



Universidade de Aveiro Departamento de Química

2013

**Sara Inês Carvalheiro
Oliveira Gonçalves**

**Análise e optimização do desempenho da
ETARI da Prio Biocombustíveis**



Universidade de Aveiro Departamento de Química

2013

**Sara Inês Carvalheiro
Oliveira Gonçalves**

**Análise e optimização do desempenho da
ETARI da Prio Biocombustíveis**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Biotecnologia Industrial e Ambiental, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Auxiliar Convidada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e da Engenheira Anabela Ferreira Antunes, Directora de Produção da Prio Biocombustíveis, S.A..

o júri

presidente

Prof. Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Isabel da Silva Nunes
Professora Auxiliar Convidada da Universidade de Aveiro

Engenheira Anabela Ferreira Antunes
Directora de Produção da Prio Biocombustíveis, S.A.

Doutor Ricardo Jorge Nogueira dos Santos
Investigador Auxiliar, LSRE, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

agradecimentos

É imperativo apresentar o meu sincero reconhecimento e agradecimento a algumas pessoas, pelo seu apoio e colaboração ao longo deste ano:

À Professora Doutora Isabel Nunes, pela sua orientação, dedicação e empenho infindáveis.

À Engenheira Anabela Antunes, pelo interesse com que encarou este trabalho e pela viabilização das condições necessárias à sua execução.

Ao Jaime Jerónimo, pelos conhecimentos transmitidos relativamente à ETARI.

A todos os colaboradores da Prio Biocombustíveis, pelo convívio e boa disposição. Em particular aos chefes de turno e operadores, por todo o apoio prestado na realização das amostragens, e às colaboradoras do laboratório, pelos conhecimentos transmitidos.

A todos os meus amigos, por terem demonstrado e transmitido compreensão e força.

Ao Rui, que foi o meu “pilar” ao longo deste ano, por todo o apoio e incentivo.

Aos meus pais, especialmente, por todo o apoio e força demonstrados, não só ao longo da elaboração da presente dissertação, mas de toda a minha vida.

A todos aqueles, que de forma directa ou indirecta, contribuíram para a realização deste trabalho.

palavras-chave

ETAR industrial, águas residuais, DTR, traçador, modelação hidrodinâmica, reactor biológico.

resumo

O presente trabalho foi desenvolvido tendo como principal objectivo a análise e optimização das condições de funcionamento da Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) da Prio Biocombustíveis.

Numa primeira fase foi analisado o histórico dos parâmetros monitorizados aos vários órgãos da ETARI. Foi sugerido que existissem fragilidades ao nível da homogeneização dos reactores biológicos e, para avaliar este facto, foi realizado um ensaio estímulo-resposta, com a eosina Y como traçador, para determinar o tempo médio de residência dos reactores biológicos.

Foram realizados ensaios preliminares em laboratório para verificar: (i) possíveis efeitos de inibição, da eosina Y, à actividade das lamas biológicas presentes nos reactores da ETARI, (ii) possíveis interações biomassa-traçador, e (iii) desorção do traçador.

Do primeiro ensaio observou-se que a eosina Y não apresentou efeitos inibidores à actividade da biomassa utilizada (da ETARI), porém registou-se uma adsorção de cerca de 30%.

Para verificar os pontos (ii) e (iii) foram realizados dois ensaios estímulo-resposta, com e sem biomassa. Destes ensaios verificou-se que as lamas constituem um volume morto de cerca de 30% e que a eosina não sofria desorção.

No ensaio traçador aos reactores biológicos da ETARI, a eosina Y foi adicionada na forma de pulso ao tanque de contacto, e as amostras recolhidas à saída do sistema. A concentração de traçador foi monitorizada por espectrofotometria. O ensaio foi interrompido prematuramente, devido à falta de efluente fabril para manter a ETARI a funcionar.

Sem os resultados de um ensaio finalizado, foi impossível a sua validação através de um teste de consistência. Tal facto também condicionou e dificultou a modelização da curva resposta. Foram testados modelos mais e menos intrincados: partiu-se de um único CSTR, ao qual se sucederam modelos mais complexos, com a associação de mais CSTR e a existência de diferentes correntes de recirculação (entre reactores) e zonas de segregação.

O modelo que melhor se ajustou aos pontos experimentais foi o modelo de um CSTR, mas com este, o tempo de residência médio obtido é cerca de 3 vezes superior ao teórico. Os restantes modelos foram desenvolvidos com vista a traduzir os tanques e correntes que se observam na ETARI, aproximando-os da realidade. Destes modelos, todos se ajustaram à curva resposta quando se assumiu que: caudal de entrada era $2\text{m}^3/\text{h}$ e a razão de recirculação (α) era 2.4. Este trabalho foi exploratório e permitiu inferir sobre o comportamento hidráulico dos reactores que fazem parte do tratamento biológico da ETARI. Permitiu ainda conhecer com detalhe o comportamento hidrodinâmico da ETARI, estando agora a empresa na posse de dados que permitem desenvolver acções com objectivo de optimizar a tecnologia instalada, propondo novos parâmetros de trabalho e a eventual alteração do funcionamento de alguns equipamentos.

Os resultados obtidos possibilitam igualmente antecipar problemas e planejar operações de forma eficiente com vista à melhoria do desempenho da ETARI a nível da qualidade do efluente nas diversas etapas, reduzindo custos de operação e manutenção.

keywords

industrial WWTP, wastewater, RTD, tracer, hydrodynamic modelling, biological reactor

abstract

This work was developed with the main objective of analysis and optimization of the operating conditions of *Prio Biocombustíveis*'s industrial wastewater treatment plant (IWWTP).

Initially, the history of monitored parameters at the IWWTP was analyzed. It was suggested that there were fragilities in terms of the homogeneity of the bioreactors. To evaluate this, a tracer test was conducted, with eosin Y as a tracer, to determine the average residence time of the bioreactors.

Preliminary laboratory tests were performed to check: (i) the possible inhibition effects, of eosin Y, to the activity of the biological sludge present in the bioreactors of the IWWTP, (ii) possible biomass-tracer interactions, and (iii) desorption of the tracer.

In the initial test it was observed that the eosin Y did not present inhibitory effects on the activity of the biomass used (from the IWWTP), but there was an adsorption of about 30%.

In order to verify the points (ii) and (iii) two tracer tests were carried out, with and without biomass. From these tests it was found that the biological sludge represents a dead volume of about 30% and that eosin Y didn't suffer desorption.

In the tracer test at the IWWTP's bioreactors, the eosin Y was added in the form of a pulse to the contact tank, and the samples were collected at the outlet of the system. The concentration of tracer was monitored by spectrophotometry. The experiment was prematurely stopped, due to a lack of industrial effluent to keep the IWWTP operating.

Without the results of a completed assay, it was impossible to validate it through a consistency test. This fact also conditioned and hampered the modeling of the tracer output concentration curve.

Models more and less complex were tested: starting from a single CSTR succeeded by more complex models, with the combination of more CSTR and the presence of different recycle streams (between reactors) and segregation zones.

The model that best fitted the experimental points was the model of a CSTR, but with this one, the mean residence time obtained was about 3 times higher than the theoretical. The remaining models were developed in order to translate the tanks and streams that are observed in the IWWTP, therefore an approach with the reality. These models all fitted the response curve when it was assumed that: flow input was $2\text{m}^3/\text{h}$ and recirculation ratio (α) was 2.4.

This work was exploratory and allowed to infer the hydraulic behavior of the reactors that are part of the biological treatment stage of the IWWTP. It also enabled to know in detail the hydrodynamic behavior of the IWWTP, being now the firm in possession of data that enables development actions with the aim of optimizing the installed technology, proposing new working parameters and the possible modification of the operation of some equipment.

The results achieved also make it possible to anticipate problems and plan operations efficiently, in order to improve the performance of the IWWTP in terms of effluent quality at various stages, reducing operation and maintenance costs.

Índice

Índice de figuras	iv
Índice de tabelas	vii
Nomenclatura	viii
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	3
2.1. Água residual	3
2.1.1. Características físicas	3
2.1.2. Características químicas	4
2.1.3. Características biológicas	6
2.2. Tratamento de águas residuais.....	6
2.3. Lamas activadas	8
2.3.1. Parâmetros operatórios	10
2.4. Comportamento hidrodinâmico de biorreactores.....	12
2.4.1. Desvios à idealidade.....	13
2.4.2. Distribuição de tempos de residência e ensaios estímulo-resposta	14
2.4.3. Substâncias traçadoras.....	16
3. Prio Biocombustíveis	19
3.1. Processo produtivo	19
3.2. ETARI: Etapas de tratamento	21
3.2.1. Equalização/neutralização.....	21
3.2.2. Processo físico-químico	22
3.2.2.1. Flocculador	22
3.2.2.2. Unidade de flotação por ar dissolvido (DAF).....	23
3.2.3. Processo biológico	25

3.2.3.1.	Tanque de contacto	25
3.2.3.2.	Tanques de arejamento.....	26
3.2.4.	Separação da biomassa	27
3.2.5.	Tanque de lamas	27
3.3.	ETARI: Monitorização e controlo	28
4.	Metodologia de trabalho	33
4.1.	Balanços mássicos	33
4.1.1.	Tratamento físico-químico	34
4.1.2.	Tratamento biológico.....	35
4.1.3.	Tratamento global	36
4.2.	Avaliação de efeitos inibidores da eosina Y à actividade microbiana	37
4.3.	Ensaio traçador num sistema de lamas activadas à escala laboratorial.....	39
4.3.1.	Com biomassa.....	39
4.3.2.	Sem biomassa	41
4.4.	Ensaio traçador à unidade de tratamento biológico da ETARI.....	42
4.4.1.	Modelização hidrodinâmica: aplicação do modelo de compartimentos.....	44
5.	Resultados e discussão	45
5.1.	Auditoria à ETARI	45
5.1.1.	Influyente	45
5.1.2.	Tratamento físico-químico	46
5.1.2.1.	Carência química de oxigénio	46
5.1.2.2.	Sólidos totais	47
5.1.2.3.	Produção de lamas	47
5.1.3.	Tratamento biológico.....	48
5.1.3.1.	Carência química de oxigénio	48
5.1.3.2.	Sólidos totais	49
5.1.3.3.	Tempo de retenção hidráulico	49
5.1.3.4.	Tempo de retenção de sólidos	50
5.1.3.5.	Razão F/M.....	51
5.1.3.6.	Nutrientes.....	53
5.1.4.	Separação da biomassa	54

5.1.5.	Avaliação do cumprimento dos VLE	54
5.1.6.	Produção <i>versus</i> paragem	55
5.2.	Avaliação dos efeitos inibidores da eosina Y à actividade microbiana	56
5.2.1.	Sólidos suspensos	56
5.2.2.	Carência química de oxigénio.....	57
5.2.3.	Eosina Y.....	57
5.2.4.	Análise microbiológica	58
5.3.	Ensaio traçador numa unidade laboratorial de lamas activadas	59
5.3.1.	Com biomassa.....	59
5.3.2.	Sem biomassa	61
5.4.	Ensaio traçador à unidade de tratamento biológico da ETARI	63
5.4.1.	Modelo 1: CSTR simples	64
5.4.2.	Modelo 2: dois CSTR em série	66
5.4.3.	Modelo 3: três CSTR em série	70
5.4.4.	Modelo 4: três CSTR em série com segregação num deles	74
6.	Conclusões.....	81
	Referências bibliográficas	85
	Anexo A: Modelização hidrodinâmica.....	i
	Anexo B: Auditoria à etari	xi
	Anexo C: Avaliação dos efeitos inibidores da Eosina Y à actividade microbiana.....	xvi

Índice de figuras

Figura 2.1: Etapas típicas do processo convencional de tratamento de efluentes, adaptado (Parr et al., 1999).....	7
Figura 2.2: Esquema do processo de tratamento por lamas activadas, adaptado (Metcalf & Eddy, 2003).....	8
Figura 2.3: Padrões usuais de um escoamento não ideal num tanque perfeitamente agitado.....	13
Figura 2.4: Estrutura molecular da Eosina Y.....	18
Figura 3.1: Logotipo da Prio Biocombustíveis.....	19
Figura 3.2: Esquema do processo de produção de biodiesel da Prio Biocombustíveis.....	20
Figura 3.3: Esquema representativo da ETARI da Prio Biocombustíveis.....	21
Figura 3.4: Esquema do floculador da ETARI da Prio Biocombustíveis, adaptado do manual de operações FBR (Redox, 2010).....	23
Figura 3.5: Esquema da unidade de flotação por ar dissolvido da ETARI da Prio Biocombustíveis, adaptado do manual de operações FBR (Redox, 2010).....	24
Figura 3.6: Esquema do processo biológico da ETARI da Prio Biocombustíveis....	25
Figura 3.7: Esquema representativo das correntes e pontos de amostragem presentes na ETARI.....	29
Figura 4.1: Espectro UV-vis da Eosina Y.....	38
Figura 4.2: Aparato experimental do ensaio de avaliação de efeitos inibidores à actividade microbiana pela Eosina Y, com os reactores 1, 2, 3 e 4 da esquerda para a direita, respectivamente.....	38
Figura 4.3: Unidade laboratorial de lamas activadas.....	40
Figura 5.1: Evolução temporal (ano 2012) da CQO e do caudal influente.....	46
Figura 5.2: Evolução temporal (ano 2012) da CQO à entrada e à saída do tratamento físico-químico.....	47
Figura 5.3: Evolução temporal (ano 2012) da CQO à entrada do tanque de contacto e saída do DAF 2.....	48
Figura 5.4: Evolução temporal (ano 2012) dos ST à entrada e saída do tratamento biológico.....	49
Figura 5.5: Evolução temporal (ano 2012) do tempo de retenção de sólidos	51
Figura 5.6: Evolução temporal (ano 2012) da razão F/M do tratamento biológico	52

da ETARI.....	
Figura 5.7: Comparação dos valores médios de ST em períodos de produção e paragem do processo de produção.....	55
Figura 5.8: Comparação dos valores médios da CQO em períodos de produção e paragem do processo de produção	56
Figura 5.9: Evolução da concentração de Eosina Y nos diferentes reactores ao longo do tempo.....	57
Figura 5.10: Curva resposta experimental e ajustada da unidade laboratorial de lamas activadas.....	59
Figura 5.11: Curva $E(t)$ experimental, ajustada e ideal da unidade laboratorial de lamas activadas de um CSTR com igual τ	60
Figura 5.12: Curva resposta experimental e ajustada da unidade laboratorial de lamas activadas (sem biomassa).....	61
Figura 5.13: Curva $E(t)$ experimental, ajustada e ideal da unidade laboratorial de lamas activadas (sem biomassa) de um CSTR com igual τ	62
Figura 5.14: Curva resposta experimental da unidade de tratamento biológico da ETARI.....	63
Figura 5.15: Esquema do modelo 1.....	64
Figura 5.16: Curva $C(t)$ experimental e modelo 1.....	65
Figura 5.17: Esquema do modelo 2.....	66
Figura 5.18: Influência de α no ajuste do modelo 2 à curva resposta. $Q=4$ m ³ /h e 30% de traçador adsorvido.....	67
Figura 5.19: Influência de Q [m ³ /h] no ajuste do modelo 2 à curva resposta. $\alpha=1.2$ e 30% de traçador adsorvido.....	68
Figura 5.20: Influência da percentagem de traçador adsorvido no ajuste do modelo 2 à curva resposta. $Q=4$ m ³ /h e $\alpha=1.2$	68
Figura 5.21: Melhor ajuste do modelo 2 à curva resposta.....	69
Figura 5.22: Esquema do modelo 3, onde: 1 – tanque contacto; 2,3 – reactores biológicos.....	70
Figura 5.23: Influência de α no ajuste do modelo 3 à curva resposta. $Q=5.8$ m ³ /h, $\beta=5$ e 30% de traçador adsorvido.....	72
Figura 5.24: Influência de β no ajuste do modelo 3 à curva resposta. $Q=5.8$ m ³ /h, $\alpha=1$ e 30% de traçador adsorvido.....	72
Figura 5.25: Influência de Q [m ³ /h] no ajuste do modelo 3 à curva resposta. $\alpha=1.2$, $\beta=1$ e 30% de traçador adsorvido.....	73
Figura 5.26: Influência da percentagem de traçador adsorvido no ajuste do	73

modelo 3 à curva resposta. $Q=5.8 \text{ m}^3/\text{h}$, $\alpha=1$ e $\beta=6$	
Figura 5.27: Melhor ajuste do modelo 3 à curva resposta.....	74
Figura 5.28: Esquema do modelo 4.....	75
Figura 5.29: Influência de α no ajuste do modelo 4 à curva resposta. $Q=4 \text{ m}^3/\text{h}$, $\beta=0.5$, $\delta=0.5$, $V_1=10\%(V_1+V_2)$ e 30% de traçador adsorvido.....	76
Figura 5.30: Influência de β no ajuste do modelo 4 à curva resposta. $Q=4 \text{ m}^3/\text{h}$, $\alpha=1.2$, $\delta=0.5$, $V_1=10\%(V_1+V_2)$ e 30% de traçador adsorvido.....	77
Figura 5.31: Influência de Q [m^3/h] no ajuste do modelo 4 à curva resposta. $\alpha=1.2$, $\beta=0.5$, $\delta=0.5$, $V_1=10\%(V_1+V_2)$ e 30% de traçador adsorvido.....	77
Figura 5.32: Influência da percentagem de traçador adsorvido no ajuste do modelo 4 à curva resposta. $Q=4 \text{ m}^3/\text{h}$ $\alpha=1.2$, $\beta=0.5$, $\delta=0.5$, $V_1=10\%(V_1+V_2)$	78
Figura 5.33: Melhor ajuste do modelo 4 à curva resposta.....	79

Índice de tabelas

Tabela 2.1: Utilidade/aplicação de algumas características físicas das águas residuais, adaptado de Metcalf & Eddy, (2003).....	4
Tabela 2.2: Características de alguns dos traçadores mais usados em sistemas de tratamento de águas residuais.....	16
Tabela 3.1: Parâmetros do dimensionamento da ETARI da Prio Biocombustíveis (Redox & Martifer, 2009).....	28
Tabela 3.2: Parâmetros monitorizados na ETARI da Prio Biocombustíveis.....	30
Tabela 3.3: Valores limite de emissão exigidos pela CMI para descarga na rede colectora.....	31
Tabela 5.1: Características do influente da ETARI da Prio Biocombustíveis, no ano 2012.....	45
Tabela 5.2: Caracterização das correntes de entrada e saída do DAF 2.....	54
Tabela 5.3: Parâmetros do efluente tratado da ETARI (2012) e respectivos VLE..	55
Tabela 5.4: Variação das concentrações médias iniciais e finais de Eosina Y ao longo do ensaio.....	58

Nomenclatura

Acrónimos

DAF	Flotação por ar dissolvido (<i>Dissolved Air Flotation</i>)
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
ETARI	Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>)
SIMRIA	Sistema Integrado Multimunicipal da Ria de Aveiro

Siglas

Abs	Absorvância
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CMI	Câmara Municipal de Ílhavo
COT	Carbono Orgânico Total
CQO	Carência Química de Oxigénio
CSTR	Reactor Contínuo Perfeitamente Agitado (<i>Continuous Stirred-Tank Reactor</i>)
DTR	Distribuição dos Tempos de Residência
F/M	Razão Alimento/Biomassa (<i>Food/Microorganism ratio</i>)
FBR	Biorreactor de Flotação (<i>Flotation Bio Reactor</i>)
FFA	Ácidos Gordos Livres (<i>Free Fatty Acids</i>)
MLSS	Sólidos suspensos no licor misto (<i>Mixed Liquor Suspended Solids</i>)
MLVSS	Sólidos suspensos voláteis no licor misto (<i>Mixed Liquor Volatile Suspended Solids</i>)
MO	Microrganismos
PFR	Reactor Pistão (<i>Plug Flow Reactor</i>)
SBR	Reactor Sequencial em Batelada (<i>Sequence Batch Reactor</i>)
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ST	Sólidos Totais
TRS	Tempo de Retenção de Sólidos
UV	Ultra-Violeta

VLE Valor Limite de Emissão

Símbolos

α	Razão de recirculação
β	Razão de recirculação entre dois CSTR em série
δ	Razão de mistura entre zonas de segregação
η	Rendimento
λ	Comprimento de onda
τ	Tempo de residência hidráulico
m	Massa
P	Pressão
Q	Caudal
S	Concentração de substrato
T	Temperatura
V	Volume
X	Concentração de biomassa

1. Introdução

Nos sistemas naturais, o ciclo de matéria não tem desperdícios e tudo faz parte de um ciclo em movimento. Porém, a industrialização em grande escala, o desenvolvimento das grandes cidades e a própria actividade doméstica geram substâncias e resíduos que representam numerosos inconvenientes de armazenamento e eliminação.

Nos países industrializados, as águas residuais contêm proporções alarmantes de resíduos urbanos (lixos, poeiras, resíduos orgânicos), agrícolas (fertilizantes e pesticidas) e industriais (metais pesados, hidrocarbonetos, óleos, produtos químicos). Existe, no entanto, tratamento para as referidas águas e normas legislativas que regulam a sua composição antes de serem rejeitadas num meio receptor.

A maior ou menor perigosidade dos resíduos industriais assenta na natureza dos mesmos, mas não há dúvida de que muitos dos processos produtivos comportam um factor poluidor que deve ser tratado antes de ser emitido.

Com o objectivo de reduzir a poluição e proteger o meio ambiente e a saúde pública, o tratamento de efluentes tem vindo a atingir uma importância extrema a nível ambiental.

