOD₅ load = 66.2276 kg/d
 Other effluent quality variables

Influent Quality (I.Q.) index = 43758.1149 kg poll.units/d
 Effluent Quality (E.Q.) index = 8291.6255 kg poll.units/d
 Sludge production for disposal = 18219.511 kg SS
 Average sludge production for disposal per day = 2602.7873 kg SS/d
 Sludge production released into effluent = 2210.9925 kg SS
 Average sludge production released into effluent per day = 315.8561 kg SS/d
 Total sludge production = 20430.5035 kg SS
 Total average sludge production per day = 2918.6434 kg SS/d
 Aeration energy = 7286.3508 kWh/d
 Average pumping energy (for Q_{intr}, Q_r and Q_w) = 1722.8191 kWh/d

The maximum effluent total nitrogen level (18 mg N/l) was violated during 1.0521 days, i.e. 15.0298% of the operating time.

The limit was violated at 7 different occasions.

The maximum effluent ammonia nitrogen level (4 mg N/l) was violated during 1.8438 days, i.e. 26.3393% of the operating time.

The limit was violated at 7 different occasions.

The maximum effluent total suspended solids level (30 mg SS/l) was violated during 0.020833 days, i.e. 0.29762% of the operating time.

The limit was violated at 2 different occasions.

B.3 RESULTADOS OBTIDOS QUANDO USADO O CONTROLO DIFUSO PARA UM PERÍODO DE CHUVA

Overall plant performance during time 7 to 14 days

Effluent average concentrations based on load

Effluent average flow rate = 23807.7906 m³/d

Effluent average SI conc = 22.8397 mg COD/l

Effluent average SS conc = 1.0255 mg COD/l

Effluent average XI conc = 5.6491 mg COD/l

Effluent average XS conc = 0.30892 mg COD/l

Effluent average XBH conc = 12.8735 mg COD/l

Effluent average XBA conc = 0.69412 mg COD/l

Effluent average XP conc = 2.0665 mg COD/l

Effluent average SO conc = 1.9998 mg (-COD)/l

Effluent average SNO conc = 9.1096 mg N/l

Effluent average SNH conc = 3.0162 mg N/l (limit = 4 mg N/l)

Effluent average SND conc = 0.78562 mg N/l

Effluent average XND conc = 0.021372 mg N/l

Effluent average SALK conc = 4.8491 mol HCO₃/m³

Effluent average TSS conc = 16.1941 mg SS/l (limit = 30 mg SS/l)

Effluent average Kjeldahl N conc = 5.3716 mg N/l

Effluent average total N conc = 14.4811 mg N/l (limit = 18 mg COD/l)

Effluent average total COD conc = 45.4573 mg COD/l (limit = 100 mg COD/l)

Effluent average BOD₅ conc = 3.4542 mg/l (limit = 10 mg/l)

Effluent average load

Effluent average SI load = 543.7625 kg COD/day

Effluent average SS load = 24.4152 kg COD/day

Effluent average XI load = 134.4926 kg COD/day

Effluent average XS load = 7.3546 kg COD/day

Effluent average XBH load = 306.4895 kg COD/day

Effluent average XBA load = 16.5255 kg COD/day

Effluent average XP load = 49.1984 kg COD/day

Effluent average SO load = 47.6115 kg (-COD)/day

Effluent average SNO load = 216.8785 kg N/day

Effluent average SNH load = 71.8098 kg N/day

Effluent average SND load = 18.704 kg N/day
 Effluent average XND load = 0.50882 kg N/day
 Effluent average SALK load = 115.4469 kmol HCO₃/day
 Effluent average TSS load = 385.5455 kg SS/day
 Effluent average Kjeldahl N load = 127.8853 kg N/d
 Effluent average total N load = 344.7638 kg N/d
 Effluent average total COD load = 1082.2382 kg COD/d
 Effluent average BOD₅ load = 82.2359 kg/d
 Other effluent quality variables

Influent Quality (I.Q.) index = 42042.8149 kg poll.units/d
 Effluent Quality (E.Q.) index = 8913.0765 kg poll.units/d
 Sludge production for disposal = 16489.1371 kg SS
 Average sludge production for disposal per day = 2355.591 kg SS/d
 Sludge production released into effluent = 2698.8182 kg SS
 Average sludge production released into effluent per day = 385.5455 kg SS/d
 Total sludge production = 19187.9552 kg SS
 Total average sludge production per day = 2741.1365 kg SS/d
 Aeration energy = 7172.3952 kWh/d
 Average pumping energy (for Q_{intr}, Q_r and Q_w) = 2110.5057 kWh/d
 The maximum effluent total nitrogen level (18 mg N/l) was violated during 0.40625 days, i.e. 5.8036% of the operating time.
 The limit was violated at 3 different occasions.
 The maximum effluent ammonia nitrogen level (4 mg N/l) was violated during 1.6771 days, i.e. 23.9583% of the operating time.
 The limit was violated at 8 different occasions.

B.4 RESULTADOS OBTIDOS QUANDO USADO O CONTROLO PID PARA UM PERÍODO DE CHUVA

Overall plant performance during time 7 to 14 days

Effluent average concentrations based on load

Effluent average flow rate = 23808.1238 m³/d

Effluent average SI conc = 22.8387 mg COD/l

Effluent average SS conc = 1.0275 mg COD/l

Effluent average XI conc = 5.6469 mg COD/l

Effluent average XS conc = 0.31033 mg COD/l

Effluent average XBH conc = 12.8839 mg COD/l

Effluent average XBA conc = 0.69075 mg COD/l

Effluent average XP conc = 2.0614 mg COD/l

Effluent average SO conc = 1.9998 mg (-COD)/l

Effluent average SNO conc = 9.212 mg N/l

Effluent average SNH conc = 3.1486 mg N/l (limit = 4 mg N/l)

Effluent average SND conc = 0.78642 mg N/l

Effluent average XND conc = 0.021476 mg N/l

Effluent average SALK conc = 4.8514 mol HCO₃/m³

Effluent average TSS conc = 16.1949 mg SS/l (limit = 30 mg SS/l)

Effluent average Kjeldahl N conc = 5.505 mg N/l

Effluent average total N conc = 14.717 mg N/l (limit = 18 mg COD/l)

Effluent average total COD conc = 45.4594 mg COD/l (limit = 100 mg COD/l)

Effluent average BOD₅ conc = 3.4566 mg/l (limit = 10 mg/l)

Effluent average load

Effluent average SI load = 543.746 kg COD/day

Effluent average SS load = 24.463 kg COD/day

Effluent average XI load = 134.4412 kg COD/day

Effluent average XS load = 7.3883 kg COD/day

Effluent average XBH load = 306.7417 kg COD/day

Effluent average XBA load = 16.4454 kg COD/day

Effluent average XP load = 49.0773 kg COD/day

Effluent average SO load = 47.6121 kg (-COD)/day

Effluent average SNO load = 219.3202 kg N/day
 Effluent average SNH load = 74.9632 kg N/day
 Effluent average SND load = 18.7231 kg N/day
 Effluent average XND load = 0.51131 kg N/day
 Effluent average SALK load = 115.502 kmol HCO₃/day
 Effluent average TSS load = 385.5705 kg SS/day
 Effluent average Kjeldahl N load = 131.0637 kg N/d
 Effluent average total N load = 350.3839 kg N/d
 Effluent average total COD load = 1082.3029 kg COD/d
 Effluent average BOD₅ load = 82.2959 kg/d
 Other effluent quality variables

Influent Quality (I.Q.) index = 42042.8149 kg poll.units/d
 Effluent Quality (E.Q.) index = 9025.7138 kg poll.units/d
 Sludge production for disposal = 16483.6463 kg SS
 Average sludge production for disposal per day = 2354.8066 kg SS/d
 Sludge production released into effluent = 2698.9934 kg SS
 Average sludge production released into effluent per day = 385.5705 kg SS/d
 Total sludge production = 19182.6397 kg SS
 Total average sludge production per day = 2740.3771 kg SS/d
 Aeration energy = 7171.3836 kWh/d
 Average pumping energy (for Q_{intr}, Q_r and Q_w) = 1919.4219 kWh/d
 The maximum effluent total nitrogen level (18 mg N/l) was violated during 0.77083 days, i.e. 11.0119% of the operating time.
 The limit was violated at 5 different occasions.
 The maximum effluent ammonia nitrogen level (4 mg N/l) was violated during 1.7917 days, i.e. 25.5952% of the operating time.
 The limit was violated at 8 different occasions.