O presente trabalho foi desenvolvido tendo como principal objectivo a análise e optimização das condições de funcionamento da Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) da Prio Biocombustíveis.

A presente dissertação é constituída por cinco capítulos, para além deste. Os dois capítulos iniciais são relativos a conceitos básicos:

- Capítulo 2, onde se definem conceitos fundamentais relativos aos processos biológicos de tratamento de efluentes, sua hidrodinâmica e modelização matemática;
- Capítulo 3, onde é abordada a instituição onde foi realizado o presente trabalho, a Prio Biocombustíveis, o seu processo produtivo e, em mais

detalhe, o funcionamento da sua Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI).

Segue-se o capítulo 4 onde é apresentada a metodologia adoptada no presente trabalho, e no capítulo 5 são expostos e analisados os resultados.

Finalmente, no capítulo 6 apresentam-se as conclusões dos estudos efectuados, indicando-se ainda possíveis temas de interesse para investigação futura.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Água residual

Decorrentes da actividade humana são gerados resíduos sólidos e líquidos, assim como emissões gasosas. O resíduo líquido, também denominado como efluente líquido ou água residual, corresponde à água rejeitada após ter sido usada em diversas aplicações. As águas residuais podem ser definidas como uma combinação de resíduos líquidos ou transportados na água, removidos de residências, instituições e estabelecimentos comerciais e industriais, em conjunto com águas subterrâneas, de superfície e pluviais que possam estar presentes (Metcalf & Eddy, 2003).

Há muitos anos que o tratamento de águas residuais industriais, por degradação microbológica, tem um papel fundamental no processo de gestão de resíduos. À medida que são impostos limites mais restritos pela legislação, é importante desenvolver, combinar e aplicar tecnologias de tratamento capazes de lidar com os perigosos poluentes presentes nestas águas residuais (Diaz et al., 2007), por forma a adequá-las à qualidade requerida para descarga no meio receptor.

A natureza da água residual inclui características físicas, químicas e biológicas que variam com a sua origem. O conhecimento dessas características é fundamental para o correcto dimensionamento e operação dos sistemas de tratamento de efluentes, bem como a avaliação da sua admissibilidade à rejeição no meio receptor e/ou reutilização (Lin & Lee, 2007).

2.1.1. Características físicas

O teor em sólidos, temperatura, tamanho das partículas, turbidez, cor, odor, transmitância, condutividade, densidade e peso específico estão entre as características físicas mais importantes das águas residuais (Metcalf & Eddy, 2003). Destas, as mais importantes serão a temperatura, que afecta as reacções químicas e a actividade biológica, e a concentração de sólidos, que condiciona a operação e

dimensionamento das unidades de tratamento. A Tabela 2.1 resume a utilidade/aplicação de algumas dessas características no tratamento de águas residuais.

Tabela 2.1: Utilidade/aplicação de algumas características físicas das águas residuais (adaptado de Metcalf and Eddy (2003)).

Parâmetro	Utilidade/aplicação
Condutividade	Relacionada com a concentração de sais solúveis no efluente.
Cor	Relacionada com os corantes orgânicos sintéticos ou residuais, inorgânicos (metais-pesados), compostos húmidos e outros subprodutos de biodegradação.
Densidade	Aplica-se a efluentes com elevadas concentrações de sólidos.
Transmitância	Aplicabilidade de Ultravioleta (UV).
Turbidez	Permite o conhecimento da transparência dos efluentes e a presença de colóides.

A matéria suspensa e dissolvida na água constitui os sólidos. Estes estão divididos em diferentes fracções e as suas concentrações providenciam informação muito útil para a caracterização da água residual e controlo dos processos de tratamento.

Os sólidos suspensos voláteis (SSV) correspondem à fracção orgânica particulada, i.e., são os sólidos passíveis de serem destruídos química ou biologicamente, volatilizados ou adsorvidos. A determinação da fracção volátil dos sólidos é imprescindível para o controlo das operações das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), pois fornece uma estimativa grosseira da quantidade de matéria orgânica presente na fracção sólida da água residual (Lin & Lee, 2007).

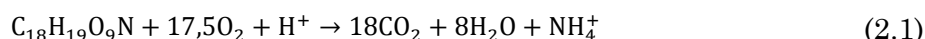
2.1.2. Características químicas

As águas residuais contêm matéria orgânica e inorgânica. A matéria orgânica compreende, entre outros, hidratos de carbono, gorduras, óleos, proteínas, surfactantes, pesticidas, compostos orgânicos voláteis e químicos tóxicos. Na matéria inorgânica incluem-se os nutrientes (azoto e fósforo nas suas formas inorgânicas), metais pesados, cloretos, enxofre e outros poluentes inorgânicos. Também gases como

dióxido de carbono (CO₂), dióxido de azoto (NO₂), oxigénio (O₂) ou metano (CH₄) podem estar presentes na água residual (Metcalf & Eddy, 2003).

A matéria orgânica é geralmente quantificada através da determinação da carência bioquímica de oxigénio a 5 dias (CBO₅), da carência química de oxigénio (CQO) e do carbono orgânico total (COT) (Lin & Lee, 2007).

A CBO₅ e a CQO são parâmetros de carga e baseiam-se no consumo de oxigénio para a oxidação da matéria orgânica (vide exemplo na Equação 2.1).



A CBO₅ mede a quantidade de oxigénio necessária para a oxidação, por via biológica, da matéria orgânica durante 5 dias a 20°C. Devido à morosidade deste teste, é prática comum determinar a CQO e estabelecer então a relação CBO₅/CQO.

A CQO representa a quantidade de oxigénio necessária para a oxidação química dos compostos susceptíveis de serem oxidados, sejam eles biodegradáveis ou não, por um agente oxidante forte. É usualmente usada como medida da quantidade de poluentes em águas residuais.

Relativamente aos nutrientes azoto e fósforo, apesar de estarem naturalmente presentes nos sistemas receptores e serem essenciais aos microrganismos, a sua descarga pode conduzir a problemas no sistema hídrico.

Em águas residuais, o azoto dissolvido encontra-se predominantemente nas formas orgânica e amoniacal, sendo esta última a forma predominante em efluentes de biorreactores de tratamento aeróbio que operam sem remoção avançada de azoto. A descarga de azoto amoniacal no meio hídrico natural provoca problemas de toxicidade (amoníaco livre), consumo de oxigénio dissolvido e eutrofização. A remoção avançada de azoto corresponde tradicionalmente à implementação de processos de nitrificação e desnitrificação (Fonseca & Teixeira, 2007; Metcalf & Eddy, 2003).

As formas mais comuns de fósforo presentes nas águas residuais são fósforo ligado a compostos orgânicos, polifosfatos e ortofosfatos. No tratamento em biorreactor aeróbio clássico, as duas primeiras formas são largamente convertidas em fosfatos (PO₄³⁻) que, se não forem incorporados em nova biomassa, irão contaminar o efluente tratado. Sendo o fósforo um dos poluentes responsáveis pela eutrofização das águas

superficiais, a sua descarga no meio receptor está sujeita a limites apertados (Fonseca & Teixeira, 2007).

2.1.3. Características biológicas

O conhecimento das características biológicas das águas residuais é fundamental por dois motivos: (i) para o controlo de doenças causadas por organismos patogénicos de origem humana, e (ii) devido ao importante papel que as bactérias e outros microrganismos têm na decomposição e estabilização da matéria orgânica, tanto nas ETAR como na natureza. Os organismos presentes nas águas superficiais e residuais incluem bactérias, fungos, algas, protozoários, vírus, plantas e animais. A maioria dos microrganismos é benéfica e responsável pelos processos de tratamento biológico (Lin & Lee, 2007; Metcalf & Eddy, 2003). Apesar disso, algumas bactérias, fungos, protozoários e vírus patogénicos presentes nas águas residuais podem causar contaminação humana, e por tal estão sujeitos a restritas limitações legais para rejeição no meio receptor e outros possíveis usos (p.ex. rega).

2.2. Tratamento de águas residuais

Os sistemas hídricos naturais têm uma capacidade intrínseca para remover sólidos, matéria orgânica e até químicos tóxicos, mas este processo de autodepuração é moroso e limitado em termos de cargas poluentes.

As ETAR estão desenvolvidas para acelerar o processo natural de purificação que ocorre em águas naturais e remover os contaminantes presentes na água residual, que podem, de outra forma, interferir com o processo natural no sistema receptor.

Os sistemas convencionais de tratamento de águas residuais resultam da combinação de processos químicos, físicos e biológicos para remover impurezas.

O tratamento de efluentes pode ser dividido em 4 fases (vide Figura 2.1):

1. Tratamento preliminar
2. Tratamento primário
3. Tratamento secundário
4. Tratamento terciário ou avançado

Dos processos anteriores são geradas lamas (sólidas ou semi-sólidas), cujo tratamento e gestão devem ser assegurados.

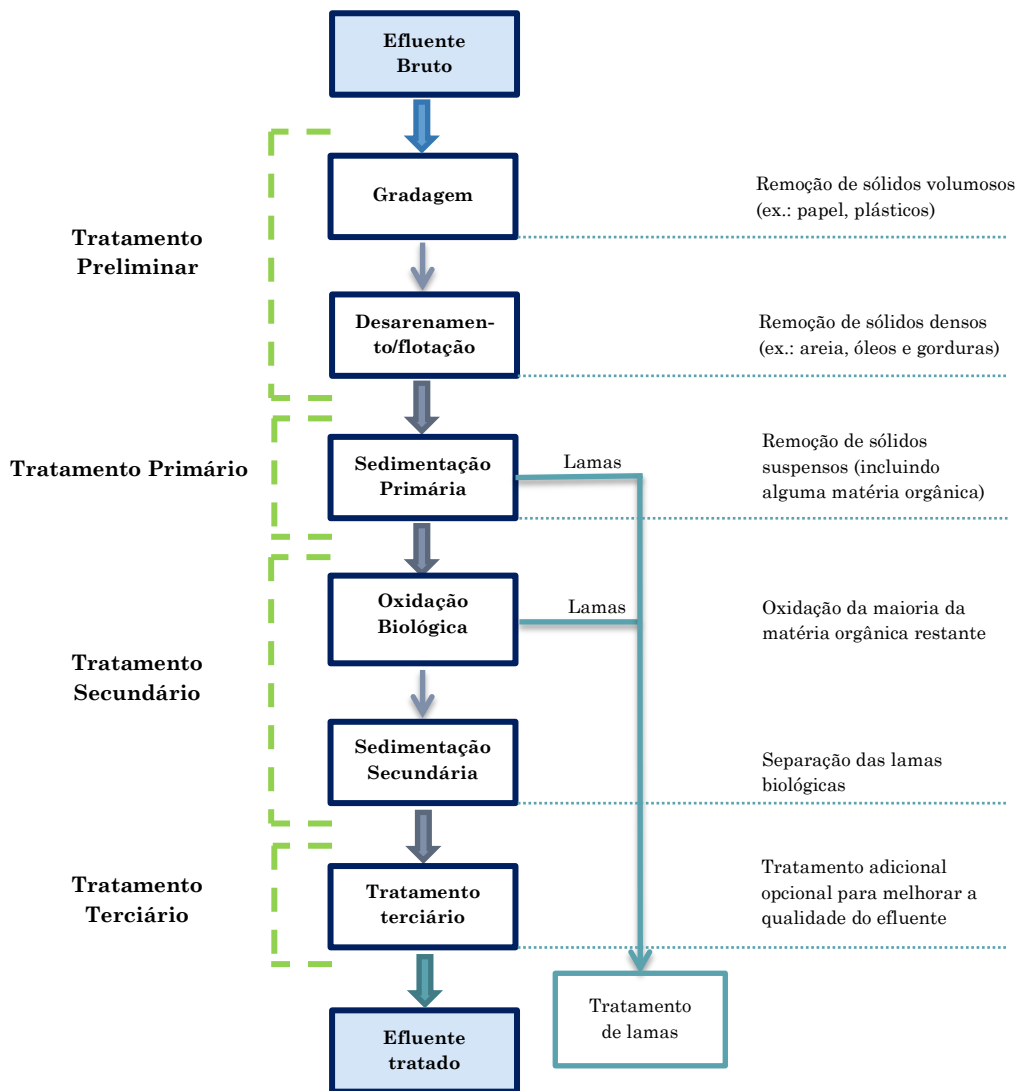


Figura 2.1: Etapas típicas do processo convencional de tratamento de efluentes, adaptado (Parr, Smith, & Shaw, 1999).

A escolha de um sistema de tratamento é determinada por vários factores, como as características quantitativas e qualitativas do efluente a tratar, a localização geográfica e os objectivos de qualidade que se pretendem do efluente final.

Os processos de tratamento secundário (biológico) podem ser: aeróbios/anaeróbios, de biomassa fixa/suspensa ou a combinação dos anteriores. Os sistemas aeróbios de biomassa suspensa incluem os processos de lamas activadas, um dos mais usados.

2.3. Lamas activadas

O sistema de lamas activadas constitui um processo de tratamento amplamente utilizado e eficaz para a remoção de matéria orgânica dissolvida e coloidal biodegradável. É adequado quando a contaminação da água residual é de origem orgânica. Neste tipo de processo a matéria orgânica dissolvida e coloidal é convertida em lamas biológicas, que podem ser removidas por sedimentação (Cheremisinoff, 1996).

O processo de lamas activadas é, por definição, constituído por três componentes básicos (Figura 2.2):

1. Um reactor no qual os microrganismos responsáveis pelo tratamento são mantidos em suspensão e arejados;
2. Separação líquido-sólido, geralmente num tanque de sedimentação ou clarificador;
3. Um sistema de recirculação dos sólidos, removidos no processo de separação liquido-sólido, para o reactor.

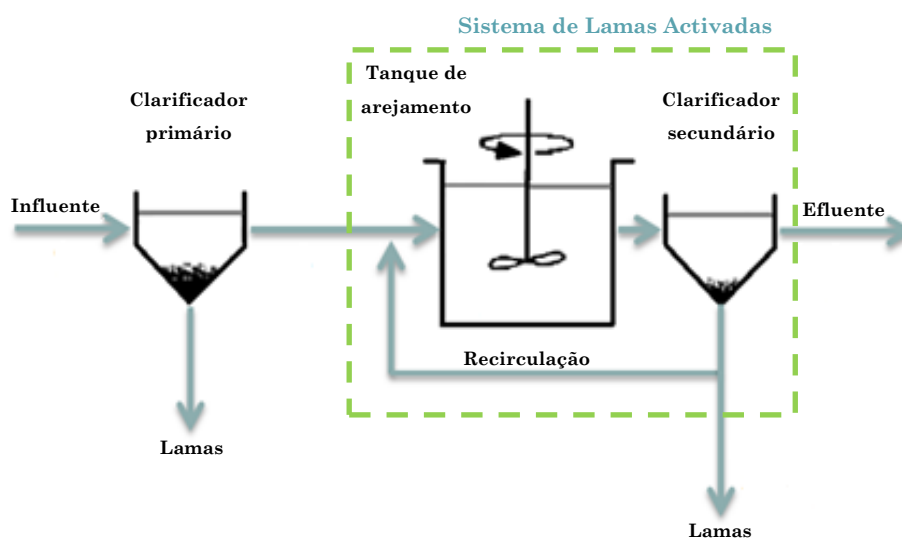


Figura 2.2: Esquema do processo de tratamento por lamas activadas, adaptado (Metcalf & Eddy, 2003) .

Na maioria dos casos, o processo de lamas activadas é empregado em conjunto com processos físico-químicos, que são usados para os tratamentos preliminar, primário e terciário.

Este tratamento ocorre em duas fases: a primeira consiste na transformação dos constituintes particulados da água residual em lamas activadas, e a segunda na separação das lamas activadas da água residual, tratada por sedimentação (Günder, 2001). O primeiro passo ocorre no tanque de arejamento onde a matéria orgânica solúvel é oxidada pelos microrganismos aeróbios em suspensão, sendo os compostos intermediários utilizados, por um lado, para o metabolismo energético e, por outro, para manutenção e multiplicação celular (Fonseca & Teixeira, 2007).

O biorreactor é operado em condições não anóxicas, pelo que o biocatalisador activo é um consórcio de microrganismos que se instala espontaneamente, em resposta às condições operacionais impostas e em função da água residual a tratar. O tratamento biológico de efluentes é largamente baseado na selecção e na adaptação dos microrganismos. Podem ser usados inóculos especificamente adaptados, por forma a maximizar a diversidade das vias metabólicas, nos casos de águas residuais industriais contendo contaminantes recalcitrantes (Fonseca & Teixeira, 2007).

A biomassa desenvolve-se em suspensão no líquido, com células agregadas formando flocos (lamas activadas), e é utilizada principalmente para converter matéria orgânica dissolvida e coloidal em vários gases, compostos inorgânicos e tecido celular. De forma geral, as lamas activadas são compostas por matéria orgânica, 70 a 90%, e inorgânica, 10 a 30%.

Os microrganismos mais frequentemente encontrados são bactérias, fungos, protozoários e rotíferos, e a sua predominância depende do tipo de matéria orgânica e da sua taxa metabólica (Cheremisinoff, 1996).

Nos sistemas de biomassa suspensa, o crescimento biológico é limitado pelas capacidades físicas do sistema, como o volume do tanque de arejamento, a capacidade de arejamento e a área da superfície de clarificação (WEF, ASCE, & EWRI, 2005).

No sistema de lamas activadas, a água residual flui continuamente no tanque de arejamento, onde o ar é injectado (por difusores ou outros dispositivos) ou incorporado

da atmosfera através de turbinas superficiais. A injeção de ar promove a mistura completa das lamas activadas com o influente e fornece o oxigénio necessário para que os microrganismos hidrolisem a matéria orgânica. Esta mistura é designada tipicamente por licor misto (Cheremisinoff, 1996; Metcalf & Eddy, 2003).

Após um período de tempo específico, as lamas passam por um tanque de sedimentação (ou clarificador), onde são separadas da água residual tratada. Uma parte das lamas é recirculada para manter a concentração desejada de microrganismos no biorreactor. As lamas em excesso são removidas para posterior tratamento (Günder, 2001; Metcalf & Eddy, 2003).

O funcionamento de um sistema de tratamento por lamas activadas é controlado através do cálculo de diferentes parâmetros operatórios.

2.3.1. Parâmetros operatórios

A carga hidráulica alimentada é definida como o quociente entre o caudal alimentado e o volume útil do biorreactor, sendo assim idêntica a uma taxa de diluição e ao inverso do tempo de residência hidráulico:

$$\text{Carga hidráulica} = \frac{Q}{V} = \frac{1}{\tau} \quad (2.5)$$

Onde τ corresponde ao tempo de residência hidráulico, Q e V são o caudal de entrada no reactor e o volume, respectivamente.

O tempo de residência hidráulico aqui definido não tem em conta o caudal de recirculação de lamas ao biorreactor, que pode representar 25 a 50% do caudal total, fazendo com que o tempo de retenção seja efectivamente muito menor que o calculado. É por isso frequentemente denominado como tempo de retenção nominal. O τ deve ser o suficiente para permitir os graus de adsorção, floculação e mineralização necessários (Gray, 2004).

A carga orgânica volumétrica alimentada é definida como o quociente entre o caudal mássico de substrato alimentado e o volume de biorreactor:

$$\text{Carga orgânica} = \frac{Q * S_i}{V} = \frac{S_i}{\tau} \quad (2.6)$$

Onde S_i corresponde à concentração de substrato à entrada do biorreactor.

A carga orgânica específica alimentada é definida como o quociente entre o caudal mássico de substrato alimentado e a quantidade de biomassa contida no biorreactor (MLVSS), normalmente expressa em unidades de SSV. Esta variável é também conhecida como razão F/M (razão *food-to-microorganism*):

$$\text{F/M} = \frac{Q * S_i}{V * X} = \frac{S_i}{\tau * X} \quad (2.7)$$

Onde X corresponde à concentração de microrganismos no biorreactor.

Esta razão expressa a relação entre a quantidade de substrato disponível e a concentração da biomassa no licor misto.

Um sistema convencional de lammas activadas tem uma razão F/M típica de 0,2-0,5 kg CBO₅/kgSSV.d (Lin & Lee, 2007; Metcalf & Eddy, 2003). Quando a relação F/M é elevada, os microrganismos encontram-se em fase de crescimento exponencial. Com excesso de alimento, a taxa de metabolismo é máxima e grande quantidade de CBO₅ é removida. Apesar disso, nestas condições, os microrganismos (MO) dispersam, não formando flocos. Como o alimento está em excesso, nem toda a matéria orgânica vai ser consumida, aumentando por isso a CBO₅ do efluente tratado. Uma razão F/M baixa coloca os MO num ambiente em que o alimento é escasso. A partir do momento em que se torna um factor limitante, a taxa metabólica decai rapidamente, até que os MO entrem numa fase de respiração endógena, com lise celular e nova síntese. Com uma baixa F/M a oxidação da matéria orgânica é praticamente completa, resultando num efluente tratado com reduzida concentração de matéria orgânica e com os MO a flocularem e a sedimentarem rapidamente (Gray, 2004).

Parte dos microrganismos, também designados por biomassa, produzidos são retirados do sistema, correspondendo às lammas em excesso. A purga de lammas é o principal ponto de controlo do tempo médio de residência da biomassa no sistema, conhecido como idade das lammas. Este parâmetro é definido como o quociente entre a concentração de biomassa presente no biorreactor e o somatório dos caudais mássicos

de saída de biomassa do processo. Quando a purga é feita a partir da corrente de recirculação, o tempo de retenção de sólidos (TRS) define-se como:

$$\text{TRS} = \frac{V * X}{Q_W * X_R + Q_E * X_E} \quad (2.8)$$

Onde Q_E e Q_W são os caudais efluente e de purga de lamas, respectivamente. X_R e X_E correspondem à concentração de microrganismos no efluente (saída) e na corrente de recirculação, respectivamente.