B.5 RESULTADOS OBTIDOS QUANDO USADO O CONTROLO PID PARA UM PERÍODO DE SECA

Overall plant performance during time 7 to 14 days

Effluent average concentrations based on load

Effluent average flow rate = 18061.2632 m³/d

Effluent average SI conc = 30 mg COD/l

Effluent average SS conc = 0.88052 mg COD/l

Effluent average XI conc = 4.5897 mg COD/l

Effluent average XS conc = 0.20051 mg COD/l

Effluent average XBH conc = 10.2365 mg COD/l

Effluent average XBA conc = 0.58231 mg COD/l

Effluent average XP conc = 1.7558 mg COD/l

Effluent average SO conc = 1.9997 mg (-COD)/l

Effluent average SNO conc = 12.4652 mg N/l

Effluent average SNH conc = 2.4677 mg N/l (limit = 4 mg N/l)

Effluent average SND conc = 0.70587 mg N/l

Effluent average XND conc = 0.014404 mg N/l

Effluent average SALK conc = 4.0325 mol HCO₃/m³

Effluent average TSS conc = 13.0236 mg SS/l (limit = 30 mg SS/l)

Effluent average Kjeldahl N conc = 4.4342 mg N/l

Effluent average total N conc = 16.8994 mg N/l (limit = 18 mg COD/l)

Effluent average total COD conc = 48.2453 mg COD/l (limit = 100 mg COD/l)

Effluent average BOD₅ conc = 2.7586 mg/l (limit = 10 mg/l)

Effluent average load

Effluent average SI load = 541.8379 kg COD/day

Effluent average SS load = 15.9033 kg COD/day

Effluent average XI load = 82.8949 kg COD/day

Effluent average XS load = 3.6215 kg COD/day

Effluent average XBH load = 184.8848 kg COD/day

Effluent average XBA load = 10.5173 kg COD/day

Effluent average XP load = 31.7112 kg COD/day

Effluent average SO load = 36.1178 kg (-COD)/day

Effluent average SNO load = 225.1381 kg N/day

Effluent average SNH load = 44.5695 kg N/day

Effluent average SND load = 12.7489 kg N/day
 Effluent average XND load = 0.26015 kg N/day
 Effluent average SALK load = 72.8326 kmol HCO₃/day
 Effluent average TSS load = 235.2223 kg SS/day
 Effluent average Kjeldahl N load = 80.0871 kg N/d
 Effluent average total N load = 305.2252 kg N/d
 Effluent average total COD load = 871.3709 kg COD/d
 Effluent average BOD₅ load = 49.8237 kg/d
 Other effluent quality variables

Influent Quality (I.Q.) index = 42042.8149 kg poll.units/d
 Effluent Quality (E.Q.) index = 7545.966 kg poll.units/d
 Sludge production for disposal = 17064.032 kg SS
 Average sludge production for disposal per day = 2437.7189 kg SS/d
 Sludge production released into effluent = 1646.556 kg SS
 Average sludge production released into effluent per day = 235.2223 kg SS/d
 Total sludge production = 18710.5879 kg SS
 Total average sludge production per day = 2672.9411 kg SS/d
 Aeration energy = 7240.2839 kWh/d
 Average pumping energy (for Q_{intr}, Q_r and Q_w) = 1486.0871 kWh/d

The maximum effluent total nitrogen level (18 mg N/l) was violated during 1.2396 days, i.e. 17.7083% of the operating time.

The limit was violated at 7 different occasions.

The maximum effluent ammonia nitrogen level (4 mg N/l) was violated during 1.1771 days, i.e. 16.8155% of the operating time.

The limit was violated at 5 different occasions.

B.6 RESULTADOS OBTIDOS QUANDO USADO O CONTROLO DIFUSO PARA UM PERÍODO DE SECA

Overall plant performance during time 7 to 14 days

Effluent average concentrations based on load

Effluent average flow rate = 18059.8367 m³/d

Effluent average SI conc = 30 mg COD/l

Effluent average SS conc = 0.87401 mg COD/l

Effluent average XI conc = 4.5905 mg COD/l

Effluent average XS conc = 0.19829 mg COD/l

Effluent average XBH conc = 10.2318 mg COD/l

Effluent average XBA conc = 0.58416 mg COD/l

Effluent average XP conc = 1.7582 mg COD/l

Effluent average SO conc = 1.9997 mg (-COD)/l

Effluent average SNO conc = 11.9859 mg N/l

Effluent average SNH conc = 2.3463 mg N/l (limit = 4 mg N/l)

Effluent average SND conc = 0.70146 mg N/l

Effluent average XND conc = 0.014191 mg N/l

Effluent average SALK conc = 4.058 mol HCO₃/m³

Effluent average TSS conc = 13.0222 mg SS/l (limit = 30 mg SS/l)

Effluent average Kjeldahl N conc = 4.3081 mg N/l

Effluent average total N conc = 16.2941 mg N/l (limit = 18 mg COD/l)

Effluent average total COD conc = 48.2369 mg COD/l (limit = 100 mg COD/l)

Effluent average BOD₅ conc = 2.7557 mg/l (limit = 10 mg/l)

Effluent average load

Effluent average SI load = 541.7951 kg COD/day

Effluent average SS load = 15.7845 kg COD/day

Effluent average XI load = 82.904 kg COD/day

Effluent average XS load = 3.5811 kg COD/day

Effluent average XBH load = 184.7838 kg COD/day

Effluent average XBA load = 10.5498 kg COD/day

Effluent average XP load = 31.753 kg COD/day

Effluent average SO load = 36.1151 kg (-COD)/day

Effluent average SNO load = 216.4638 kg N/day

Effluent average SNH load = 42.3737 kg N/day

Effluent average SND load = 12.6682 kg N/day
 Effluent average XND load = 0.25629 kg N/day
 Effluent average SALK load = 73.2873 kmol HCO₃/day
 Effluent average TSS load = 235.1788 kg SS/day
 Effluent average Kjeldahl N load = 77.8043 kg N/d
 Effluent average total N load = 294.268 kg N/d
 Effluent average total COD load = 871.1513 kg COD/d
 Effluent average BOD₅ load = 49.7681 kg/d
 Other effluent quality variables

Influent Quality (I.Q.) index = 42042.8149 kg poll.units/d
 Effluent Quality (E.Q.) index = 7326.4055 kg poll.units/d
 Sludge production for disposal = 17067.9793 kg SS
 Average sludge production for disposal per day = 2438.2828 kg SS/d
 Sludge production released into effluent = 1646.2513 kg SS
 Average sludge production released into effluent per day = 235.1788 kg SS/d
 Total sludge production = 18714.2305 kg SS
 Total average sludge production per day = 2673.4615 kg SS/d
 Aeration energy = 7228.7418 kWh/d
 Average pumping energy (for Q_{intr}, Q_r and Q_w) = 1911.2345 kWh/d
 The maximum effluent total nitrogen level (18 mg N/l) was violated during 0.84375 days, i.e. 12.0536% of the operating time.
 The limit was violated at 5 different occasions.
 The maximum effluent ammonia nitrogen level (4 mg N/l) was violated during 1.1458 days, i.e. 16.369% of the operating time.
 The limit was violated at 5 different occasions.

C. COST SIMULATION BENCHMARK

C. 1 INSTALAÇÃO USADA NA SIMULAÇÃO

O modelo de simulação “*COST 624 SIMULATION BENCHMARK*” é um ambiente de simulação que define o desenho de uma estação de tratamento de águas residuais para remoção de azoto e carbono, um modelo de simulação dos processos biológicos e físicos que ocorrem durante a operação, define as características dos efluentes a tratar, prevê perturbações ao sistema e define procedimentos a ter em conta para efectuar as simulações. Após validar o código na plataforma de simulação seleccionada, podem ser aplicadas diferentes estratégias de controlo podendo ser avaliados os desempenhos das diferentes estratégias implementadas.

São considerados cinco tanques, sendo os dois primeiros os tanques anóxicos e os três tanques seguintes os tanques arejados onde ocorre a nitrificação.

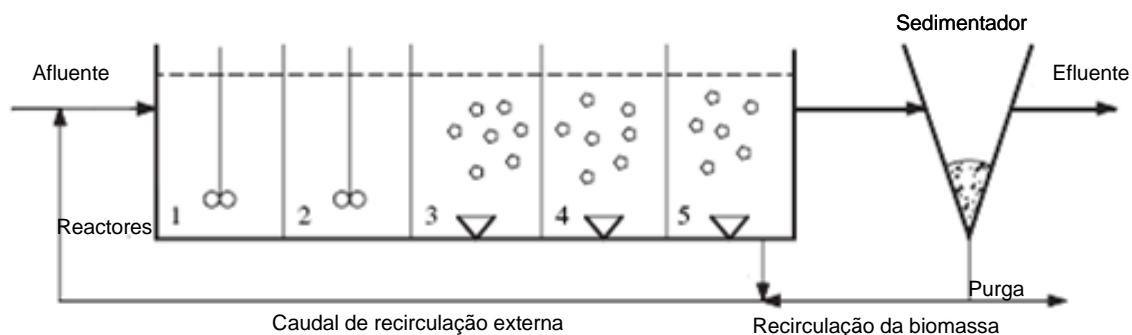


Figura C1 Esquema da instalação usada no modelo COST 624 Simulation Benchmark.