A idade das lamas é um parâmetro operacional que reflecte a taxa de crescimento específico, podendo ser uma medida da sua actividade. Um baixo TRS traduz uma elevada taxa de crescimento, característica de sistemas de alta carga, enquanto um TRS elevado indica uma taxa de crescimento baixa. Nos sistemas convencionais de média carga, a operação é feita com idades de 3 a 4 dias, o indicado para uma boa sedimentabilidade. Por sua vez, as lamas com mais de 6 dias ou menos de 3 têm geralmente uma sedimentabilidade reduzida (Gray, 2004).

Resumindo, a idade de lamas afecta a sua composição microbiana e consequentemente a sua sedimentabilidade.

2.4. Comportamento hidrodinâmico de biorreactores

As ETAR são sistemas complexos, em que processos de mistura, separação, arejamento e reacções biológicas e químicas ocorrem. Estas são basicamente um sistema multifásico, cuja eficiência depende fortemente das correntes líquidas, sólidas e gasosas, e da distribuição dos seus tempos de residência. No entanto, as propriedades da dinâmica de fluidos destes sistemas ainda não são completamente conhecidas, tornando difícil a previsão teórica de importantes parâmetros do processo, tais como velocidades de escoamento, distribuições de fase e características de mistura e de sedimentos (IAEA, 2011).

Nos sistemas de lamas activadas, os biorreactores têm um papel fundamental, uma vez que é maioritariamente nestes que ocorre a degradação dos contaminantes

presentes nas águas residuais. Assim, o presente estudo foi direccionado para este componente da ETARI.

2.4.1. Desvios à idealidade

Na maioria das situações reais, o escoamento no interior de reactores com biomassa suspensa apresenta padrões que se podem grosseiramente aproximar dos correspondentes sistemas perfeitamente agitados. Contudo, na maior parte das situações, devido ao desenho e à escala dos biorreactores, os desvios à idealidade podem ser significativos e, como tal, devem ser considerados.

Os desvios à idealidade devem-se a vários fenómenos, entre eles (Figura 2.3) (Levenspiel, 1999):

- Curto-circuito: ocorre quando elementos do fluido escoam através do biorreactor sem percorrer todo o seu interior;
- Zonas mortas: são regiões do biorreactor isoladas ou inacessíveis, onde o fluido, nelas aprisionado, não interage com as regiões activas;
- Recirculação: ocorre quando parte do fluido é recirculada para a entrada ou para o interior do biorreactor.

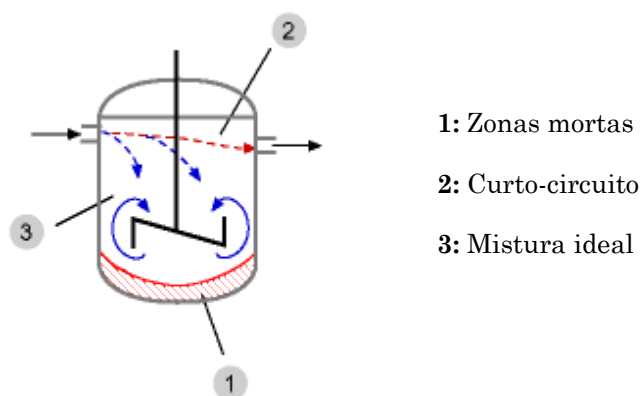


Figura 2.3: Padrões usuais de um escoamento não ideal num tanque perfeitamente agitado.

Fisicamente, o volume morto pode categorizar-se em hidráulico e biológico (Young & Young, 1988), sendo o volume morto hidráulico função do caudal e número de

compartimentos no reactor, e o biológico função da concentração de biomassa e sua actividade (Grobicki & Stuckey, 1992).

Uma vez que os desvios à idealidade têm como consequência a diminuição do seu desempenho, é importante evitar (ou pelo menos minimizar) os escoamentos não-ideais (Fonseca & Teixeira, 2007).

É assim fundamental a determinação do modelo hidrodinâmico em unidades de tratamento de efluentes para a verificação dos projectos e/ou optimização, já que este estabelece os regimes de escoamento e detecta a presença de desvios da idealidade (Meneses, Saraiva, Melo, Melo, & Silva, 2005).

Alguns destes desvios podem ser detectados a partir da observação das curvas de distribuição de tempos de residência (DTR) e da análise de parâmetros calculados a partir de dados experimentais (Soares, 1985).

Segundo Fogler (1999), o estudo do comportamento de escoamentos não-ideais em reactores, pode ser descrito por três conceitos: pela distribuição de tempos de residência num sistema, pela qualidade da mistura e pelo modelo usado para descrever o sistema.

2.4.2. Distribuição de tempos de residência e ensaios estímulo-resposta

Teoricamente, o conhecimento exaustivo e rigoroso do que acontece no interior de um biorreactor é condição fundamental para prever o seu desempenho. Sendo impraticável conhecer o escoamento com tal exactidão, o simples conhecimento do tempo médio que cada elemento passa dentro do biorreactor, DTR, é na maior parte dos casos suficiente.

A DTR de um fluido é uma função estatística que descreve a probabilidade de uma fracção de partículas do fluido permanecer no volume de controlo por determinado tempo, e o seu uso na forma normalizada permite a comparação entre sistemas a operar sob diferentes condições. Esta é determinada recorrendo a técnicas de estímulo-resposta, em que é introduzida uma perturbação no sistema, à qual se segue

a análise da sua resposta. O estímulo corresponde à injeção de um traçador no fluido, enquanto que a resposta corresponde à evolução temporal da concentração do traçador à saída do sistema. Conhece-se, portanto, a massa total de traçador adicionada e sua concentração inicial. Obtém-se, como resposta, a concentração do traçador no efluente, em função do tempo transcorrido. Obtidas as condições de escoamento permanente, o traçador pode ser injectado de várias maneiras, sendo as seguintes as mais usuais (de Castro, 2010):

- Aplicação instantânea/descontínua (pulso), que consiste em adicionar-se um pequeno volume da solução de traçador, num intervalo de tempo muito curto, na entrada da unidade, passando-se a medir a sua concentração à saída;
- Aplicação contínua (p.ex. degrau), que consiste em alimentar a unidade durante um período de tempo pelo menos 3 vezes superior ao tempo de retenção hidráulico, com o influente contendo concentração conhecida do traçador, medindo-se a sua concentração à saída, a partir do início do teste.

Usando os dados obtidos com o uso de traçadores, pode ser determinado o mapeamento total da distribuição de velocidade do fluido através da distribuição dos tempos de residência.

A selecção da substância traçadora, para estudos hidrodinâmicos de unidades de tratamento biológico ou físico-químico, requer cuidados especiais, pois fenómenos tais como adsorção pela biomassa ou ao meio de suporte (quando existentes) e reacções químicas ou bioquímicas envolvendo o traçador não podem ocorrer durante o ensaio (Meneses et al., 2005).

Em geral, o traçador ideal para biorreactores possui as seguintes propriedades (Dantas, 1998):

- Não ser biodegradável;
- Não ser adsorvido ou degradado pela biomassa;
- Não apresentar o fenómeno de cauda na curva de distribuição do tempo de residência;
- Nenhuma adsorção em bolhas de gás, tais como: CO₂, O₂, CH₄ ou N₂;
- Ter estabilidade sob condições processuais, tais como pH e reacção de oxidação-redução;
- Estabilidade com o tempo e solubilidade em água;

- Não alterar a densidade e viscosidade do fluido que usualmente atravessa o reactor.

Uma determinada substância pode ser um excelente traçador para uma determinada unidade e inadequado para outras.

2.4.3. Substâncias traçadoras

A escolha errada do traçador a ser utilizado nos ensaios hidrodinâmicos pode levar a erros de interpretação nos resultados das análises dos parâmetros dos modelos matemáticos utilizados (De Nardi, Zaiat, & Foresti, 1999).

São usualmente usadas como traçadores substâncias corantes, salinas, fluorescentes ou radioactivas.

A tabela seguinte resume alguns dos traçadores mais utilizados em sistemas de tratamento de águas residuais:

Tabela 2.2: Características de alguns dos traçadores mais usados em sistemas de tratamento de águas residuais.

Traçador	Características	Referência
Fluoresceína	Baixo nível de detecção; Aplicabilidade muito ampla, muito usado como traçador de águas salobras e industriais; Aplicável no tratamento de água/água residual; Elevada dispersão.	(Borges, Matos, Calijuri, Oliveira, & Roldão, 2009; Flury & Wai, 2003; Silva et al., 2009; Smith & Pretorius, 2002)
Rodamina WT	Baixo custo; Facilidade de detecção; Sensíveis a mudanças de pH; Reage com cloro e outros oxidantes; Decai sob exposição solar.	((AWWA), 1996; Borges et al., 2009; De Nardi et al., 1999; Dierberg & DeBusk, 2005; Flury & Wai, 2003; Lin & Lee, 2007; Silva et al., 2009)
Rodamina B	Baixo custo; Facilidade de detecção; Muito carcinogénica.	(Kasnavia, Vu, & Sabatini, 1999; Silva et al., 2009; Smart & Laidlaw, 1977)

Tabela 2.2: Características de alguns dos traçadores mais usados em sistemas de tratamento de águas residuais (continuação).

Traçador	Características	Referência
Eosina Y	Baixo custo; Facilidade de detecção; Boa solubilidade em água; Não tóxico.	(Carvalho, Salgado, Passig, & Pires, 2008; De Nardi et al., 1999; Filho, 2011; Goffi, Passig, Carvalho, Ribeiro, & Baettker, 2012; Silva et al., 2009; Toscani, 2010; Trillat, 1899)
Azul Bromofenol	Baixo custo; Facilidade de detecção.	(De Nardi et al., 1999; Filho, 2011; Jiménez, Noyola, & Capdeville, 1988a)
Dextrana Azul	Baixo custo; Facilidade de detecção; Bom ajuste a modelos uniparamétricos.	(De Nardi et al., 1999; Filho, 2011; Jiménez et al., 1988a)
Verde Bromocresol	Baixo custo; Facilidade de detecção.	(De Nardi et al., 1999; Jiménez et al., 1988a)
Cloreto de Sódio	Baixo custo; Pouco reactivo; Adapta-se melhor a águas com baixa concentração de sódio.	((AWWA), 1996; Davis, Thompson, Bentley, & Stiles, 1980; Filho, 2011)
Cloreto de Lítio	Geralmente não reactivo; Geralmente não existe em elevada concentração em águas naturais; Pequena quantidade necessária; Custo elevado; Não pode ser analisado <i>online</i> – absorção atómica.	((AWWA), 1996; Carvalho et al., 2008; Dierberg & DeBusk, 2005; Olivet, Valls, Gordillo, Freixo, & Sanchez, 2005)

Optou-se por eleger um corante artificial, Eosina Y, para traçador a usar neste trabalho, por possuir custo acessível, facilidade de análise face aos equipamentos disponíveis, óptima solubilidade em água, não interferir na vida aquática da água/água residual e não ser degradado pelos microrganismos.

A eosina Y (*Eosine Yellowish*), cuja estrutura molecular se encontra representada na Figura 2.4, tem fórmula química $C_{20}H_6Br_4NO_2O_5$ e peso molecular de 691,85 g/mol. Este composto orgânico é corado, apresentando um máximo de absorção entre 510 e 535 nm.

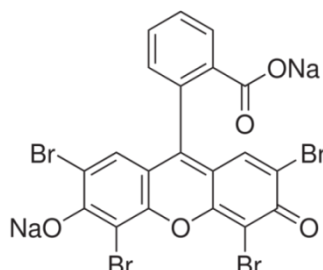


Figura 2.4: Estrutura molecular da eosina Y.

A aplicação da eosina Y, em ensaios de estímulo-resposta, tem sido reportada na literatura desde os primeiros ensaios realizados com traçadores (Trillat, 1899)

Carvalho *et al.* (2008) usaram a eosina Y como traçador nos seus estudos, por esta ser de fácil detecção, estabilidade, segurança no manuseamento e possuir elevada taxa de recuperação da massa injectada (85-90%) (Carvalho *et al.*, 2008).

Por sua vez, Toscani (2010) refere a ocorrência do fenómeno de cauda usando a eosina Y, o que pode ser interpretado como indicador de existência de zonas mortas ou adsorção da eosina Y pela biomassa (Toscani, 2010).

Também outros autores empregaram o traçador eosina Y, em ensaios de estímulo resposta, para determinação das curvas de DTR de reactores biológicos no tratamento de águas residuais como De Nardi *et al.* (1999) e Jiménez *et al.* (1988a). Estes últimos autores obtiveram uma recuperação de traçador nas amostras de efluente a variar entre 41 a 51% em ensaios com eosina Y na presença de biomassa.

Lima (2001) avaliou a hidrodinâmica de um reactor anaeróbio horizontal com leito fixo (RAHLF), operado com água de esgoto com características operacionais variáveis e com diferentes traçadores, entre eles a eosina Y. O autor constatou visualmente a adsorção desse traçador na espuma com a abertura do reactor após os ensaios. O traçador permaneceu retido na espuma após uma série de lavagens e expulsão do volume estagnado numa matriz. Apesar do fenómeno observado, o autor constatou que o traçador foi adequado para a monitorização dos desvios do escoamento e para a determinação do volume útil do reactor (Lima, 2001).

3. Prio Biocombustíveis

A Prio Biocombustíveis pertence ao grupo Martifer e está direccionada para o sector dos biocombustíveis. Esta empresa está localizada na zona portuária de Aveiro, na Gafanha da Nazaré, e o seu logotipo pode ser visualizado na figura seguinte:



Figura 3.1: Logotipo da Prio Biocombustíveis.

As instalações da empresa são constituídas por infra-estruturas relativas ao processo de produção, uma ETARI para o tratamento das águas residuais do processo produtivo, um complexo administrativo e uma ETAR doméstica para tratamento das águas residuais provenientes deste último.

3.1. Processo produtivo

No processo de produção são usados como matéria-prima essencialmente óleos vegetais crus, na sua maioria de colza, soja e palma, variando a proporção da sua mistura consoante a altura do ano. O óleo é sujeito a uma etapa de neutralização/desgomagem, que consiste no tratamento e neutralização seguidos de lavagem, com o intuito de neutralizar os ácidos gordos livres (FFA) e remover o fósforo. Desta etapa resultam água, sabões e óleo neutro, prosseguindo este último para a etapa de transesterificação (Martifer & Prio, 2008a). É então adicionado metanol com metilato de sódio que reagem com os triglicerídeos, para produzir ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) e glicerina. Numa coluna de destilação é separada a glicerina do metanol, que é recirculado para a etapa de transesterificação. A glicerina é depois neutralizada e desidratada, sendo também comercializada. A água de desidratação da glicerina é usada para a lavagem da fase dos ésteres metílicos, que é depois sujeita a um processo de secagem, originando o biodiesel final (Martifer & Prio, 2008b). Este processo encontra-se esquematizado na Figura 3.2.

A refinação de óleos vegetais crus gera grandes quantidades de água residual. O processo de neutralização, em particular, produz sais de sódio de FFA (sabões), cuja separação através do uso de ácido fosfórico, H_3PO_4 , e hidróxido de sódio, $NaOH$, em excesso, gera águas residuais altamente básicas e oleosas. As suas características dependem fortemente do tipo de óleo processado e do processo implementado. O elevado teor de CQO, óleos e gorduras, sulfatos e fosfatos resulta numa elevada carga orgânica e inorgânica para o processo de tratamento do efluente. Vários métodos de tratamento foram aplicados a efluentes de refinarias de óleos vegetais, tais como adsorção (Sabah, Çinar, & Çelik, 2007), coagulação (Azbar & Yonar, 2004; Basibuyuk & Kalat, 2004), tratamento anaeróbico (Saatci, Arslan, & Konar, 2003), osmose reversa (Sridhar, Kale, & Khan, 2002) e ultrafiltração (Mohammadi & Esmaelifar, 2005). Na literatura também se encontram exemplos de tratamento de efluentes de refinarias de óleo de palma com sistema de lamas activadas (Oswal, Sarma, Zinjarde, & Pant, 2002; Vijayaraghavan, Ahmad, & Aziz, 2007).

As características dos efluentes industriais são inerentes à composição das matérias-primas, das águas de abastecimento e do processo industrial.

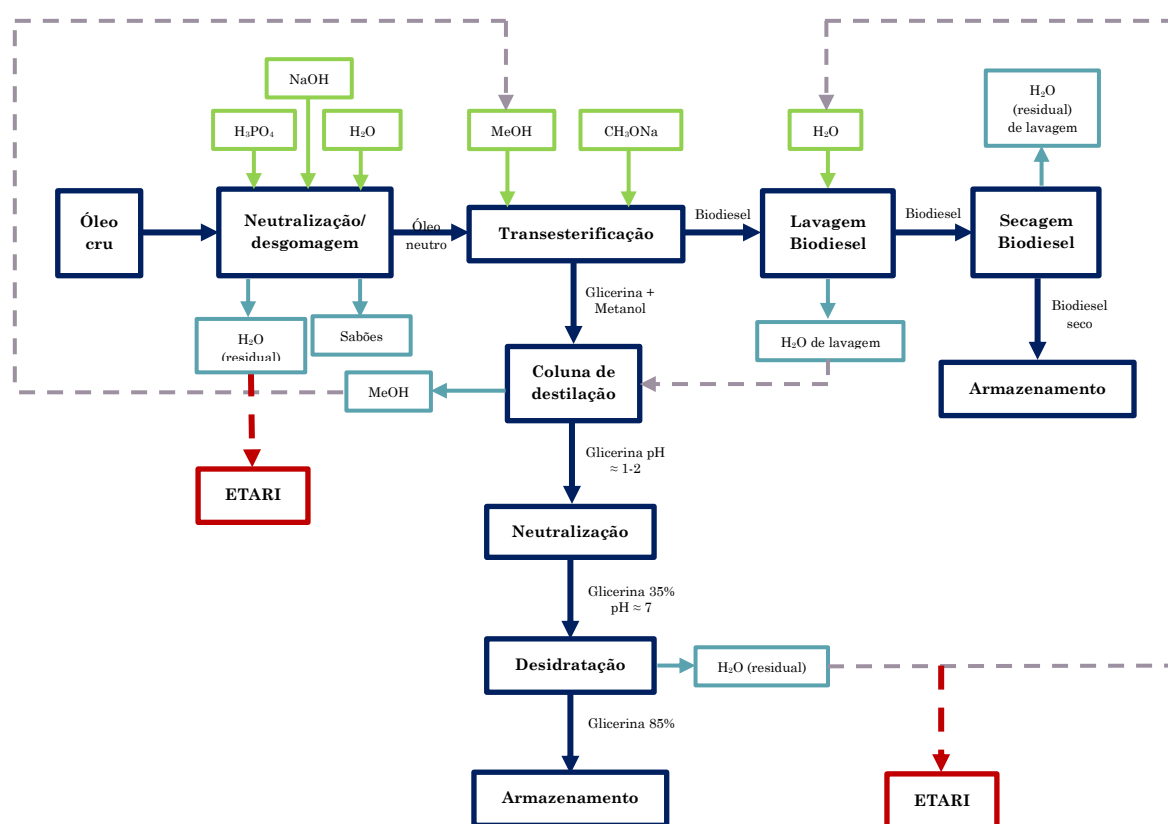


Figura 3.2: Esquema do processo de produção de biodiesel da Prio Biocombustíveis.

3.2. ETARI: Etapas de tratamento

O influente da ETARI da Prio Biocombustíveis é essencialmente composto por água residual proveniente do processo de neutralização/desgomagem dos óleos, e contém ainda a água residual originária da etapa de desidratação da glicerina, que está em excesso e que não é usada na lavagem do biodiesel, águas de limpezas de manutenção a equipamentos e águas pluviais.

Os órgãos que constituem a ETARI da Prio Biocombustíveis encontram-se associados de acordo com o seguinte esquema:

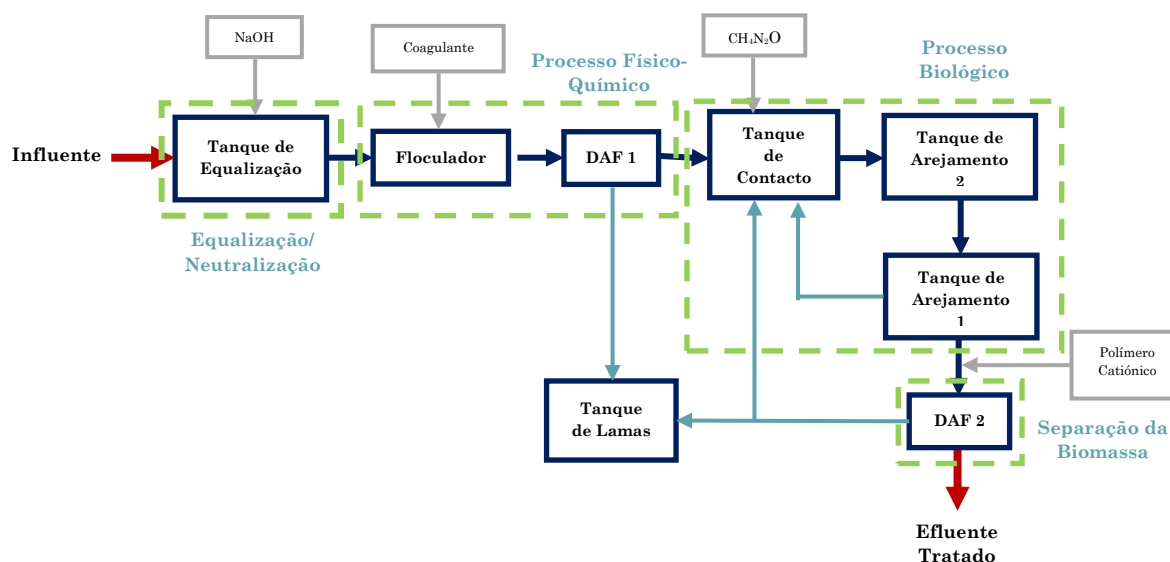


Figura 3.3: Esquema representativo da ETARI da Prio Biocombustíveis.