As características físicas da instalação são as seguintes:

- 5 tanques biológicos em série com um sedimentador secundário;
- Volume total de 5999m³ (tanque 1 e 2 com um volume de 1000 m³ cada e os tanques 3, 4 e 5 com 1333 m³);
- Tanque 1 e 2 sem arejamento mas com agitação;
- O arejamento dos tanques 3, 4 e 5 conseguido usando um $K_{L,a}$ máximo de 10 h⁻¹;
- $K_{L,a}$ de 10 h⁻¹ usado por defeito nos tanques 3 e 4 e com um valor de 3.5 h⁻¹ no tanque 5;
- Saturação do oxigénio dissolvido de 8 gO₂/m³, nos tanques 3, 4 e 5;

- Um sedimentador secundário com um volume de 6000 m³, onde não ocorre reacção, com uma área de 1500 m² e uma altura de 4 m dividida em 10 camadas;
- O ponto de alimentação do sedimentador é feito a uma distância de 2.2 m do topo do sedimentador, que corresponde à camada 6;
- 2 ciclos internos: o caudal de ciclo dos nitratos do tanque 5 para o tanque 1, com um caudal de 55338 m³/dia (por defeito) e o caudal de ciclo da biomassa, do sedimentador para o início da instalação, a um caudal de defeito de 18446 m³/dia.
- Um caudal de purga de 385 m³/dia, que é continuamente debitado do sedimentador.

C. 2 MODELOS APLICADOS

Foram utilizados dois modelos para os processos considerados nesta instalação: o modelo ASM1 (Activated Sludge Model n^o 1) para os processos biológicos (Henze et al., 1987) e o modelo da velocidade de sedimentação exponencial dupla proposto por Takács et al., (1991).

C.2.1 MODELO ASM1, PARA OS PROCESSOS BIOLÓGICOS

Este modelo é composto por treze variáveis de estado e oito processos (Tabela C-1 e Tabela C-2). Nesta tabela estão apresentadas as variáveis de estado consideradas no modelo ASM1, os símbolos associados a cada uma das variáveis e as unidades utilizadas.

Tabela C-1 Variáveis de estado para o modelo ASM1

VARIÁVEIS DE ESTADO	SÍMBOLO	UNIDADES
Matéria orgânica inerte solúvel	S _i	g CQO m ³
Substrato rapidamente biodegradável	S _s	g CQO m ³
Matéria orgânica inerte particulada	X _i	g CQO m ³
Substrato lentamente biodegradável	X _s	g CQO m ³
Biomassa heterotrófica	X _{B,H}	g CQO m ³
Biomassa autotrófica	X _{B,A}	g CQO m ³
Matéria particulada resultante do decaimento da biomassa	X _p	g CQO m ³
Oxigénio	S _o	g CQO m ³
Nitritos e nitratos	S _{NO}	g Nm ⁻³
NH ₄ ⁺ + NH ₃	S _{NH}	g Nm ⁻³
Azoto orgânico solúvel biodegradável	S _{ND}	g Nm ⁻³
Azoto orgânico particulado biodegradável	X _{ND}	g Nm ⁻³
Alcalinidade	S _{ALK}	mol L ⁻¹

Tabela C-2 Representação matricial do modelo ASM1 (Henze et al., 1987)

Variáveis de Estado	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Taxas dos processos, ρ_j
		S	S _s	X _i	X _s	X _{BH}	X _{BA}	X _P	S _O	S _{ND}	S _{NH}	S _{ND}	X _{ND}	S _{MLK}	
j	Processos														
1	Crescimento heterotróficos aeróbios		$-\frac{1}{y_H}$			1			$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$		$-i_{XB}$				$\mu_{mH} \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) X_{B,H}$
2	Crescimento heterotróficos anóxicos		$-\frac{1}{y_H}$			1			$-\frac{1-Y_H}{2,86Y_H}$		$-i_{XB}$				$\mu_{mH} \left(\frac{S_S}{K_S + S_S} \right) \left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \eta_g X_{B,H}$
3	Crescimento dos autotróficos aeróbios						1		$-\frac{4,57-Y_A}{Y_A}$	$\frac{1}{Y_A}$	$-i_{XB} - \frac{1}{Y_A}$				$\mu_{mA} \left(\frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \right) \left(\frac{S_O}{K_{OA} + S_O} \right) X_{B,A}$
4	Decaimento dos heterotróficos				$1-f_p$	-1		f_p					$i_{XB} - f_p i_{XP}$		$b_H X_{B,H}$
5	Decaimento dos autotróficos				$1-f_p$		-1	f_p					$i_{XB} - f_p i_{XP}$		$b_A X_{B,A}$
6	Amonificação										1	-1			$k_a S_{ND} X_{B,H}$
7	Hidrólise dos compostos orgânicos		1		-1										$k_H \frac{X_S / X_{B,H}}{K_x + X_S / X_{B,H}} \left[\left(\frac{S_O}{K_{OH} + S_O} \right) + \eta_h \left(\frac{K_{OH}}{K_{OH} + S_O} \right) \left(\frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right) \right] X_{B,H}$
8	Hidrólise do azoto orgânico											1	-1		$\rho_7 (X_{ND} / X_S)$
Conversão		$r_j = \sum v_{ij} \rho_j$													

A matriz apresentada na Tabela C-2 mostra as relações estequiométricas que relacionam as variáveis de estado com as equações de processo. Usando esta representação é possível identificar os diferentes parâmetros envolvidos no modelo. Os valores dos parâmetros estequiométricos e cinéticos usados nos modelos estão apresentados respectivamente nas tabelas C-3 e C-4.

Tabela C-3 Parâmetros estequiométricos para o modelo ASM1, no modelo de simulação BSM1

DESCRIÇÃO DOS PARÂMETROS	SÍMBOLO	VALOR	UNIDADES
Rendimento autotrófico	Y_A	0.24	$gX_{B,A}CQO_{formada}(gN_{utilizado})^{-1}$
Rendimento heterotrófico	Y_H	0.67	$gX_{B,H}CQO_{formada}(gCQO_{utilizada})^{-1}$
Fracção da biomassa para produtos particulados	f_p	0.08	Adimensional
Fracção de azoto na biomassa	i_{XB}	0.08	$gN(gCQO)^{-1}$ na biomassa $X_{B,A}$ & $X_{B,H}$
Fracção de azoto nos produtos particulados	i_{XP}	0.06	$gN(gCQO)^{-1}$ em X_p

Tabela C-4 Parâmetros cinéticos do modelo ASM1, no modelo de simulação BSM1

DESCRIÇÃO DOS PARÂMETROS	SÍMBOLO	VALOR	UNIDADES
Taxa máxima de crescimento dos heterotróficos	μ_{mH}	4.0	dia^{-1}
Constante de saturação (crescimento dos heterotróficos)	K_s	10.0	$gCQOm^{-3}$
Constante de saturação (crescimento aeróbio dos heterotróficos)	K_{OH}	0.2	gO_2m^{-3}
Constante saturação (nitrato)	K_{NO}	0.5	$gN - NO_3m^{-3}$
Taxa de decaimento dos heterotróficos	b_H	0.3	dia^{-1}
Factor de correcção da taxa de crescimento anóxico	η_g	0.8	adimensional
Factor de correcção da taxa de hidrólise anóxica	η_h	0.8	adimensional
Taxa específica máxima de hidrólise	K_h	3.0	$gX_s(gX_{B,H}CQO.dia)^{-1}$
Constante de saturação da hidrólise	K_x	0.1	$gX_s(gX_{B,H}CQO)^{-1}$
Taxa máxima de crescimento dos autotróficos	μ_{mA}	0.5	dia^{-1}
Constante de saturação do crescimento dos autotróficos	K_{NH}	1.0	$gN - NH_3m^{-3}$
Taxa de decaimento dos autotróficos	b_A	0.05	dia^{-1}
Constante de saturação (oxigénio, autotróficos)	K_{OA}	0.4	gO_2m^{-3}
Taxa de amonificação	k_a	0.05	$m^3(gCQO.dia)^{-1}$

Nestas tabelas estão incluídas as descrições dos parâmetros, a simbologia utilizada e as unidades usadas para cada parâmetro. Os valores dos parâmetros são considerados a uma temperatura aproximada de 15°C.