O funcionamento da ETARI encontra-se dividido em quatro etapas: equalização/neutralização, processo físico-químico, processo biológico e separação da biomassa.

3.2.1. Equalização/neutralização

As águas residuais do processo de produção são recebidas num tanque de equalização, por forma a estabilizar possíveis picos de carga orgânica, de pH e de caudal que possam existir.

O referido tanque é continuamente agitado, para limitar a acumulação de sedimentos no fundo e criar uma mistura homogénea. Possui ainda um medidor de pH, que envia um sinal para uma bomba doseadora de NaOH para fazer o ajuste automático desse parâmetro. Este deve ser mantido próximo de 5 para uma eficiente coagulação na etapa posterior. Pelo histórico da fábrica verifica-se que este pH apresenta normalmente valores próximos de 5, não sendo necessária a adição de NaOH.

Esta etapa do sistema de tratamento permite reduzir custos, criando um influente com caudal e composição praticamente constantes, evitando sobrecargas nos processos a jusante (Redox, 2010).

3.2.2. Processo físico-químico

A etapa de tratamento físico-químico nesta ETARI tem por objectivo a remoção da maioria dos sólidos suspensos e emulsificados e CQO insolúvel, predominantemente óleo residual. Na ETARI, o efluente proveniente do tanque de equalização é sujeito a coagulação num floculador, seguida de separação numa unidade de flotação por ar dissolvido (DAF).

3.2.2.1. Floculador

As partículas colóides presentes nas águas residuais têm tipicamente carga superficial negativa. Tendo os colóides diâmetros médios entre 0,01 a 1 μ m, as forças atractivas são muito menores que as repulsivas, derivadas da carga eléctrica (Lin & Lee, 2007). Sob estas condições estáveis, as partículas mantêm-se em suspensão. A coagulação é o processo de destabilização das forças inter-particulares, com o consequente crescimento das partículas, como resultado da sua colisão. Na ETARI da Prio Biocombustíveis o tratamento químico é feito por coagulação, sendo o coagulante utilizado um polímero semi-orgânico com elevada densidade catiónica e molecular. O floculador tem como função otimizar a mistura do coagulante com a água de forma a

ocorrer coagulação (Redox, 2010). A adição de coagulantes para formação de flocos pode aumentar até cerca de 90% a remoção de SST (Metcalf & Eddy, 2003).

Nesta etapa existem dois pontos de amostragem, um a montante e outro a jusante do ponto de adição do coagulante (vide Figura 3.4). Estes permitem verificar a eficiência da dosagem de coagulante, assim como conhecer a composição da corrente de entrada do passo seguinte, a separação física.

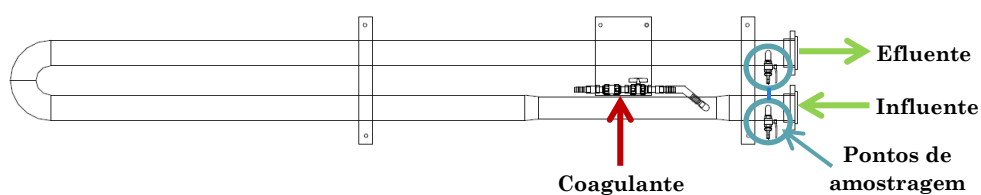


Figura 3.4: Esquema do floculador da ETARI da Prio Biocombustíveis (adaptado do manual de operações FBR (Redox, 2010)).

3.2.2.2. Unidade de flotação por ar dissolvido (DAF)

O DAF é um processo de clarificação usado para remover partículas de baixa densidade em suspensão e baseia-se na tendência natural de flutuação destas.

A água residual é bombeada do tanque de equalização para o DAF 1 com um caudal regulável, usualmente a $4\text{m}^3/\text{h}$, de acordo com o dimensionamento original (Redox, 2010).

O DAF 1 possui uma bomba de recirculação que junta efluente tratado (neste órgão) ao influente proveniente do tanque de equalização (Figura 3.5). A corrente recirculada é pressurizada (a aproximadamente 6 bar) e saturada com ar. Esta corrente é misturada com a de entrada, não pressurizada, levando à formação de pequenas bolhas de ar com 30 a 60 μm (Redox, 2010). Estas bolhas de ar facilmente se unem aos flocos, fazendo com que estes flutuem à superfície, clarificando a água abaixo da zona de flotação.

Segundo Zabel (1984), vários estudos têm sido conduzidos por forma a otimizar este processo, tendo-se concluído que um dos aspectos que influencia de forma significativa

a qualidade do efluente tratado é a quantidade de ar introduzido no sistema, e não valores individuais de pressão ou caudal da corrente de recirculação.

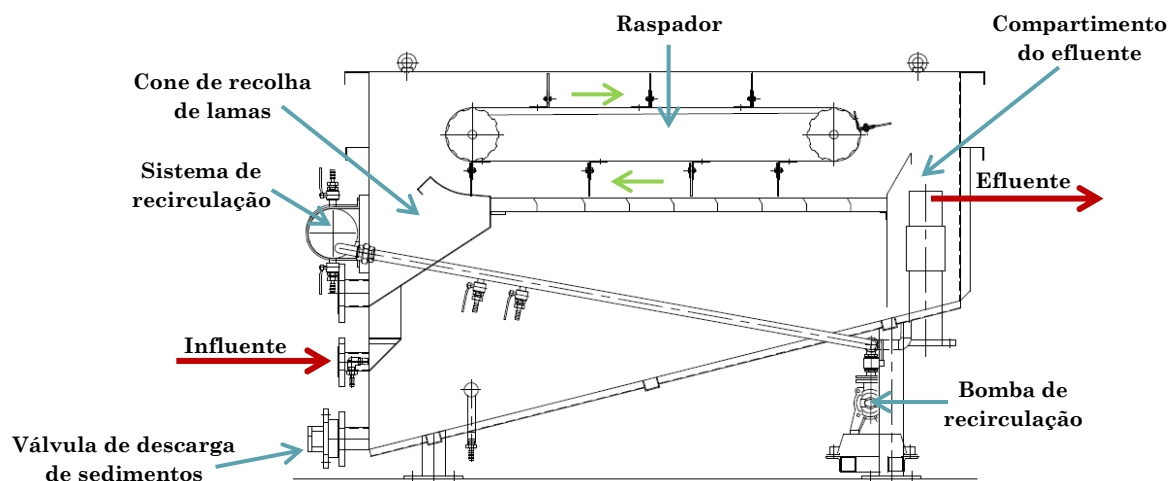


Figura 3.5: Esquema da unidade de flotação por ar dissolvido da ETARI da Prio Biocombustíveis (adaptado do manual de operações FBR (Redox, 2010)).

O efluente sai do DAF 1 através de uma tubagem que permite ajustar o nível. Os flocos que flutuam são retirados por um sistema de raspagem e recolhidos no cone de recolha de lamas. Por sua vez, as partículas mais densas sedimentam para a base da unidade de flotação e são retiradas através de uma válvula de descarga de sedimentos.

As lamas formadas neste processo denominam-se de lamas químicas e são conduzidas para o tanque de lamas.

Há um ponto de amostragem no compartimento do efluente, que permite avaliar a eficiência do DAF 1. Se a concentração de SST do efluente à saída do DAF for muito elevada, significa que esta unidade não está a funcionar correctamente, e que está a ser enviado para tratamento biológico um efluente com elevada carga poluente. Para evitar esta situação existe um sistema de alarme, baseado na turbidez do compartimento do efluente, que quando excede um valor pré-definido o efluente é redireccionado para o tanque de equalização.

A etapa do tratamento físico-químico remove mais de 80% dos sólidos suspensos e, consequentemente, a maioria do CQO insolúvel.

3.2.3. Processo biológico

A unidade de tratamento biológico tem como objectivo a remoção da matéria orgânica dissolvida. Na ETARI da Prio Biocombustíveis, o processo biológico é composto por um tanque de contacto e dois tanques de arejamento (vide Figura 3.6).

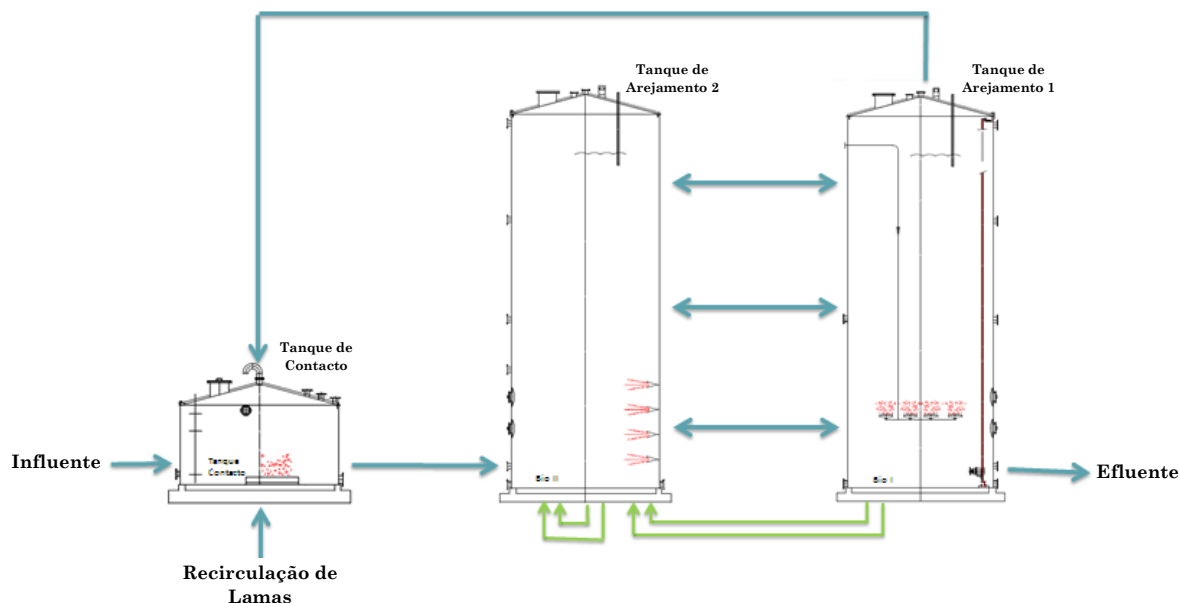


Figura 3.6: Esquema do processo biológico da ETARI da Prio Biocombustíveis.

3.2.3.1. Tanque de contacto

O tanque de contacto tem como principal função melhorar a qualidade das lamas biológicas, promovendo a homogeneização do efluente a tratar com as lamas biológicas recirculadas de etapas posteriores.

Neste tanque uma parte das lamas que saem do tanque de arejamento 1 (aproximadamente 3 m³/h) é misturada com o efluente proveniente do DAF 1 (aproximadamente 4 m³/h). A mistura é promovida por um “blower”, que injecta ar no tanque. Existe um sistema de doseamento de ureia (CH₄N₂O) associado a este tanque para assegurar que o sistema biológico não tem limitações de azoto para o crescimento

microbiológico. A ureia adicionada aumenta o pH da mistura para limites próximos da neutralidade (Redox, 2010).

3.2.3.2. Tanques de arejamento

Nos reactores biológicos (biorreactores) uma cultura microbiana (biomassa) vai oxidar a matéria orgânica biodegradável presente na água residual. O objectivo nesta etapa é degradar/oxidar, o mais completamente possível, os substratos poluentes disponíveis na corrente alimentada, convertendo-os em produtos que ou são inócuos ou são facilmente separáveis numa etapa posterior (Fonseca & Teixeira, 2007).

Do tanque de contacto, o efluente é conduzido para o tanque de arejamento 2. Este tanque possui um sistema de arejamento constituído por quatro “ecofours” ligados a bombas centrífugas. O seu funcionamento é controlado por um sensor de oxigénio (O_2) dissolvido. Duas das bombas de arejamento recebem água do tanque de arejamento 1, criando uma diferença entre os níveis dos tanques. Existe ainda uma ligação aberta entre os tanques, e a diferença nos níveis provoca uma corrente gravitacional do tanque de arejamento 2 para o tanque de arejamento 1.

O tanque de arejamento 1 possui um misturador na sua base, de modo a promover a homogeneização do efluente, e o arejamento é feito através de discos arejadores (aproximadamente 60). Este tanque possui um medidor de O_2 , que promove o arranque e paragem do sistema de arejamento, assim como um sensor de nível, que promove o arranque e paragem automática da alimentação e, conseqüentemente, do funcionamento da ETARI.

Os tanques de arejamento foram originalmente dimensionados para uma concentração de SSV entre 5 e 15 g/L, dependendo dos parâmetros do influente e da quantidade de água a ser tratada, e uma razão F/M entre 0,09 e 0,15 g/L. Ambos têm um volume útil actual de 97,5 m³ cada.

O sistema de tratamento da ETARI foi dimensionado para funcionar continuamente, em modo FBR (Biorreactor de Flotação), mas se necessário é possível transformar o modo de operação em SBR (Reactor Sequencial em Batelada) (Redox, 2010).

3.2.4. Separação da biomassa

Na separação da biomassa do efluente, proveniente do tratamento biológico, é utilizado um processo semelhante ao processo físico-químico. O efluente proveniente do tanque de arejamento 1 passa através de um floculador (secção 3.2.2.1) até a uma nova unidade de flotação (DAF 2). No floculador é adicionado um polímero catiónico (floculante), que promove a criação de flocos de biomassa mais estáveis.

O princípio de funcionamento do DAF 2 é igual ao do DAF 1, anteriormente descrito (secção 3.2.2.2), em que microbolhas aumentam a capacidade de flutuação dos flocos de biomassa, formando-se uma camada de lama à superfície da unidade, que vai sendo raspada do meio líquido para um compartimento de lamas. Após esta separação o efluente clarificado é descarregado no colector municipal, e será conduzido à ETAR Sul da SIMRIA, sendo o destino final o oceano Atlântico.

Uma parte das lamas biológicas espessadas no DAF 2 é recirculada para o tanque de contacto, sendo que as restantes são conduzidas ao tanque de lamas.

A quantidade de lamas (em excesso) a purgar é definida, diariamente, em função dos resultados dos sólidos totais dos tanques de arejamento.

3.2.5. Tanque de lamas

O tanque de lamas é o reservatório onde são armazenadas as lamas físico-químicas, provenientes do DAF 1, e as lamas biológicas, provenientes do DAF 2. Estas lamas não sofrem qualquer tipo de tratamento nesta ETARI, sendo periodicamente recolhidas, em função do nível do tanque, por um operador licenciado.

3.3. ETARI: Monitorização e controlo

A ETARI foi originalmente dimensionada para tratar um caudal de 90 m³/d em modo contínuo de operação, assumindo um caudal de pico de 10 m³/h. Os parâmetros do dimensionamento encontram-se resumidos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros do dimensionamento da ETARI da Prio Biocombustíveis (Redox & Martifer, 2009).

Parâmetro no influente	Unidades	Média	Máximo
CQO		60.000	80.000
CBO₅		30.000	40.000
Sólidos Suspensos		2.000	3.000
Óleos e Gorduras	(mg/L)	5.000	7.000
Azoto total		250	350
Fósforo		60	95
Cloretos		< 400	
pH		7,0	
Temperatura	°C	20 - 32	

Na Figura 3.7 ilustram-se as correntes que atravessam as diferentes unidades/órgãos da ETARI (identificadas com as letras A, B, C, D, E, F, G, R e W), assim como a localização dos pontos de amostragem, nos quais são feitas diversas recolhas de amostras para posterior análise.

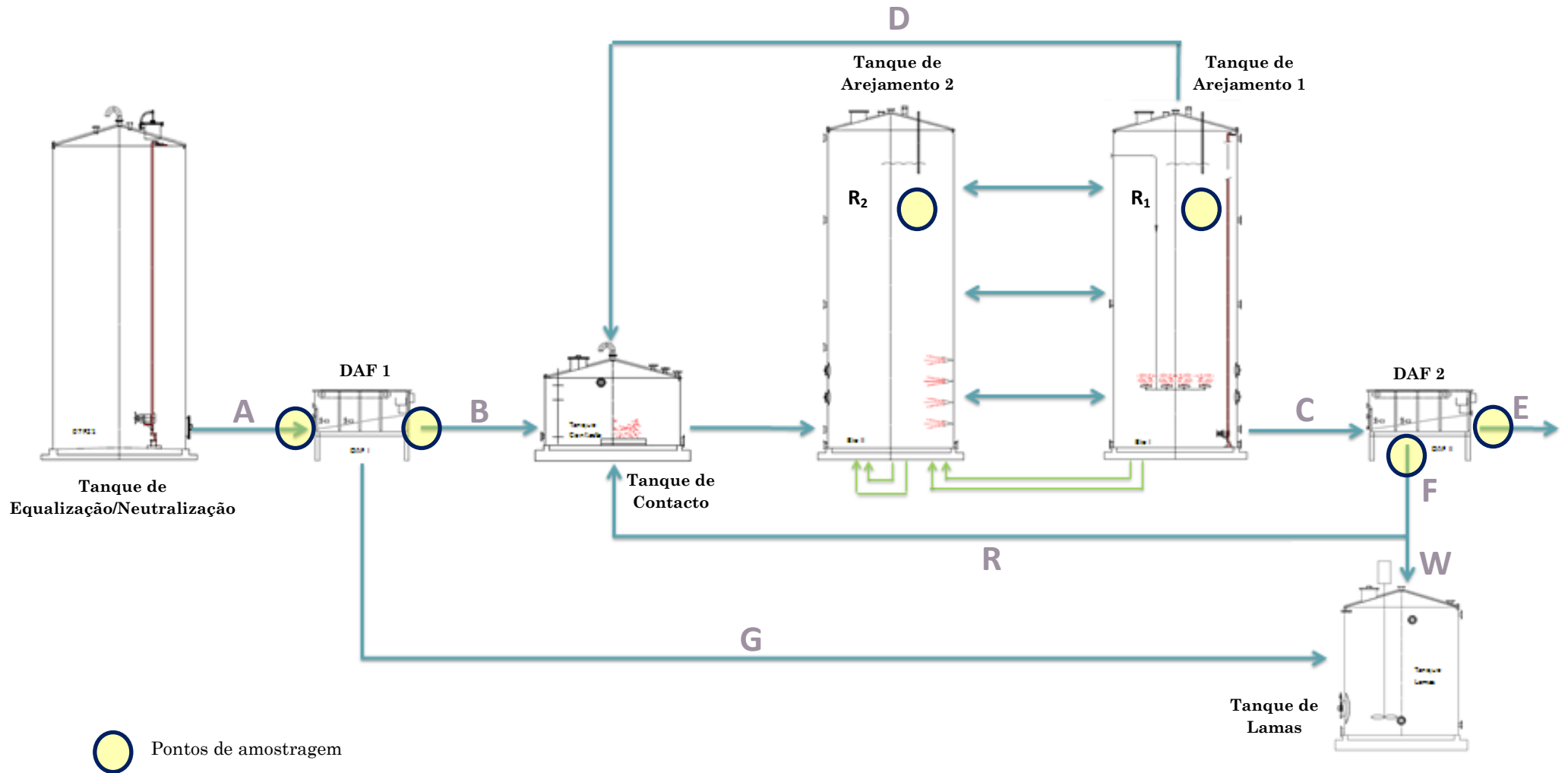


Figura 3.7: Esquema representativo das correntes e pontos de amostragem presentes na ETARI.

Existe uma lista de parâmetros de monitorização da ETARI, em diferentes pontos de amostragem (vide Figura 3.7), ao longo das várias etapas de tratamento, com a seguinte periodicidade:

Tabela 3.2: Parâmetros monitorizados na ETARI da Prio Biocombustíveis.

Parâmetro	Corrente/Unidade	Periodicidade
Análise Laboratório		
CQO	A; B; E; tanques de arejamento	Diária
Fósforo	B; E; tanque arejamento 1	Mensal
NH₄⁺	E; tanques de arejamento	Semanal
pH	A; B; E; tanques de arejamento	Diária
Sedimentabilidade	Tanques de arejamento	Semanal
ST	A; B; E; F; tanques de arejamento	Diária
Monitorização remota ou por “checklist”		
[O₂] dissolvido	Tanques de arejamento	Diária
Nível	Tanque de arejamento 1	
pH	Tanques de Equalização, Contacto e Arejamento	
P_{recirculação}	DAF 1 e 2	
Q	C; Tanque de Equalização (totalizador)	
Q_{anti-espuma}	Tanque de Contacto	
Q_{ar}	DAF 1 e 2	
Q_{ureia}	Tanque de Contacto	
T	Tanque de arejamento 1	
Turbidez	DAF 1	

Para que as águas residuais industriais sejam admitidas nos sistemas públicos de drenagem, devem respeitar parâmetros de qualidade impostos pelo respectivo município e pela legislação nacional em vigor, designadamente o Decreto-Lei n.º236/98, de 1 de Agosto. Os parâmetros de qualidade exigidos pela Câmara Municipal de Ílhavo (CMI) encontram-se resumidos na tabela seguinte:

Tabela 3.3: Valores limite de emissão exigidos pela CMI para descarga na rede colectora.