C.2.2 MODELO ASM1, PARA O SEDIMENTADOR

O modelo utilizado para a descrição do processo de sedimentação está descrito na equação:

$$v_{sj} = v_o e^{-r_h X_j^*} - v_o e^{-r_p X_j^*}$$

$$0 \leq v_{sj} \leq v_o'$$

onde:

- v_{sj} é a velocidade de sedimentação na camada j (m/dia);
- X_j^* é a concentração de sólidos suspensos na camada j (g/m³), sujeita às condições limitantes em que $X_j^* = X_j - X_{\min}$
- X_j é a concentração de sólidos suspensos na camada j (g/m³)
- X_{\min} é a concentração de sólidos suspensos mínima esperada calculada a partir de $X_{\min} = f_{ns} \times X_{in}$, sendo X_{in} a concentração de sólidos suspensos que entram no sedimentador, vindas do tanque arejado e f_{ns} as frações de sólidos não sedimentáveis.

Na tabela C-5 estão apresentados os parâmetros utilizados, os valores e as respectivas unidades.

Tabela C-5 Parâmetros usados no modelo do sedimentador

DESCRIÇÃO DOS PARÂMETROS	SÍMBOLO	VALOR	UNIDADES
Velocidade máxima de sedimentação	v_o'	250	m dia ⁻¹
Velocidade máxima de sedimentação de Vesilind	v_o	474	m dia ⁻¹
Parâmetro de sedimentação zonal	r_h	0.000576	m ³ (g SS) ⁻¹
Parâmetro de sedimentação flocculante	r_p	0.00286	m ³ (g SS) ⁻¹
Fracções não sedimentáveis	f_{ns}	0.00228	adimensional

C. 3 COMPOSIÇÃO DO AFLUENTE

A escolha das perturbações a aplicar para estudar o desempenho de determinada estratégia de controlo tem um papel fundamental. Pela natureza complexa do processo de lamas activadas, um sistema de controlo pode reagir bem a uma perturbação e não a outra. É importante simular várias perturbações e verificar como é que cada estratégia de controlo reage a cada perturbação aplicada (simulada). Neste modelo são definidas três perturbações que correspondem a diferentes estados do tempo: um período de seca, um período de chuva intensa e um período de

tempestade. Os ficheiros com as condições podem ser obtidos em <http://www.benchmarkwwtp.org/>.

Cada ficheiro contém 14 dias de afluente com dados com um intervalo de tempo de 15 minutos. Os dados incluídos são as concentrações na corrente de entrada na instalação das treze variáveis de estado, mais o caudal de afluente.

C. 4 PROCEDIMENTOS PARA A SIMULAÇÃO

A simulação é efectuada em dois passos: primeiro é feita uma simulação em estado estacionário seguida de uma simulação dinâmica usando os dados de um dos três ficheiros que representam as três perturbações.

Na simulação em estado estacionário é usado um ficheiro de dados em que o afluente tem uma composição e caudal constantes. O ficheiro correspondente ao período de tempo seco é usado para este fim. Todas as simulações dinâmicas devem ser feitas após a simulação em estado estacionário.

Quando a simulação se inicia a partir do estado estacionário, deve simular-se esta situação por um período de 14 dias, sendo as variáveis de estado guardadas e usadas na simulação dinâmica como as condições iniciais. As simulações dinâmicas correm por mais 14 dias.

C. 5 ESTRATÉGIAS DE CONTROLO APLICADAS NO MODELO BSM1

São propostos dois controlos (Figura C2): O primeiro envolve o controlo da concentração de oxigénio dissolvido no último tanque arejado no valor de 2.0 g m^{-3} manipulando o coeficiente de transferência de oxigénio. O sensor utilizado neste controlo é considerado ideal sem atrasos nem ruído no sinal. A segunda estratégia de controlo envolve o controlo da concentração de nitrato no segundo tanque de desnitrificação no valor de 1.0 g m^{-3} manipulando o caudal de reciclo da corrente nitrificada clarificada. Considera-se que existe um atraso de 10 minutos no sensor do nitrato.