Parâmetro	Limite
pH	6-12
T	$\leq 30^{\circ}\text{C}$
CBO ₅	$\leq 1000 \text{ mg/L}$
CQO	$\leq 2000 \text{ mg/L}$
SST	$\leq 1000 \text{ mg/L}$
SDT	$\leq 7500 \text{ mg/L}$
Óleos e gorduras	$\leq 50 \text{ mg/L}$
Azoto amoniacal	$\leq 100 \text{ mg/L}$
Nitritos	$\leq 10 \text{ mg/L}$
Nitratos	$\leq 100 \text{ mg/L}$
Fósforo total	$\leq 10 \text{ mg/L}$

4. Metodologia de trabalho

O trabalho iniciou-se com uma familiarização com a ETARI, através da análise do histórico dos parâmetros monitorizados e com a execução de balanços mássicos que se apresentam na secção 4.1.

Em conversa com os responsáveis pelo funcionamento da ETARI surgiu a suspeição de eventual deficiência ao nível da homogeneização dos reactores biológicos, pelo que se equacionou efectuar um ensaio estímulo-resposta, de modo a identificar desvios à idealidade dos referidos reactores.

Após a selecção da substância traçadora, considerou-se relevante e prudente realizar dois ensaios prévios à escala laboratorial, no sentido de: (i) avaliar efeitos de inibição à actividade microbiana, por parte da substância traçadora seleccionada (vide secção 4.2) e (ii) adquirir prática na execução de um ensaio estímulo-resposta numa unidade de lamas activadas (vide secção 4.3).

Após a obtenção de resultados favoráveis nos ensaios referidos anteriormente, foi então levado a cabo o ensaio estímulo-resposta à escala industrial, conforme o procedimento apresentado na secção 4.4.

4.1. Balanços mássicos

Os balanços mássicos às unidades de tratamento físico-químico e biológico e à ETARI (processo global) encontram-se nas sub-secções seguintes.

Foi utilizada a CQO e os ST uma vez que estes são os parâmetros monitorizados diariamente pela empresa, ao invés da CBO_5 e dos SSV, por motivos práticos. Do dimensionamento original da ETARI, assume-se que $CBO_5/CQO=0.5$ (Redox, 2010).

A relação entre SSV/ST é importante ser conhecida, para que se perceba o tipo de sólidos presentes no sistema biológico. Esta razão é geralmente assumida como sendo 80% (Lin & Lee, 2007) para o tipo de efluente em questão. Num projecto realizado anteriormente nesta empresa (Azenha, 2012), foi verificada esta razão (SSV = 80% ST), pelo que se assume o mesmo valor no presente trabalho.

Os balanços apresentados nas subsecções seguintes foram realizados segundo a metodologia aplicada na empresa, em que se assumem muitas variáveis em função do modo de funcionamento da ETARI. As fórmulas apresentadas são assim específicas para a ETARI da Prio Biocombustíveis, sendo fórmulas empíricas que não devem ser aplicadas, directamente, a outros processos.

Os valores em índice referem-se às correntes representadas na Figura 3.7 (vide secção 3.3).

4.1.1. Tratamento físico-químico

O rendimento da remoção de CQO total e ST é calculado pelas Equações 4.1 e 4.2, respectivamente:

$$\eta_{\text{CQO}} (\%) = \frac{\text{CQO}_A - \text{CQO}_B}{\text{CQO}_A} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\eta_{\text{ST}} (\%) = \frac{\text{ST}_A - \text{ST}_B}{\text{ST}_A} \times 100 \quad (4.2)$$

O caudal mássico de produção de lamas no tratamento físico-químico calcula-se pela seguinte equação:

$$\text{Lamas produzidas (kg/d)} = (\text{ST}_A - \text{ST}_B)(\text{g/L}) \times Q_{\text{tratado}} (\text{m}^3/\text{d}) \quad (4.3)$$

A partir deste caudal pode determinar-se a quantidade de lamas que é necessária purgar do DAF 1:

$$\text{Lamas a retirar (m}^3/\text{d)} = \frac{\text{Lamas produzidas (kg/d)}}{\text{ST}_F (\text{g/L})} \quad (4.4)$$

Assumindo que a concentração de ST na corrente G (não monitorizada) é a mesma que a de F.

4.1.2. Tratamento biológico

O rendimento do tratamento biológico, no que respeita à remoção de CQO, pode ser calculado pela equação:

$$\eta_{\text{CQO}} (\%) = \frac{\text{CQO}_B - \text{CQO}_{R_1}}{\text{CQO}_B} \times 100 \quad (4.5)$$

A produção de lamas (P_x) totais nesta etapa é calculada pela Equação 4.6, em que Y é uma constante cinética que representa a quantidade de matéria orgânica que é convertida em biomassa (Azenha, 2012):

$$P_x (\text{kg/d}) = (\text{CQO}_B (\text{g/L}) \times Y + \text{ST}_B (\text{g/L}) - \text{ST}_E (\text{g/L})) \times Q_{\text{tratado}} (\text{m}^3/\text{d}) \quad (4.6)$$

Para este sistema assume-se $Y=0,3$ g SSV/g CQO removido.

Para manter o nível de biomassa estável nos reactores biológicos e um tempo de retenção de sólidos adequado, é necessário proceder à purga de parte destas lamas, no DAF 2, sendo o seu caudal calculado através de:

$$\text{Lamas a retirar } (\text{m}^3/\text{d}) = \frac{P_x (\text{kg/d}) + \left(\frac{(\text{ST}_{R_1} + \text{ST}_{R_2}) (\text{g/L})}{2} - 9 (\text{g/L}) \right) \times V_{\text{reactores}} (\text{m}^3)}{\text{ST}_F (\text{g/L}) + \text{ST}_E (\text{g/L}) \times Q_{\text{tratado}} (\text{m}^3)} \quad (4.7)$$

Em que 9 (g/L) corresponde à concentração de sólidos totais a manter no interior dos reactores biológicos.

Visto que o excesso de lamas é retirado da corrente de recirculação, o tempo de retenção de sólidos determina-se por:

$$\text{TRS (d)} = \frac{V_{\text{reactores}} (\text{m}^3) \times \left(\frac{(\text{ST}_{R_1} + \text{ST}_{R_2}) (\text{g/L})}{2} \right)}{Q_W (\text{m}^3/\text{d}) \times \text{ST}_F (\text{g/L}) + Q_E \times \text{ST}_E (\text{g/L})} \quad (4.8)$$

A carga orgânica aplicada à unidade de tratamento biológico é determinada por:

$$\text{Carga orgânica (kg/d)} = \text{CQO}_B \text{ (g/L)} \times \text{Q}_{\text{tratado}} \text{ (m}^3\text{/d)} \quad (4.9)$$

A Equação 4.10 permite calcular a quantidade de biomassa presente nos biorreactores:

$$\text{Massa Bacteriana (kg)} = \frac{(\text{ST}_{R_1} + \text{ST}_{R_2}) \text{ (g/L)}}{2} \times 0,8 \times \text{V}_{\text{reactores}} \text{ (m}^3\text{)} \quad (4.10)$$

Em que 0,8 é o factor de conversão de ST em SSV nos biorreactores..

A razão F/M é calculada da seguinte forma:

$$\text{F/M (d}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Q}_{\text{tratado}} \text{ (m}^3\text{/d)} \times \text{CQO}_B \text{ (g/L)}}{\text{V}_{\text{reactores}} \text{ (m}^3\text{)} \times \text{SSV}_{\text{reactores}} \text{ (g/L)}} \quad (4.11)$$

Em que:

$$\text{SSV}_{\text{reactores}} \text{ (g/L)} = \frac{(\text{ST}_{R_1} + \text{ST}_{R_2}) \text{ (g/L)}}{2} \times 0,8 \quad (4.12)$$

Os rendimentos do processo de separação de biomassa, que ocorre no DAF 2, relativos à CQO e aos ST, podem ser calculados pelas Equações 4.13 e 4.14, respectivamente:

$$\eta_{\text{CQO}} \text{ (\%)} = \frac{\text{CQO}_C - \text{CQO}_E}{\text{CQO}_C} \times 100 \quad (4.13)$$

$$\eta_{\text{ST}} \text{ (\%)} = \frac{\text{ST}_C - \text{ST}_E}{\text{ST}_C} \times 100 \quad (4.14)$$

4.1.3. Tratamento global

O rendimento global da ETARI, no que respeita à remoção de CQO e ST, pode ser calculado pelas Equações 4.15 e 4.16, respectivamente:

$$\eta_{CQO} (\%) = \frac{CQO_A - CQO_E}{CQO_A} \times 100 \quad (4.15)$$

$$\eta_{ST} (\%) = \frac{ST_A - ST_E}{ST_A} \times 100 \quad (4.16)$$

O caudal máximo diário a tratar determina-se através da Equação 4.17, impondo um valor para a razão F/M:

$$Q_{\text{máx}} (m^3/d) = \frac{F/M (d^{-1}) \frac{(ST_{R_1} + ST_{R_2}) (g/L)}{2} \times V_{\text{reactores}} (m^3)}{CQO_B (g/L)} \quad (4.17)$$

4.2. Avaliação de efeitos inibidores da Eosina Y à actividade microbiana

O trabalho experimental à escala laboratorial teve como objectivo indagar sobre a viabilidade da utilização de uma substância como traçador num reactor biológico, i.e., verificar o cumprimento dos requisitos necessários (apresentados na secção 2.4.2) a um traçador adequado a biorreactores, para que possa posteriormente ser usado num ensaio estímulo-resposta nos reactores biológicos da ETARI da Prio Biocombustíveis. Para isso, escrutinaram-se vários candidatos a traçador, tendo por base ensaios estímulo-resposta realizados em reactores biológicos, tendo-se optado pela eosina Y.

Antes da realização dos ensaios de avaliação de efeitos de inibição da actividade microbiana por parte da eosina Y, foram realizados em laboratório testes com esta substância no influente dos reactores biológicos, para determinar a concentração ideal a ser utilizada e o comprimento de onda de maior absorvância. Determinou-se o espectro de absorção UV-visível da Eosina (vide Figura 4.1) e verificou-se que a eosina Y apresenta uma absorção máxima a 517 nm.

De seguida foram preparados padrões com concentrações conhecidas de eosina Y, nomeadamente: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 mg/L. Com os valores de absorvância a 517 nm destes padrões, foi traçada uma recta de calibração, tendo-se verificado que, na gama de concentrações usada, verifica-se a lei de Beer-Lambert.

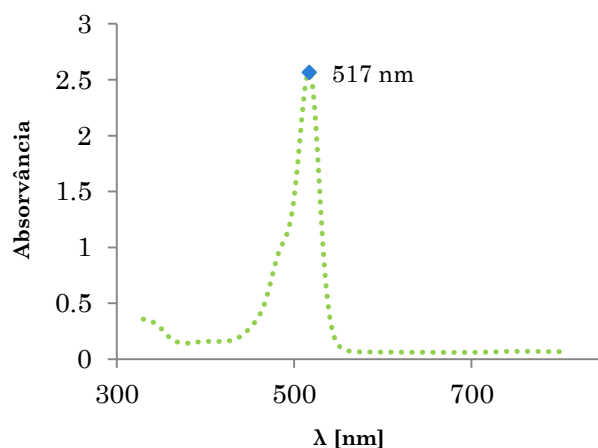


Figura 4.1: Espectro UV-vis da eosina Y.

Foi montado um sistema de 4 reactores aeróbios descontínuos, com um sistema de agitação magnético e arejados com recurso a ar comprimido. A estes reactores foi adicionada a mesma quantidade de lamas (1L, retiradas dos biorreactores da ETARI), de substrato (glucose) e de nutrientes (N, P, Fe, etc.) e tampão de pH. A única condição inicial que diferiu nestes quatro reactores foi a quantidade de eosina Y adicionada, correspondendo a concentrações finais de: 0, 5, 10 e 20 mg/L (vide Figura 4.2). O reactor sem Eosina constituiu o controlo do ensaio.



Figura 4.2: Aparato experimental do ensaio de avaliação de efeitos inibidores à actividade microbiana pela eosina Y, com os reactores 1, 2, 3 e 4 da esquerda para a direita, respectivamente.

A solução mãe de eosina Y e os respectivos padrões foram preparados usando, como solvente, o influente da ETARI filtrado. Foi pesada uma massa de 0.0150g de eosina Y, que foi diluída em 500 mL de influente. Obteve-se assim uma concentração de 30

mg/L. A partir dessa solução foram preparados padrões de eosina Y de concentrações 0.75, 1.5, 2.1, 3, 9, 15, 21, 24, 27 e 30 mg/L

Foram monitorizadas diariamente as concentrações de CQO, SST, SSV e de eosina Y em cada reactor. Foi também realizada uma análise microbiológica à biomassa no início e no fim do ensaio laboratorial. Este teve a duração de 5 dias.

4.3. Ensaio traçador num sistema de lamas activadas à escala laboratorial

Foi inicialmente realizado um ensaio traçador com biomassa para verificar a viabilidade do uso da eosina Y como traçador. Foi posteriormente realizado um novo ensaio, sem biomassa, numa tentativa de inferir a possível influência da presença da biomassa no comportamento do traçador.

4.3.1. Com biomassa

Foi montada uma unidade piloto composta por um reactor contínuo perfeitamente agitado (CSTR) e um sedimentador. Encheram-se reactor e sedimentador com biomassa proveniente dos biorreactores da ETARI. A alimentação da unidade laboratorial foi o influente da ETARI. A bomba (peristáltica) de alimentação operou a 50 rpm, o que corresponde a um caudal de aproximadamente 30 L/d. O caudal de recirculação foi ajustado por forma a se obter uma razão de recirculação, α , próxima de 1. Uma visão global da montagem laboratorial é ilustrada na Figura 4.3.

Foi usada a eosina Y como traçador. Para que a concentração no reactor fosse 10 mg/L e sendo o volume do reactor, V_{reactor} , 6.5L, foram injectadas 65mg de eosina Y, o mais rapidamente possível (estímulo tipo pulso), através da tubagem da alimentação.

A determinação da curva resposta do ensaio, $C(t)$, foi conseguida através da monitorização da concentração de traçador à saída do tanque de arejamento (ou biorreactor), com recolha de amostras, centrifugação e leitura da absorvância a 517 nm da solução sobrenadante (sem partículas).

Para quantificação da concentração de traçador, foi ainda necessário preparar uma recta de calibração com padrões de 0.75, 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 10.5, 12, 13.5 e 15 mg de eosina/L.



Figura 4.3: Unidade laboratorial de lamas activadas.

No decorrer do ensaio foi ainda medido o caudal à saída do sedimentador, com menos regularidade. Foi também realizada a análise microbiológica no fim do ensaio.

Note-se que o ensaio teve a duração de 3 dias, abrangendo a duração mínima recomendada de 5 vezes o tempo de residência hidráulico (Fogler, 1999).

Terminado o ensaio, procedeu-se ao tratamento de dados, que consistiu na normalização da curva resposta, obtendo-se a chamada curva densidade de tempos de residência, $E(t)$. Esta normalização consiste no quociente da concentração medida (curva resposta) em cada instante pela área sob a curva concentração-tempo:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (4.18)$$

Sendo a curva $E(t)$ de um CSTR ideal dada por:

$$E(t)_{\text{ideal}} = \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau} \quad (4.19)$$

Em que:

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (4.20)$$

O tempo médio de residência do reactor ($t_{\text{médio}}$) é dado por:

$$t_{\text{médio}} = \frac{V_{\text{efectivo}}}{Q} = \int_0^{\infty} t \times E(t) dt \quad (4.21)$$

Onde o volume efectivo corresponde ao volume do reactor disponível para a reacção química, e o caudal efectivo é aquele que efectivamente atravessa o reactor.

Havendo desvios de idealidade (p.ex.: zonas mortas, zonas e recirculação, etc.), o volume efectivo é inferior ao volume do reactor (determinado pelas suas dimensões geométricas).

Em qualquer ensaio de traçador deve ser feito um teste de consistência no sentido de averiguar se ele é válido, isto é, se a massa de traçador injectada sai do reactor (não ficando por isso adsorvida no seu interior, nem reagindo). Este teste consiste no balanço mássico:

$$m_0 = Q \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (4.22)$$

A análise de resultados foi feita segundo a metodologia proposta por Levenspiel (1999).

4.3.2. Sem biomassa

Na unidade laboratorial usada no ensaio apresentado na secção anterior, realizou-se o mesmo ensaio estímulo-resposta, mas sem biomassa no sistema. Assim, encheram-se reactor e sedimentador com água e a unidade foi alimentada também com água.

Ajustaram-se as bombas de alimentação para um caudal de alimentação de cerca de 30 L/d e $\alpha \approx 1$.

Foram estabelecidas as mesmas condições do ensaio com biomassa, apresentado na secção 4.3.1, em que o traçador usado foi a eosina Y, com estímulo do tipo pulso, de modo a obter uma concentração (inicial) no reactor de 10 mg/L. As concentrações dos padrões foram também as mesmas mencionadas na secção anterior, e as amostras foram recolhidas nos mesmos intervalos de tempo que no primeiro ensaio, tendo tido também a mesma duração.

As amostras foram analisadas por espectrofotometria, a 517 nm, por forma a determinar a concentração de eosina Y à saída do reactor, ao longo do tempo, i.e., a curva resposta.

4.4. Ensaio traçador à unidade de tratamento biológico da ETARI

Conforme referido na secção 3.2.3, o tratamento biológico da ETARI é composto por um tanque de contacto e dois tanques de arejamento (vide Figura 3.6), com volumes de 7.5, 97.5 e 97.5 m³, respectivamente. O caudal de alimentação ao tanque de contacto foi de 4 m³/h e o de saída do tanque de arejamento 2 de 5.8 m³/h, ambos medidos através de caudalímetros com controlo presencial e *online*. O caudal da corrente de recirculação não é monitorizado, tendo sido o seu valor (1.8 m³/h) calculado através de um balanço mássico. Assim, a razão de recirculação de lamas biológicas do DAF 2 para o tanque de contacto é de $\alpha = 0.52$. Nesta etapa do trabalho assumiu-se que esta corrente de recirculação apenas transportava biomassa e não traçador.

À semelhança dos ensaios apresentados nas secções anteriores, foi usada a eosina Y como traçador no ensaio estímulo-resposta à unidade de tratamento biológico da ETARI. Foram injectadas 1950 mg de traçador, previamente dissolvido em cerca de 10 L de água, no tanque de contacto, i.e., realizou-se um estímulo do tipo pulso.

O ponto de amostragem seleccionado foi a corrente de saída do tanque de arejamento 1, para evitar incluir mais um elemento, o DAF 2, ao sistema em estudo, já tão abrangente.

Foram recolhidas amostras com uma periodicidade de 30 min durante o horário laboral, e de 1 h fora desse horário. Durante o período laboral a recolha foi assegurada pela autora deste trabalho, e fora desse período pelos operadores da ETARI. Após a recolha, as amostras foram centrifugadas, para separação da fase particulada e recolhidos os sobrenadantes para análise espectrofotométrica. Assim, depois lida a absorvância a 517 nm, foi determinada a concentração de eosina Y no efluente à saída do sistema biológico ao longo do tempo, ou seja a curva resposta, $C(t)$.

Nota: as concentrações utilizadas para os padrões de eosina Y foram 0.24, 0.48, 0.72, 0.96, 1.2, 2.4, 3.6, 4.8, 6.0, 7.2, 8.4, 9.6 e 10.8 mg/L. Partindo destes valores foi traçada a recta de calibração (absorvância *versus* concentração), baseada na lei de Beer-Lambert.

O ensaio estímulo-resposta teve duração de 5 dias, não tendo abrangido a duração mínima recomendada de 5 vezes o tempo de residência hidráulico (Fogler, 1999), devido a insuficiência de caudal disponível para manter a ETARI a funcionar.

Note-se que, usualmente a ETARI não opera em regime diário contínuo, tendo períodos de paragem, decorrentes do processo industrial e da consequente produção de águas residuais.

Terminado o ensaio, procedeu-se ao tratamento de dados, que normalmente seguiria a metodologia descrita na secção 4.3.1. Todavia, como o ensaio não decorreu até à obtenção da concentração nula de traçador na corrente de saída do biorreactor 1, não foi possível obter a curva DTR directamente a partir da curva $C(t)$.

A partir da curva resposta do ensaio à escala industrial, procedeu-se à sua modelização com o modelo de compartimentos, i.e., através da associação de reactivos ideais, com vista à determinação do tempo médio de residência da unidade de tratamento biológico.

4.4.1. Modelização hidrodinâmica: aplicação do modelo de compartimentos

Foram testados modelos mais ou menos complexos, segundo a metodologia descrita por Levenspiel (1999). O primeiro modelo testado, e o mais simples, correspondeu a um reactor contínuo perfeitamente agitado (CSTR) único. Sucederam-se modelos mais complexos, com a associação de mais CSTR e a existência de mais correntes de recirculação (entre reactores) e zonas de segregação.

5. Resultados e discussão

5.1. Auditoria à ETARI

Numa fase inicial de familiarização com a ETARI, analisou-se o histórico de parâmetros monitorizados pela empresa nas diferentes etapas de tratamento.

Os valores médios reportados ao longo desta secção referem-se ao ano de 2012.

5.1.1. Influyente

A ETARI da Prio Biocombustíveis foi dimensionada para receber inicialmente um caudal diário na ordem dos 90 m³/d, com uma CQO a variar entre 60 000 e 80 000 mg/L (Tabela 3.1). Na Figura 5.1 observa-se que o caudal influente da ETARI é bastante inconstante, assim como a sua carga orgânica. As variações da carga orgânica devem-se a paragens da unidade processual, em que ocorre a limpeza de equipamentos. Essas águas de limpeza são fortemente contaminadas com glicerina, contribuindo assim para uma elevada carga orgânica. O pH do influente é ácido e é relativamente constante.

Ao comparar os valores da Tabela 5.1 com os valores do dimensionamento original (Tabela 3.1), verifica-se que a ETARI encontra-se sobredimensionada. O caudal efectivamente tratado é, em média, 44% do previsto e a carga orgânica afluyente, apenas no mês de Março foi superior à prevista no dimensionamento, sendo na maioria dos meses pouco superior a 50% do previsto (vide Tabela B.1, do Anexo B).

Tabela 5.1: Características do influente da ETARI da Prio Biocombustíveis, no ano 2012.

	Volume (m ³)	Caudal (m ³ /d)	CQO (mg/L)	ST (g/L)	pH
Média	996	40	47286	21	5.5

Como se pode verificar pela análise da Figura 5.1, não existe uma relação lógica na variação relativa entre o CQO de entrada e o caudal tratado.

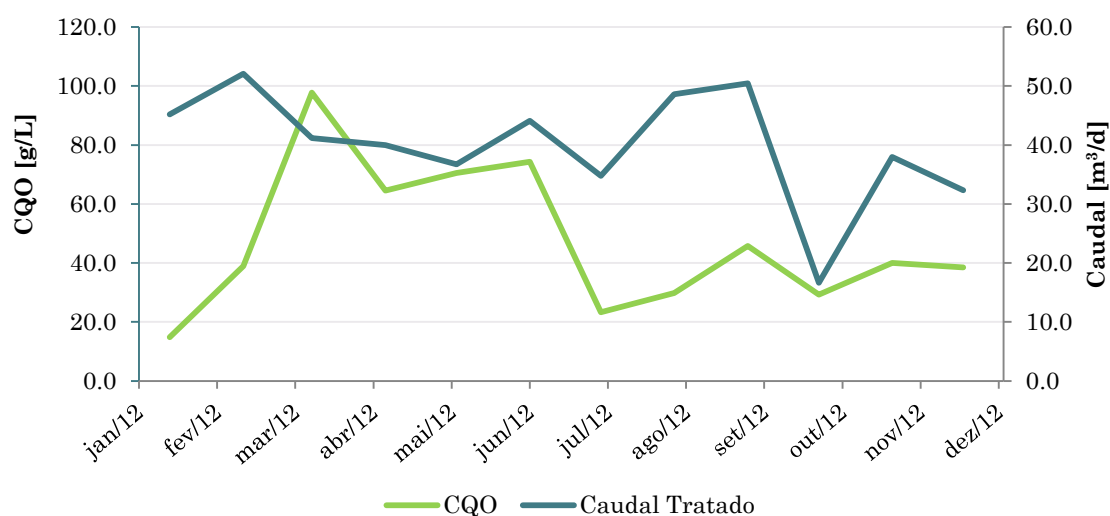


Figura 5.1: Evolução temporal (ano 2012) da CQO e do caudal influente.

Os ST não são habitualmente monitorizados. Existem apenas valores dos meses de Fevereiro, Março e Abril, monitorizados no âmbito de um projecto realizado anteriormente por Azenha (2012) (Tabela B.3, do Anexo B). Ao longo desse período, a concentração de sólidos totais no influente foi constante. Não tendo havido alterações no processo produtivo, é normal que a quantidade de sólidos não se mantenha constante.

5.1.2. Tratamento físico-químico

De acordo com o referido na secção 3.2.2., o tratamento físico-químico tem por objectivo a remoção da maioria dos sólidos suspensos e emulsificados e da CQO insolúvel.

5.1.2.1. Carência química de oxigénio

Pela análise dos dados resumidos na Tabela B.2, do Anexo B, verifica-se a existência de alguma relação entre a CQO de entrada e a eficiência de remoção, uma vez que, independentemente da CQO do influente, a de saída do tratamento físico-químico é

geralmente constante (Figura 5.2). A eficiência de remoção da CQO nesta etapa de tratamento é em média 76%.

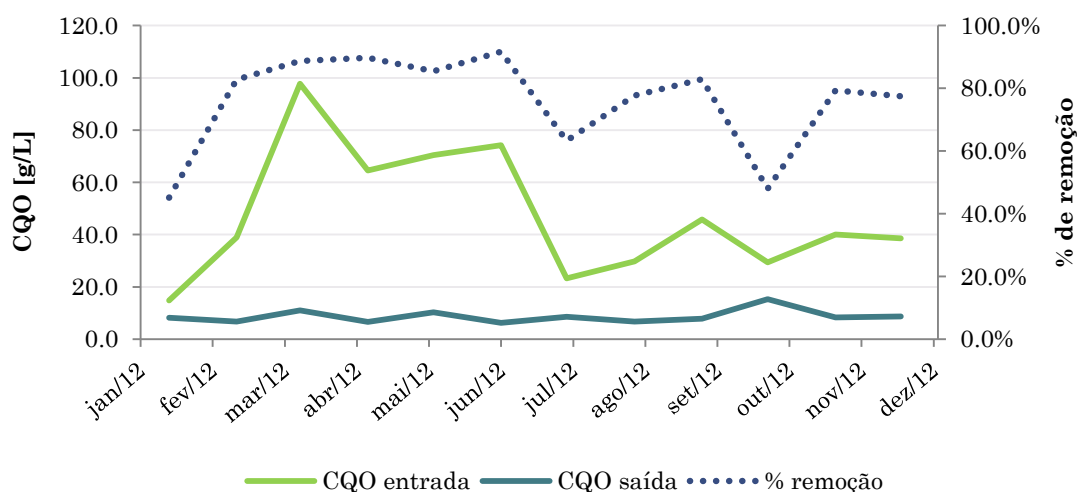


Figura 5.2: Evolução temporal (ano 2012) da CQO à entrada e à saída do tratamento físico-químico.

5.1.2.2. Sólidos totais

A evolução temporal da concentração de ST na unidade de tratamento físico-químico pode ser visualizada na Tabela B.3, do Anexo B. Observa-se uma eficiência de remoção de ST na ordem dos 91%, com uma concentração média de entrada de 21.34 g/L e de saída de 2.44 g/L.

5.1.2.3. Produção de lamas

Tendo em conta os valores da Tabela B.3 do Anexo B e a Equação 4.3, a produção média de lamas no DAF 1, quando a ETARI funciona em descontínuo, é de:

$$\text{Lamas produzidas} = (21.34 - 2.44)(\text{g/L}) \times 40 (\text{m}^3 / \text{d}) = 756 \text{ kg/d}$$

Com este valor, calculou-se o caudal diário de lamas a retirar do DAF 1 (Equação 4.7), assumindo que a concentração de sólidos é a mesma da corrente de saída do DAF 2 (em média 30 g/L):

$$\text{Lamas a retirar} = \frac{756 \text{ (kg / d)}}{30 \text{ (g / L)}} = 25.2 \text{ m}^3 / \text{d}$$

5.1.3. Tratamento biológico

De acordo com o exposto na secção 3.2.3, o tratamento biológico tem como objectivo a remoção da matéria orgânica (biodegradável) dissolvida.

A análise feita aos dados monitorizados da ETARI, nesta secção, inclui os três tanques (contacto e dois de arejamento) e o DAF 2.

5.1.3.1. Carência química de oxigénio

A água residual chega ao sistema de tratamento biológico com uma CQO de cerca 8700 mg/L (vide Tabela B.2, do Anexo B), e abandona este mesmo sistema com uma CQO média de 600 mg/L, tendo assim uma eficiência de remoção de 93%, como se pode observar na Figura 5.3.

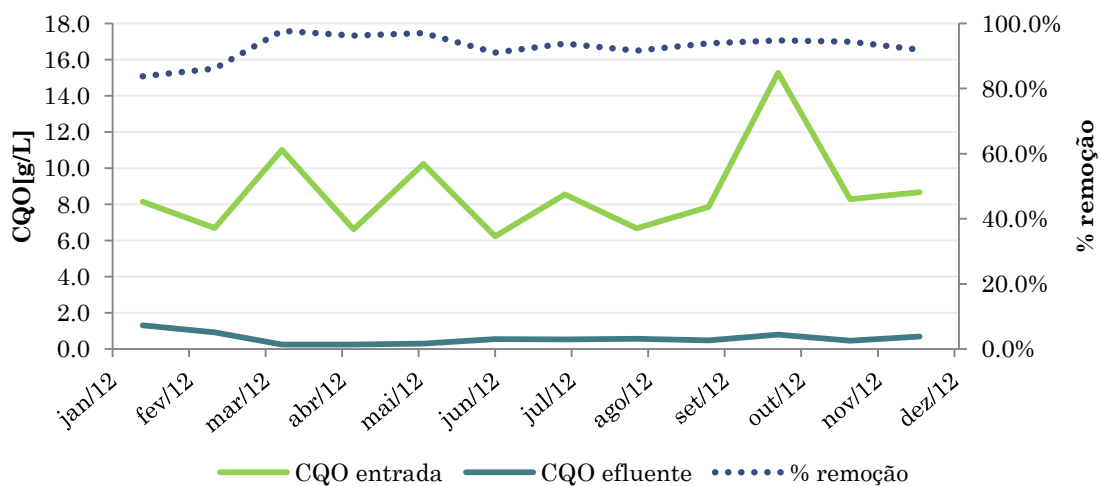


Figura 5.3: Evolução temporal (ano 2012) da CQO à entrada do tanque de contacto e saída do DAF 2.

Na figura anterior verifica-se uma eficiência de remoção relativamente constante no tempo, mesmo com flutuações significativas na carga orgânica na alimentação.

5.1.3.2. Sólidos totais

O efluente chega ao tanque de contacto com uma concentração média de ST de 2,44 g/L, sofrendo em média, durante o tratamento biológico, um decréscimo de 27%. O efluente tratado possui uma concentração média de 1,74 g ST/L (tabela B.2, anexo B). Na Figura 5.4 pode ser observada a relação entre os ST à entrada e saída, assim como a eficiência de remoção.

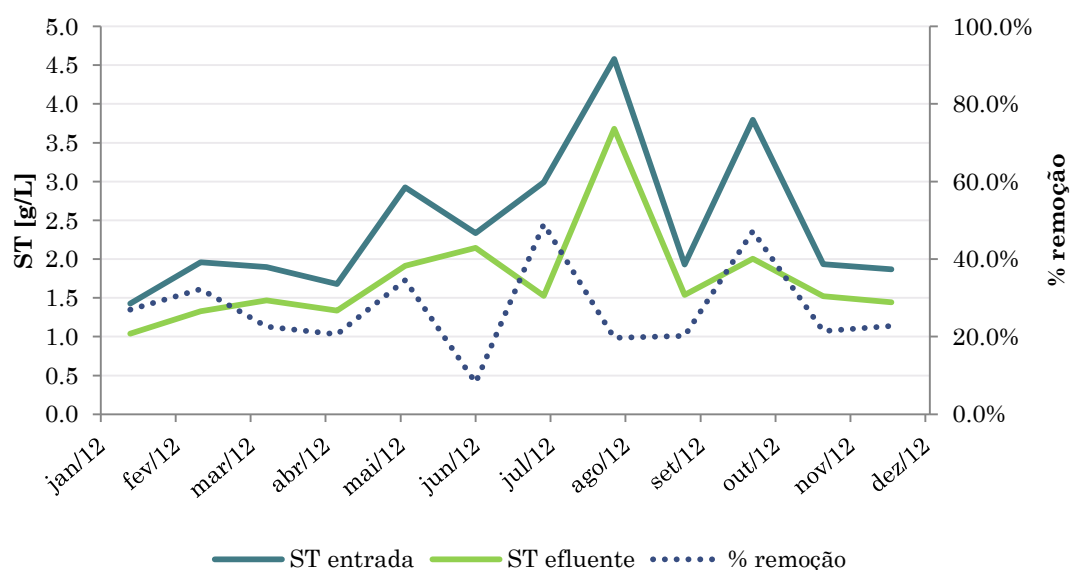


Figura 5.4: Evolução temporal (ano 2012) dos ST à entrada e saída do tratamento biológico.

É natural que a percentagem de remoção de sólidos na etapa de tratamento biológico seja reduzida, uma vez que, à entrada do tanque de contacto a concentração de sólidos no efluente é já muito baixa (no DAF 1 são removidos cerca de 90% dos ST, vide secção 5.1.2.2). É espectável que os ST diminuam ligeiramente, correspondendo essa diminuição ao material que foi oxidado a gases.

5.1.3.3. Tempo de retenção hidráulico

O tempo de retenção hidráulico calcula-se pela Equação 2.5, quando a ETARI está a funcionar em contínuo. Assim, aplicando essa fórmula ao sistema de tratamento

biológico, assumindo Q como o caudal de alimentação (secção 3.2.3.1) e V como o volume dos reactores (secção 3.2.3.2):

$$\tau = \frac{(7.5 + 97.5 \times 2)(\text{m}^3)}{4(\text{m}^3/\text{h})} = 50.63 \text{ h} \approx 2.11 \text{ d}$$

5.1.3.4. Tempo de retenção de sólidos

O tempo de retenção de lamas é calculado pela Equação 4.8. Como na ETARI não existe um medidor do caudal da purga de lamas, este parâmetro pode ser calculado a partir da seguinte relação:

$$Q_{\text{lamas purgadas}} (\text{m}^3/\text{d}) = \text{tempo de funcionamento bomba de lamas (h/d)} \times \text{caudal da bomba de lamas (m}^3/\text{h)} \quad (5.1)$$

O caudal da bomba de lamas é de $2.9 \text{ m}^3/\text{h}$ e ela funciona em média 0.97 h/d . Assim, segundo a Equação 5.1:

$$Q_{\text{lamas purgadas}} = 0.97 \times 2.9 = 2.81 \text{ m}^3/\text{d}$$

Também o caudal de efluente é desconhecido, pelo que se assume:

$$Q_E = Q_{\text{tratado}}$$

Assim, tendo em conta os valores de ST presentes na tabela B.3 do Anexo B, o TRS médio do sistema é de:

$$\text{TRS} = \frac{(7.5 + 97.5 \times 2) \times \frac{9.21 + 9.32}{2}}{(2.81 \times 31.74) + (1.74 \times 40)} = 11.82 \text{ d}$$

Aplicando a Equação 4.8 à etapa de tratamento biológico, verifica-se que os valores de TRS variam muito e, apesar da sua média rondar os 19.6 dias (Tabela B.4, do Anexo B), ocorrem muitas situações de valores acima dos 30 dias, o que é indicador de lamas velhas (vide Figura 5.5). Segundo um estudo realizado anteriormente a este sistema,

as análises microbiológicas contradizem esta hipótese, não estando presentes os microrganismos nem a estrutura dos flocos habitualmente detectados em situações de lamas velhas (Azenha, 2012).

Aquando do cálculo do TRS, a diferença entre os valores médios referidos deve-se ao facto de até Abril de 2012 se assumir que o volume dos reactores era de 110m³ cada, sendo agora de 97.5 m³, e, havendo dias em que não havia purga de lamas, o TRS diário tem tendência a ser mais elevado, pelo que a sua média também será superior.

Estas variações devem-se certamente à ineficiência do sistema de purga, que não funciona correctamente, tornando difícil controlar com rigor a quantidade de lamas efectivamente retirada. Não sendo possível purgar uma quantidade de lamas pré-determinada, cria-se destabilização no sistema, com lamas a serem retiradas quer em demasia quer em defeito, provocando uma perda de biomassa ou o envelhecimento das lamas, respectivamente.

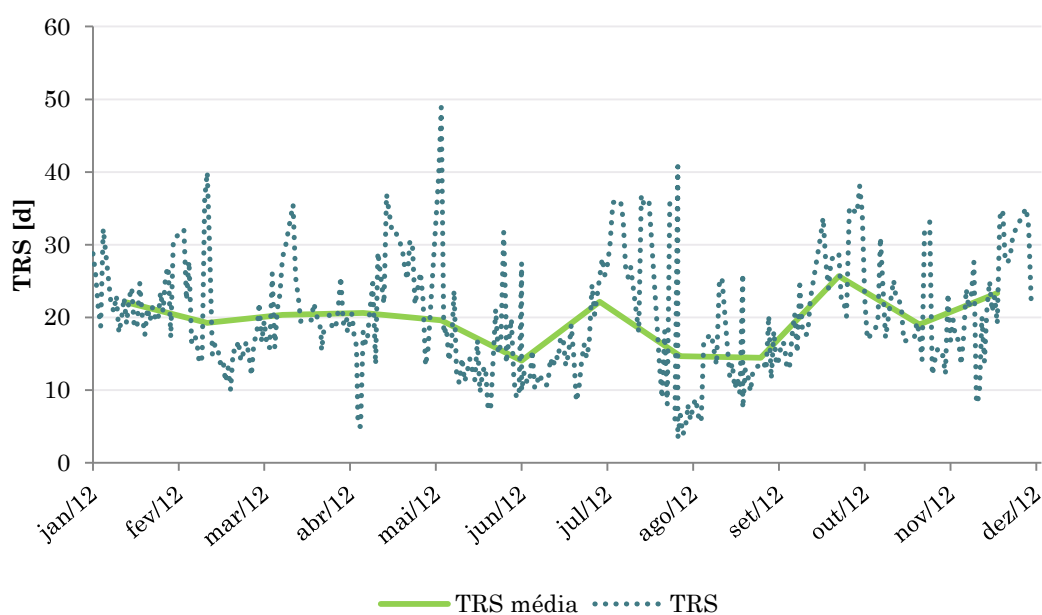


Figura 5.5: Evolução temporal (ano 2012) do tempo de retenção de sólidos.

5.1.3.5. Razão F/M

Como referido na secção 4.1.2., a razão F/M é dada pela Equação 4.11. Tendo em conta os valores dispostos nas Tabelas B.2 e B.3 do Anexo B, e assumindo que a ETARI

funciona cerca de 10h por dia, em regime descontínuo, a razão F/M assume um valor médio (no ano 2012) de:

$$F / M = \frac{40 \times 8.682}{(7.5 + 97.5 \times 2) \times \left(\frac{9.21 + 9.32}{2} \times 0.8 \right)} = 0.23 \text{ d}^{-1}$$

Um sistema convencional de lamas activadas tem uma razão F/M típica de 0.2-0.5 kg CBO₅/(kg SSV.d) (Lin & Lee, 2007; Metcalf & Eddy, 2003), o que seria, neste caso, equivalente a 0.4-1.0 kg CQO/(kg SSV.d). Para uma indústria de produtos químicos a razão F/M típica é de 0.12 kg CBO₅/(kg SSV.d) (Fonseca & Teixeira, 2007), o que no caso da ETARI da Prio seria 0.24 kg CBO₅/(kg SSV.d), o que é coerente com a razão F/M média obtida.

No entanto, os valores diários oscilam muito, estando muitas vezes abaixo dos 0.1 d⁻¹ (vide Figura 5.6). Valores muito baixos de F/M são indicadores da existência de condições limitantes de substrato, que causam uma rápida diminuição da taxa metabólica, levando a uma etapa de respiração endógena e consequente morte celular.

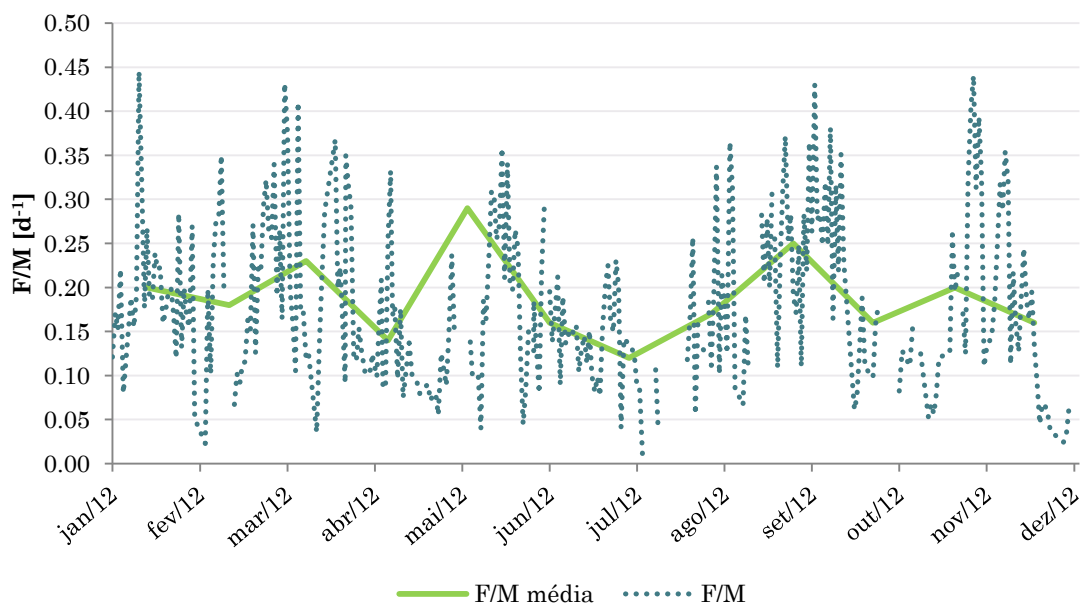


Figura 5.6: Evolução temporal (ano 2012) da razão F/M do tratamento biológico da ETARI.