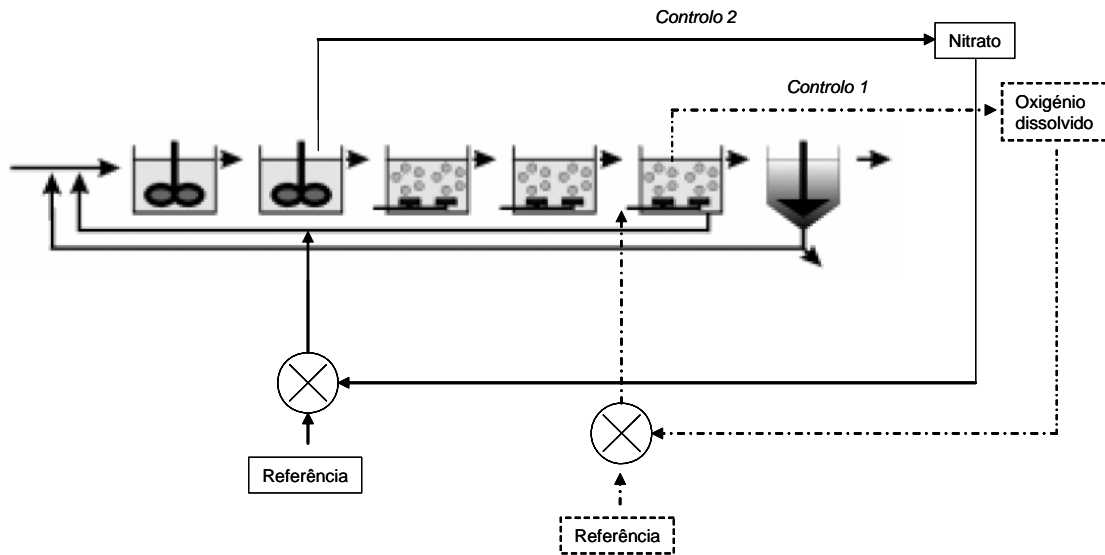


Figura C2 Estratégias de controlo no modelo de simulação BSM1 (adaptado de “*Simulation Benchmark Manual*”).

C. 6 SIMULAÇÃO NO MATLAB/SIMULINK

Antes de iniciar a simulação, todos os ficheiros contendo os dados das perturbações, valores dos parâmetros, valores iniciais para as variáveis de estado, composição do afluente, entre outros, devem ser importados para *workspace* do Matlab. Todos os dados estão acessíveis em ficheiros de texto, que são facilmente importados quando chamados pelo simulador do Simulink.

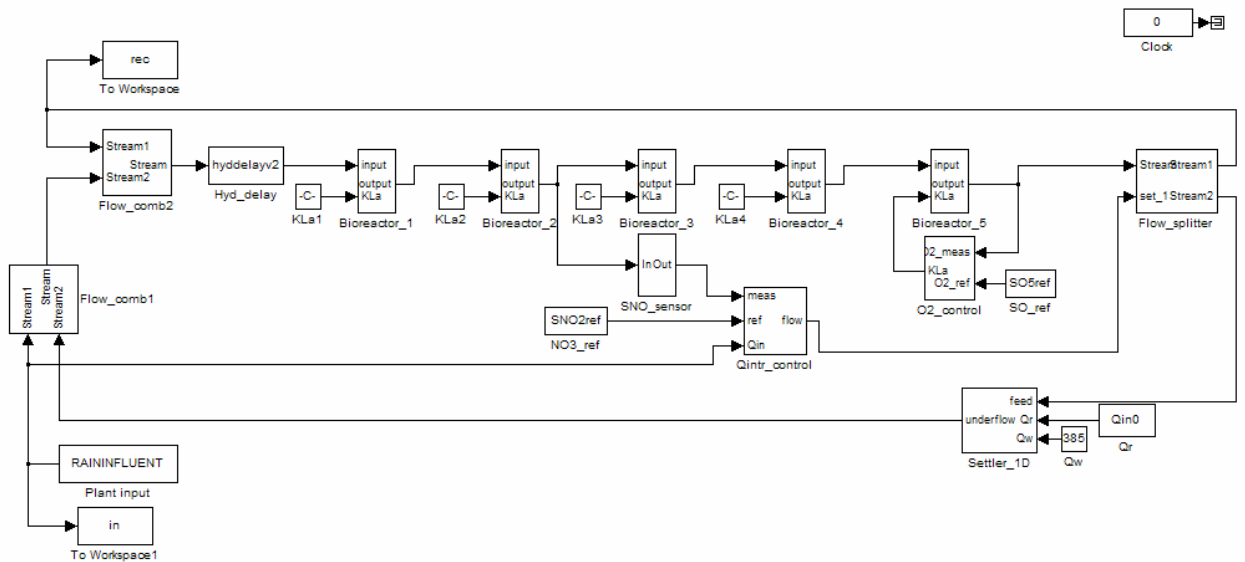


Figura C3 Simulador Matlab/Simulink, aplicado ao modelo COST 624 Simulation Benchmark. Após terminar a simulação, os resultados podem ser gravados em ficheiros de dados ou no *workspace* do Matlab.