5.1.3.6. Nutrientes

A razão C(CBO₅):N:P para um bom funcionamento do sistema deveria ser 100:5:1, sendo que razões superiores reduzem a taxa de remoção de CBO e promovem o crescimento de bactérias filamentosas (Eckenfelder & Grau, 1992).

Uma vez que apenas se dispõe dos valores de CQO, assume-se a relação CBO₅/CQO=0,5. Assim:

$$C(CQO):N:P = 200:5:1$$

Pelos dados da Tabela B.3 do Anexo B, o sistema biológico tem um excesso de fósforo, devido essencialmente ao uso de ácido fosfórico na etapa de neutralização dos óleos vegetais, sendo a relação CQO:N:P em média 770.6:0.1:11.9.

Por sua vez, o azoto é limitante, pelo que é necessário adicionar ureia. Assim, a quantidade de azoto a adicionar é calculada da seguinte forma:

$$\text{Azoto necessário (kg / d)} = \frac{\text{Carga orgânica (kg / d)} \times 5}{200} - \text{NH}_4^+ \text{ (g / L)} \times Q_{\text{tratado}} \text{ (m}^3 \text{ / d)} \quad (5.2)$$

Para o sistema em análise é, em média:

$$\text{Azoto necessário} = \frac{(8,628 \times 40) \times 5}{200} - \frac{2,91}{1000} \times 40 = 8,51 \text{ kg / d}$$

Sabendo que a solução de ureia utilizada é composta por 8,4% (m/m) de azoto, a quantidade de ureia a adicionar será:

$$\text{Ureia (kg)} = \frac{\text{Azoto necessário (kg)}}{0,084} \quad (5.3)$$

É em média necessário adicionar:

$$\text{Ureia} = \frac{8,51}{0,084} = 101,31 \text{ kg / d}$$

Estando em solução e sendo $\rho_{\text{sol.ureia}}=1,05 \text{ kg/L}$:

$$V_{\text{ureia}} = \frac{101,31}{1,05} = 94,49 \text{ L}$$

Como a bomba de ureia tem um caudal de 56 L/h, a bomba deverá funcionar, em média, 1,72 horas por dia.

5.1.4. Separação da biomassa

No DAF 2 existem 3 correntes: C, E e F (vide secção 3.3.2), afluente, efluente e purga/recirculação, respectivamente. As características médias destas correntes encontram-se resumidas na tabela seguinte:

Tabela 5.2: Caracterização das correntes de entrada e saída do DAF 2.

Corrente	CQO (mg/L)	ST (g/L)
C	886	9,21
E	594	1,74
F	594	31,74

A CQO da corrente de recirculação que sai do DAF 2 não foi monitorizada. Assim sendo, assume-se que o seu valor é igual à CQO do efluente.

Aplicando as equações 4.14 e 4.15 (secção 4.1.2), a eficiência média de remoção de CQO e de ST no DAF 2 é de 35% e 81%, respectivamente.

Os órgãos de separação física, como é o caso do DAF 2, não são dimensionados para remoção de CQO, mas sim de sólidos suspensos. Todavia, se a carga orgânica do seu influente não for diminuta, é natural que ocorra a remoção de matéria orgânica, como se verifica nos valores acabados e analisar.

5.1.5. Avaliação do cumprimento dos VLE

Analisando o processo completo de tratamento, verifica-se uma eficiência média de remoção de CQO na ordem dos 98% e de remoção de ST de 78% (Tabelas B.2 e B.3, respectivamente, do Anexo B).

Pela análise da Tabela 3.3 verifica-se que os valores médios dos parâmetros do efluente final da ETARI da Prio Biocombustíveis (Tabela 5.3 e Tabela B.5, do Anexo

B) cumprem os valores limite de emissão (VLE) impostos pela Câmara Municipal de Ílhavo.

Tabela 5.3: Parâmetros do efluente tratado da ETARI (2012) e respectivos VLE.

2012	CQO (mg/L)	ST (g/L)	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)
VLE	≤ 2000	≤ 8,5	6-12	≤ 100
Média	886	1,71	7,3	6,02

5.1.6. Produção versus paragem

Foi feita a análise comparativa de ST e CQO (Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente), em períodos de produção e paragem, nos diferentes pontos de amostragem, vide secção 3.3.2. O caudal médio do influente à ETARI, em períodos de produção, é de cerca de 50 m³/d, enquanto que nas paragens é de aproximadamente 25 m³/d. Relativamente aos sólidos totais não se verifica qualquer diferença entre o período de produção e o de paragem.

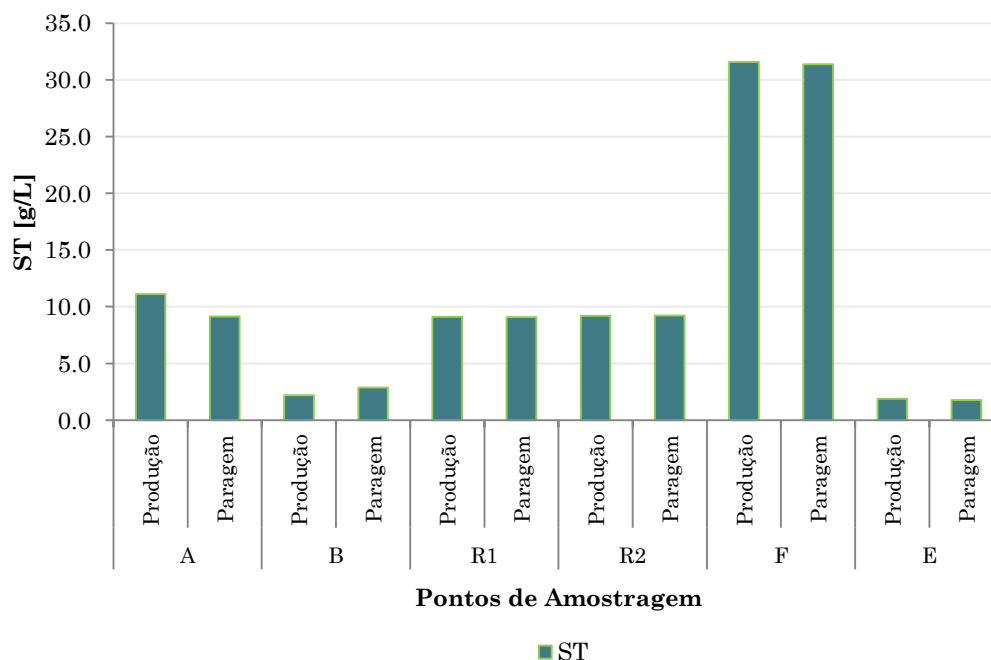


Figura 5.7: Comparação dos valores médios de ST em períodos de produção e paragem do processo de produção.

No entanto, em relação à CQO, esta é superior no influente da ETARI nos períodos de paragem, essencialmente devido à elevada concentração de glicerina nas águas de

lavagem e manutenção dos equipamentos. Sendo a glicerina solúvel em água, a sua remoção não ocorre no DAF 1, que remove essencialmente CQO insolúvel (vide secção 3.2.2), justificando a CQO superior à saída do DAF 1 (corrente B) em períodos de paragem.

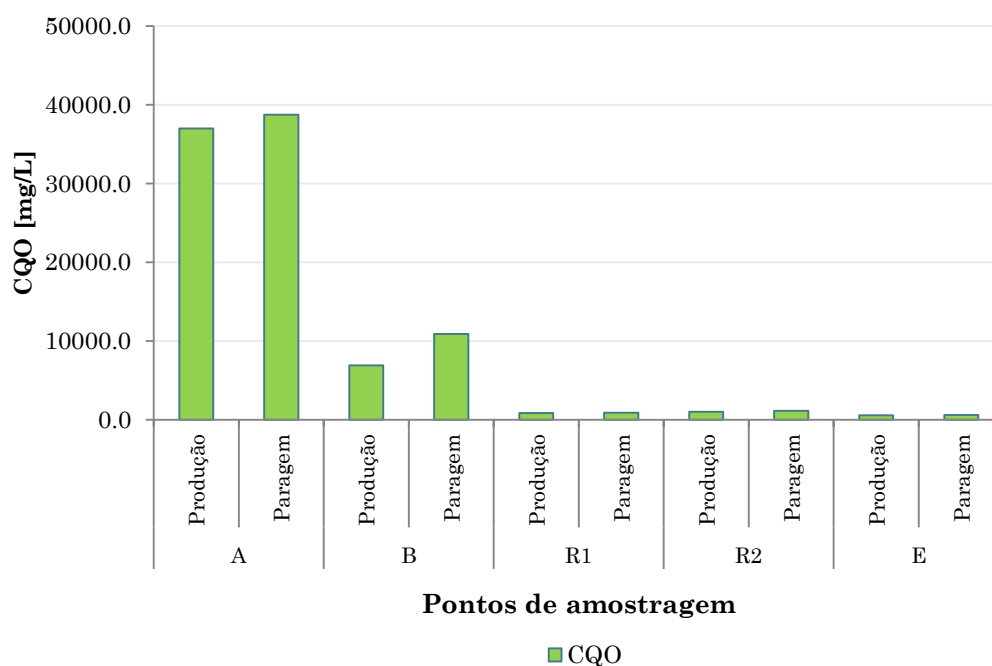


Figura 5.8: Comparação dos valores médios da CQO em períodos de produção e paragem do processo de produção.

5.2. Avaliação dos efeitos inibidores da eosina Y à actividade microbiana

Foram recolhidas amostras diárias dos quatro reactores descontínuos, apresentados na secção 4.2 e determinada a concentração de sólidos suspensos totais e voláteis, CQO solúvel e concentração de eosina Y.

5.2.1. Sólidos suspensos

Verificou-se um aumento gradual dos SST e SSV (Figura C.1 e C.2, respectivamente, do Anexo C), o que é um bom indicador, significando que houve crescimento da

biomassa. A evolução temporal dos SSV, em qualquer um dos reactores com eosina, não foi muito diferente do observado no reactor de controlo.

5.2.2. Carência química de oxigénio

Na Figura C.3 do Anexo C pode observar-se a evolução temporal da CQO nos quatro reactores descontínuos. Observa-se uma diminuição da CQO nos três reactores, aos quais foi adicionado substrato (glucose). Ao final do terceiro dia regista-se o esgotamento do substrato. O aumento da CQO no quarto dia deve-se a algum erro experimental.

Por motivos técnicos (o sinal do espectrofotómetro não estabilizava) não foi possível efectuar a leitura das absorvâncias das amostras correspondentes ao último dia de ensaio.

5.2.3. Eosina Y

As concentrações de eosina mantiveram-se constantes ao longo do tempo de duração do ensaio (Figura 5.9), o que leva a crer que não há degradação desta pela biomassa.

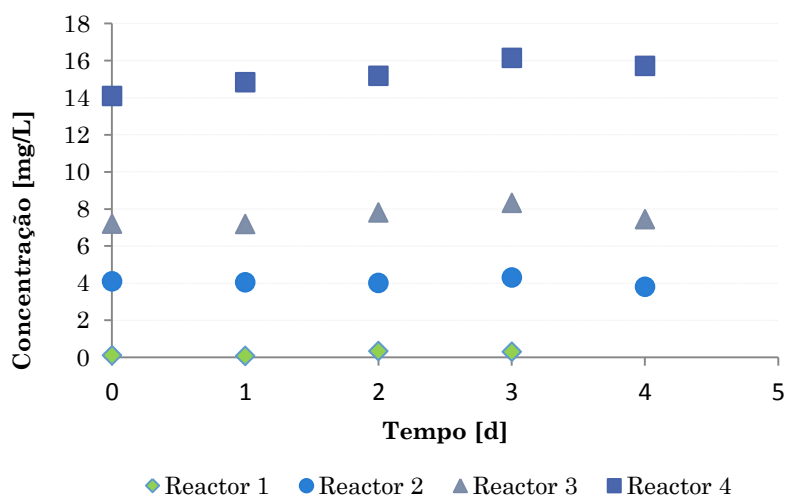


Figura 5.9: Evolução da concentração de eosina Y nos diferentes reactores ao longo do tempo.

No entanto, verificou-se uma diferença entre a concentração de eosina Y registada em cada reactor e a expectável, i.e., a concentração média registada em cada reactor é inferior à calculada com base na massa inicialmente introduzida (Tabela 5.4). Daqui se conclui que possivelmente ocorre adsorção da eosina Y pela biomassa, verificando-se uma percentagem de adsorção muito semelhante nos três reactores, cerca de 30%.

Tabela 5.4: Variação das concentrações médias iniciais e finais de eosina Y ao longo do ensaio.

Desvio à $C_{inicial}$				
$[Eosina]_{inicial}$ (mg/L)		5	10	20
Dia	0	28%	34%	33%
	1	29%	34%	29%
	2	32%	28%	27%
	3	26%	28%	22%
	4	24%	26%	22%
% adsorvida		28%	29%	27%

Independentemente da concentração de eosina Y usada, à temperatura ambiente, a percentagem adsorvida foi sensivelmente a mesma. Este dado leva a crer que se operou, em qualquer um dos reactores, no limite de adsorção da Eosina por parte da biomassa.

5.2.4. Análise microbiológica

A análise microbiológica foi realizada no início e fim do ensaio, por um técnico da Prio Biocombustíveis. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela A.4, do Anexo A.

Os resultados obtidos foram considerados regulares, para as condições do ensaio, i.e., não houve alterações ao nível celular provocados pela presença de eosina Y

5.3. Ensaio traçador numa unidade laboratorial de lamas activadas

5.3.1. Com biomassa

A curva resposta, $C(t)$, resultante do ensaio estímulo-resposta numa unidade laboratorial de lamas activadas é ilustrada na Figura 5.10. No período da noite não foi possível amostrar, e com isso perderam-se pontos essenciais para a caracterização do sistema.

Uma das funcionalidades do *software* TableCurve 2D v5.01, é o ajuste de funções a dados discretos. Assim, utilizou-se o referido *software* para ajustar vários tipos de equações aos dados que constituem a curva resposta. Esta foi a medida adoptada para ultrapassar a falta de pontos experimentais num determinado intervalo de tempo em que decorreu o ensaio. O melhor ajuste, com um $r^2=0,992$, foi conseguido com a seguinte equação:

$$y^{-1} = 0.12 + (4.38 * 10^{-6})x \quad (5.4)$$

Onde y é a concentração (mg/L) e x o tempo (h).

O ajuste conseguido com esta função pode ser visualizado na figura seguinte:

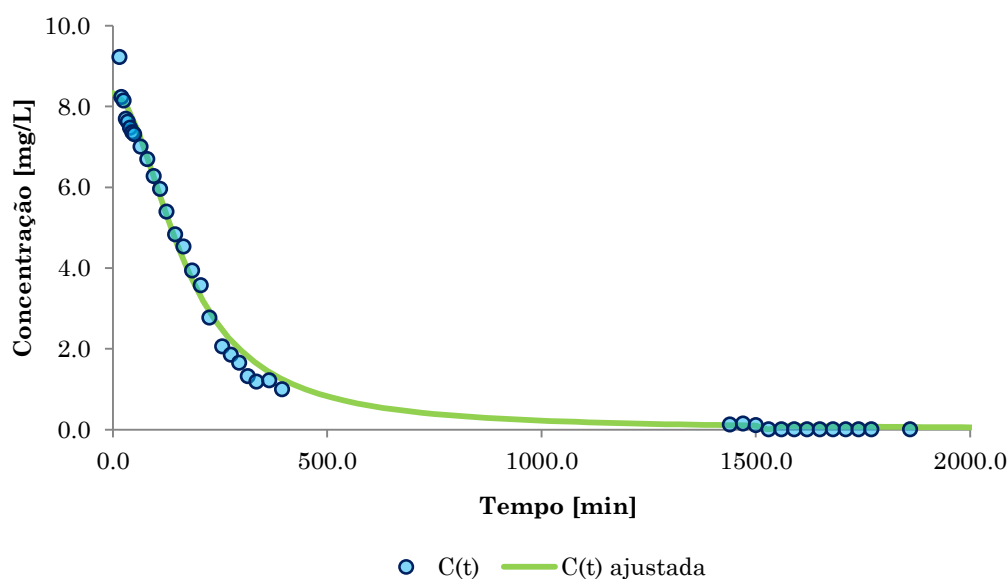


Figura 5.10: Curva resposta experimental e ajustada da unidade laboratorial de lamas activadas.

Após normalização da curva resposta ajustada obteve-se a curva $E(t)$, ilustrada na seguinte figura:

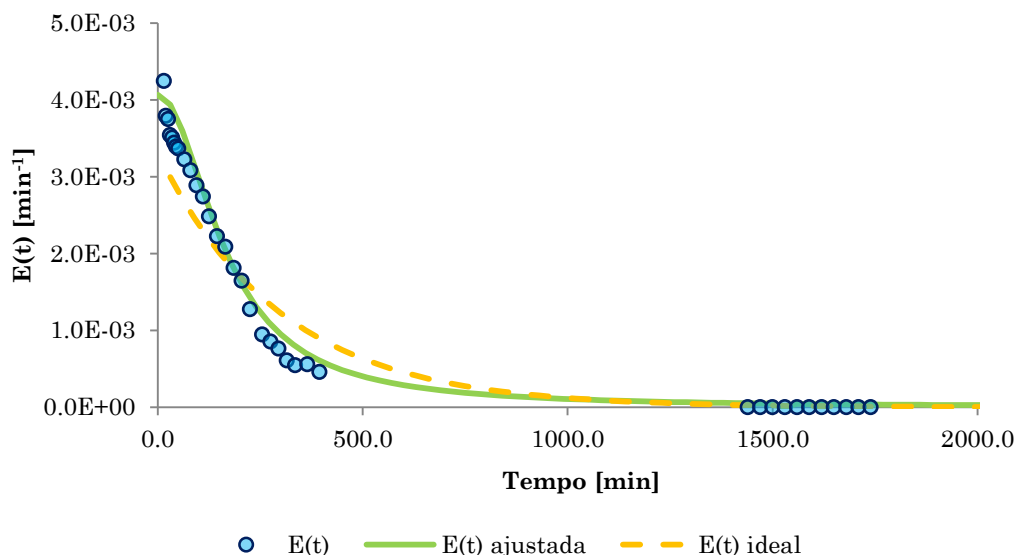


Figura 5.11: Curva $E(t)$ experimental, ajustada e ideal da unidade laboratorial de lamas activadas de um CSTR com igual τ .

Ao final de 2880 minutos de ensaio, os valores de concentração de eosina Y estavam já muito próximos de zero e estáveis, pelo que se deu o ensaio por terminado.

O tempo médio calculado através da Equação 4.22 foi de 221,29 minutos, correspondendo a um desvio de cerca de 27% em relação ao tempo esperado, τ , que seria de 302,4 minutos. O facto do $t_{\text{médio}} < \tau$ indicia um desvio à idealidade, provavelmente zonas mortas, como se pode ver pela comparação da $E(t)$ experimental com a ideal.

No teste de consistência, referido na secção 4.3.1, observa-se um desvio de 30%, i.e., apenas se conseguiu recuperar 70% da massa de traçador injectada. Esta diferença atribui-se à adsorção de traçador pela biomassa, aliás, esta percentagem de adsorção já tinha sido registada no ensaio laboratorial anterior (vide secção 5.2).

Não se verificaram picos na concentração de eosina Y após a estabilização desta próximo do zero, pelo que se pode concluir que as lamas não libertaram a eosina Y nelas adsorvida, num ensaio com duração de cerca de 9τ .

Suspeitando-se que o desvio à idealidade se deva à presença de biomassa, que poderia contribuir como “volume morto”, realizou-se o ensaio na mesma unidade, mas sem biomassa.

5.3.2. Sem biomassa

As limitações na monitorização da concentração de traçador à saída do reactor foram as mesmas indicadas na secção anterior, i.e., durante o período nocturno não foi possível recolher amostras.

O tratamento de dados realizado seguiu a mesma metodologia do ensaio anterior. A curva resposta encontra-se representada na Figura 5.12, assim como a curva ajustada, com $r^2=0,999$, com a seguinte equação:

$$y^{-1} = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 \quad (5.5)$$

Onde:

$a = 9,789 \times 10^{-2}$	$b = 6,5423 \times 10^{-4}$	$c = 1,53 \times 10^{-7}$
$d = -5,59 \times 10^{-12}$	$e = 1,06 \times 10^{-12}$	

Também ao fim do segundo dia deu-se o ensaio por terminado, uma vez que ao final do dia a concentração de Eosina na corrente de saída do reactor era já nula.

A curva $E(t)$ obteve-se por normalização da curva resposta ajustada (Figura 5.13).

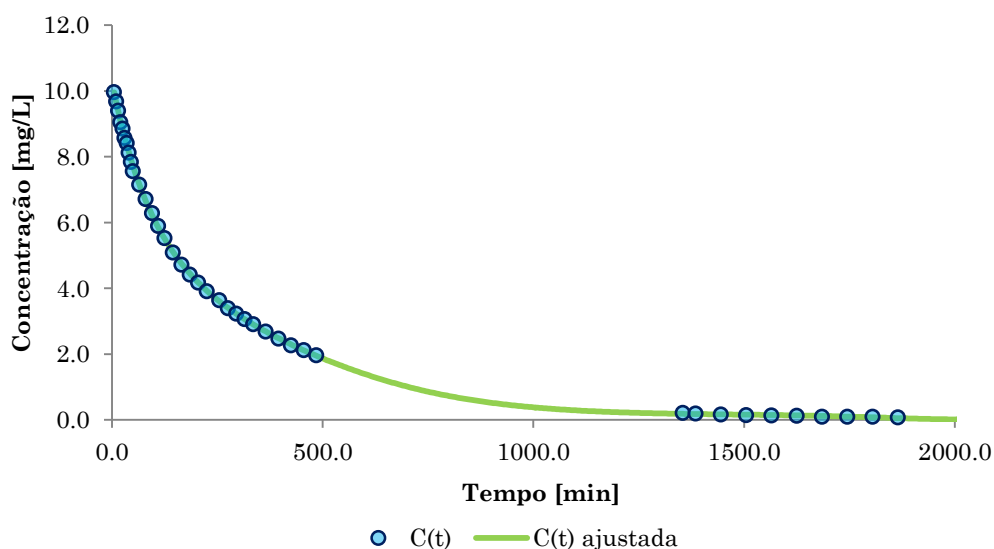


Figura 5.12: Curva resposta experimental e ajustada na unidade laboratorial de lamas activadas (sem biomassa).

O tempo médio calculado através da Equação 4.22 foi de 323,88 minutos, correspondendo a um desvio de cerca de -3% em relação ao tempo esperado, τ , que seria de 313,91 minutos. Não se verificaram grandes alterações no caudal de saída, tendo sido este praticamente constante.

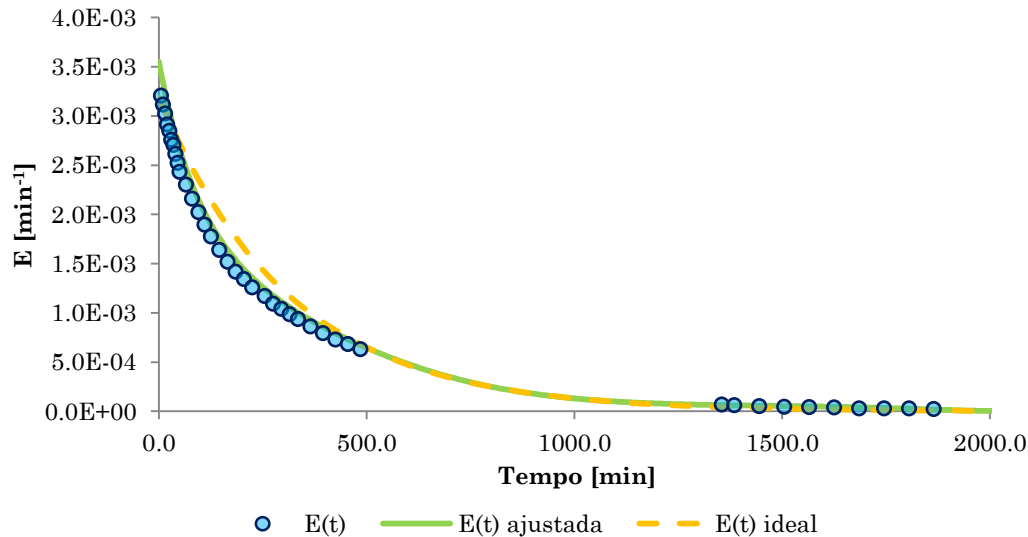


Figura 5.13: Curva $E(t)$ experimental, ajustada e ideal da unidade laboratorial de lamas activadas (sem biomassa) de um CSTR com igual τ .

Ao contrário do sucedido no ensaio com a biomassa, a curva $E(t)$ é muito semelhante à $E(t)$ ideal (Figura 5.13), não identificando volumes mortos. Este facto leva a crer que o volume morto evidenciado no ensaio com biomassa se deve efectivamente a esta, correspondendo a um valor de 30%.

O teste de consistência revelou que foram recuperados cerca de 63g do traçador, o que significa um desvio de apenas 3% em relação à massa inicial adicionada (Equação 4.23). Este resultado valida o ensaio realizado.

5.4. Ensaio traçador à unidade de tratamento biológico da ETARI

De acordo com o referido na secção 4.4, realizou-se um ensaio estímulo-resposta na unidade de tratamento biológico, com vista a identificar a existência de desvios da idealidade e determinar o tempo de residência médio do sistema.

O sistema aqui considerado é composto pelo tanque de contacto e os dois biorreactores.

O ponto de monitorização da substância traçadora situava-se à saída do biorreactor 1. A curva resposta do ensaio traçador à unidade de tratamento biológico da ETARI encontra-se representada na Figura 5.14. O ensaio terminou precocemente, antes da concentração de traçador à saída do sistema atingir um valor constante (próximo de zero), por esgotamento de efluente a tratar. Como consequência, perderam-se pontos essenciais para a caracterização do sistema.

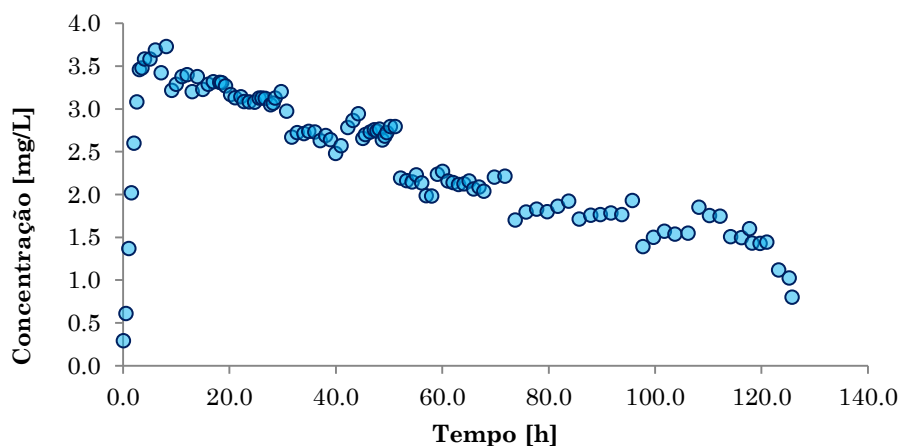


Figura 5.14: Curva resposta experimental da unidade de tratamento biológico da ETARI.

Apesar desta limitação de dados, tentou-se modelizar a curva resposta “incompleta” obtida experimentalmente. Para tal foram propostos diversos modelos, desde um simples CSTR até à associação de CSTR, com ou sem correntes de recirculação e zonas de segregação. O desenvolvimento dos modelos é feito nas próximas secções.

Analisando a curva resposta, não se observam sinais de existência de curto-circuitos.

Verificou-se ainda um padrão de oscilações das concentrações. Este fenómeno poderá dever-se ao funcionamento intermitente do sistema de arejamento/agitação nos biorreactores, que é função do nível de oxigénio nestes.

5.4.1. Modelo 1: CSTR simples

Segundo o projecto de dimensionamento original da ETARI, a etapa de tratamento biológico, composta por 3 tanques (vide secção 3.2.3), teria supostamente um comportamento semelhante ao de um reactor contínuo perfeitamente agitado. Assim, o primeiro modelo testado neste trabalho foi o de um CSTR, cujo diagrama esquemático é ilustrado na figura seguinte:

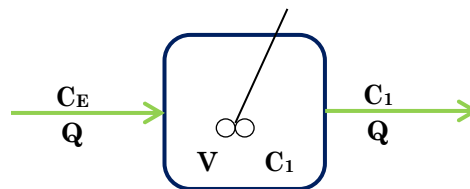


Figura 5.15: Esquema do modelo 1.

A equação que traduz a densidade de tempos de residência do CSTR foi previamente apresentada, no Capítulo 4 (Equação 4.19). A equação seguinte representa a curva resposta, a um estímulo impulso, do referido reactor ideal:

$$C(t) = C^{\circ} e^{-\frac{t}{\tau_{CSTR}}} \quad (5.6)$$

Onde C° é a concentração de traçador no tempo $t = 0$, dentro do reactor e τ_{CSTR} o tempo de residência hidráulico do CSTR.

A função anterior foi ajustada aos resultados experimentais, com recurso à ferramenta Solver, do Microsoft Excel®. As variáveis de ajuste foram C° e τ_{CSTR} . O ajuste do modelo aos resultados experimentais pode ver-se na Figura 5.16.

Note-se que no ajuste foram desprezados os nove pontos experimentais iniciais.

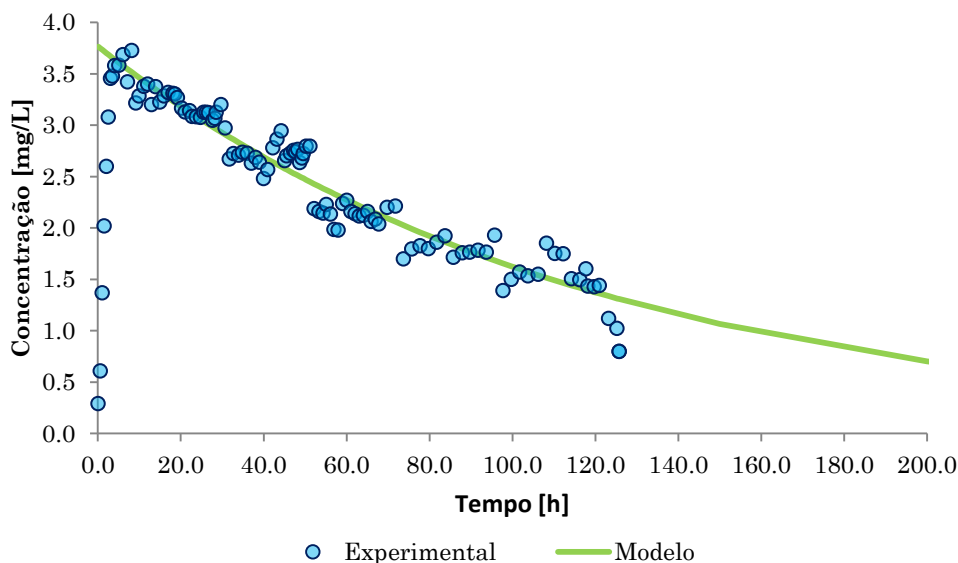


Figura 5.16: Curva $C(t)$ experimental e modelo 1.

Observando a figura anterior verifica-se que este modelo representa razoavelmente bem os resultados experimentais, tendo-se obtido $C^0 = 3.77$ mg/L e um tempo de residência médio de 119h.

Atendendo a que o volume total do sistema é de 202.5 m³, e o caudal médio de 5.8 m³/h, era expectável um tempo de retenção hidráulico de 34.9 h. Comparando este valor com o tempo de residência médio obtido pelo ajuste do modelo, verifica-se que o “experimental” é cerca de 3.4 vezes superior ao “teórico”.

Note-se que o caudal que sai do DAF 1 para o sistema em estudo é de 4 m³/h, ao qual se somou 1.8 m³/h relativo ao caudal de recirculação de lamas do DAF2, que se supôs (neste modelo) não conter traçador.

Numa tentativa de representar o sistema mais acuradamente, foram propostos outros modelos que contemplam aspectos mais específicos do sistema, nomeadamente correntes de recirculação entre os tanques de arejamento e a existência de segregação no tanque de contacto. Nas próximas secções procede-se ao desenvolvimento destes modelos.

5.4.2. Modelo 2: dois CSTR em série

Este modelo supõe que os tanques de arejamento se comportam como um único CSTR (reactor 2 da série, vide Figura 5.17) e o tanque de contacto como outro CSTR (reactor 1), existindo uma corrente de recirculação entre eles.

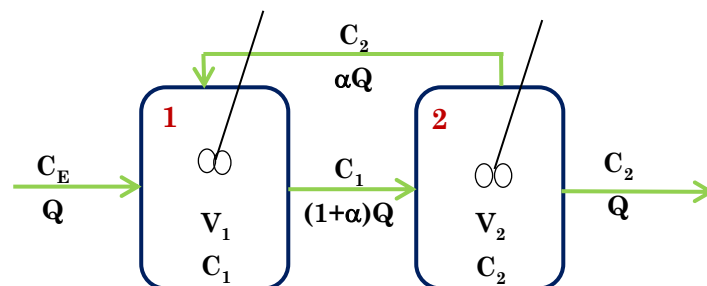


Figura 5.17: Esquema do modelo 2.

A expressão da curva resposta do sistema representado na Figura 5.17, no domínio de Laplace, é dada por:

$$\overline{C_2} = \frac{\tau_1 C^o}{(1 + \tau_1 s)(1 + \tau_2 s) - \frac{\alpha}{1 + \alpha}} \quad (5.7)$$

A curva resposta do modelo 2 é dada pela função $C_2(t)$, função esta determinada a partir do desenvolvimento da Equação 5.7 em fracções parciais e aplicando posteriormente a transformada inversa de Laplace. A dedução deste modelo encontra-se no Anexo A.

Comparativamente ao modelo 1, este é um pouco mais complexo, contendo mais um reactor e uma corrente de recirculação. Esta corrente representa o somatório de duas correntes de recirculação existentes na ETARI: uma proveniente do biorreactor 1 (3 m³/h) e outra do DAF 2 (1.8 m³/h). Ambas entram no tanque de contacto. Ao considerar, neste modelo, estas duas correntes como uma só, assume-se que a proveniente do DAF 2 contém uma concentração de traçador igual à existente no biorreactor 1.

Resumindo, o sistema é alimentado com uma corrente sem traçador com um caudal de $Q = 4 \text{ m}^3/\text{h}$ e possui uma razão de recirculação $\alpha = 1.2$.

Assumindo a inexistência de volumes mortos nos reactores e a uma percentagem de 30% de adsorção de traçador pela biomassa (vide secção 5.3), testou-se a influência dos parâmetros α e Q , na qualidade do ajuste do modelo aos pontos experimentais. Os resultados encontram-se representados nas Figuras 5.18 e 5.19.

Analisando a Figura 5.18, verifica-se que o valor da razão de recirculação não altera significativamente a curva do modelo. A diferença mais notória regista-se entre $\alpha = 0$ e $\alpha = 1$, e entre este último e $\alpha = 2$ é pouco relevante. Nestas condições, as curvas do modelo não representam devidamente os resultados experimentais.

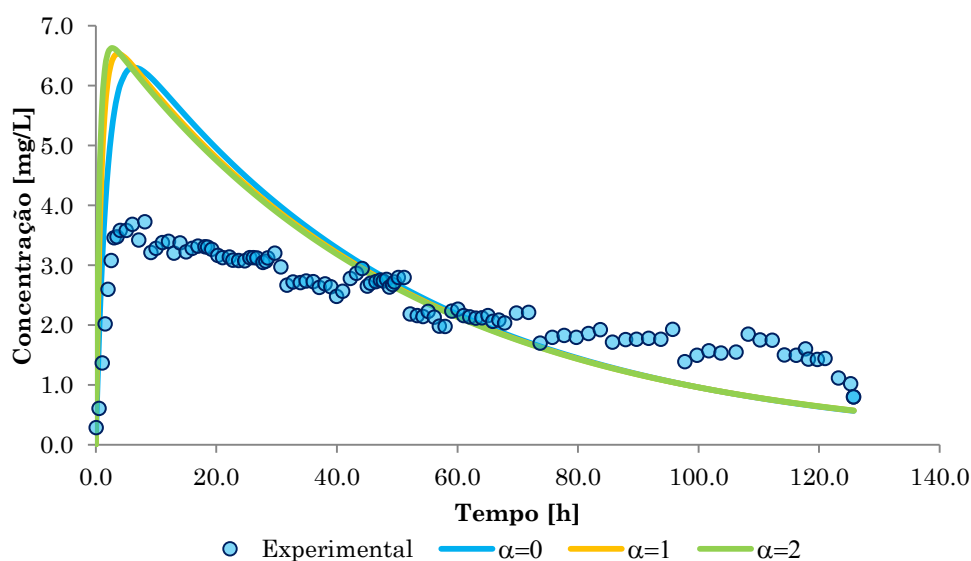


Figura 5.18: Influência de α no ajuste do modelo 2 à curva resposta.
 $Q=4\text{m}^3/\text{h}$ e 30% de traçador adsorvido.

Relativamente à influência de Q , fixou-se $\alpha = 1.2$ e 30% de adsorção de traçador, e testou-se um caudal maior e outro menor do que o monitorizado durante o ensaio experimental. A qualidade do ajuste das várias curvas do modelo aos pontos experimentais pode ser observado na Figura 5.19. Contrariamente ao parâmetro anterior, o caudal revela ser uma variável que influencia de modo significativo o formato da curva do modelo, mas não o máximo dessa curva.

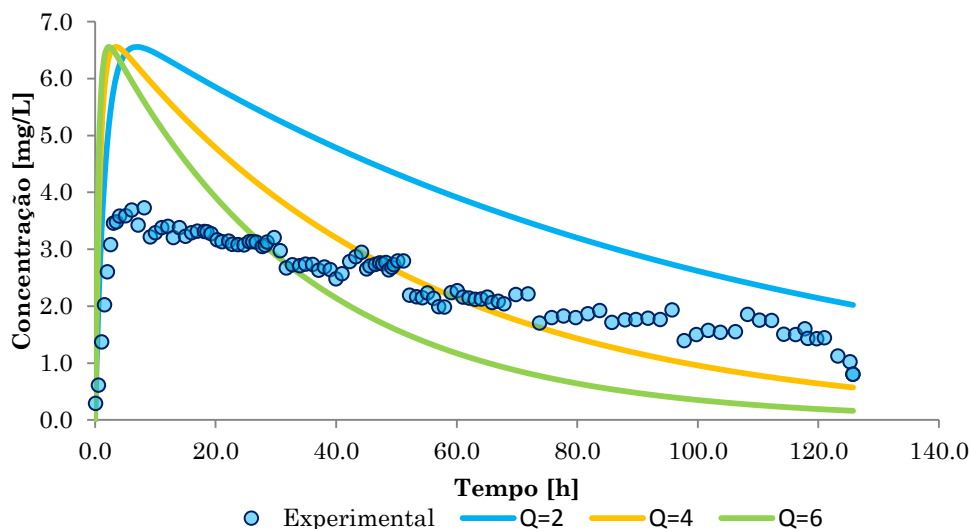


Figura 5.19: Influência de Q [m^3/h] no ajuste do modelo 2 à curva resposta. $\alpha=1.2$ e 30% de traçador adsorvido.

Qualquer um dos valores de caudal simulados apresenta um mau ajuste do modelo aos resultados experimentais. Tendo como referência a curva respeitante ao caudal experimental ($4 \text{ m}^3/\text{h}$), denota-se que uma diminuição de Q conduz a uma curva com menor declive. Para o valor testado de $2 \text{ m}^3/\text{h}$, a curva apresenta um declive muito semelhante ao da curva resposta experimental, mas encontra-se desfasada para valores de maior concentração.

Os dois parâmetros testados anteriormente não influenciam os máximos das curvas do modelo, que se localizaram sempre acima do valor experimental. Com vista a diminuir estes máximos das curvas do modelo, testou-se a influência da percentagem de traçador adsorvido pela biomassa. Os resultados encontram-se ilustrados na figura seguinte:

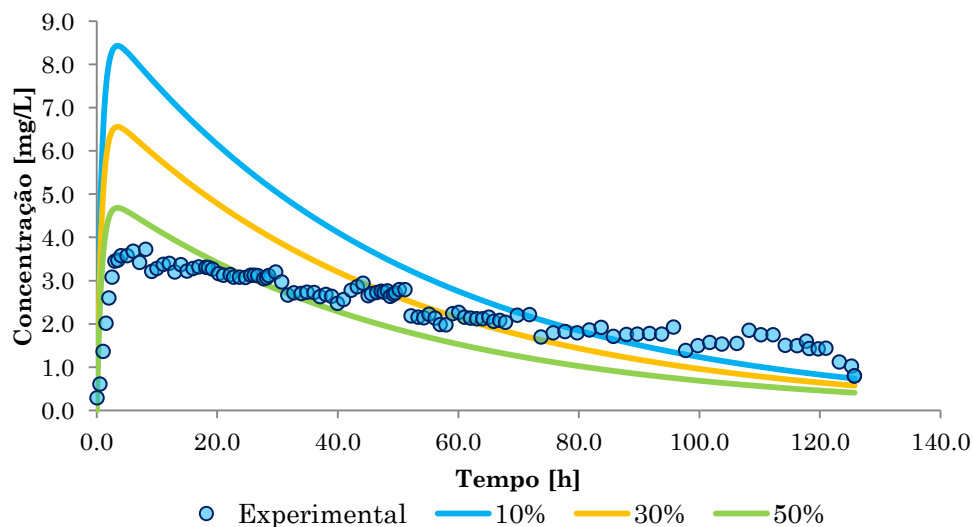


Figura 5.20: Influência da percentagem de traçador adsorvido no ajuste do modelo 2 à curva resposta. $Q=4 \text{ m}^3/\text{h}$ e $\alpha=1.2$.

Da Figura 5.20 conclui-se que uma maior percentagem de adsorção do traçador provoca uma diminuição do máximo de curva do modelo, como era expectável. Apesar da qualidade do ajuste melhorar com o aumento da percentagem de adsorção, a curva resposta experimental apresenta um declive menor do que a do modelo.

Atendendo à informação obtida com o teste da influência do Q , i.e., verificou-se que este parâmetro tem uma influência significativa do declive da curva, ajustou-se o modelo aos resultados experimentais, tendo como variáveis de ajuste Q , α e a percentagem de adsorção de traçador. O resultado ilustra-se na Figura 5.21, e os valores obtidos foram: $Q = 2 \text{ m}^3/\text{h}$, $\alpha = 2.4$ e 60% de adsorção.

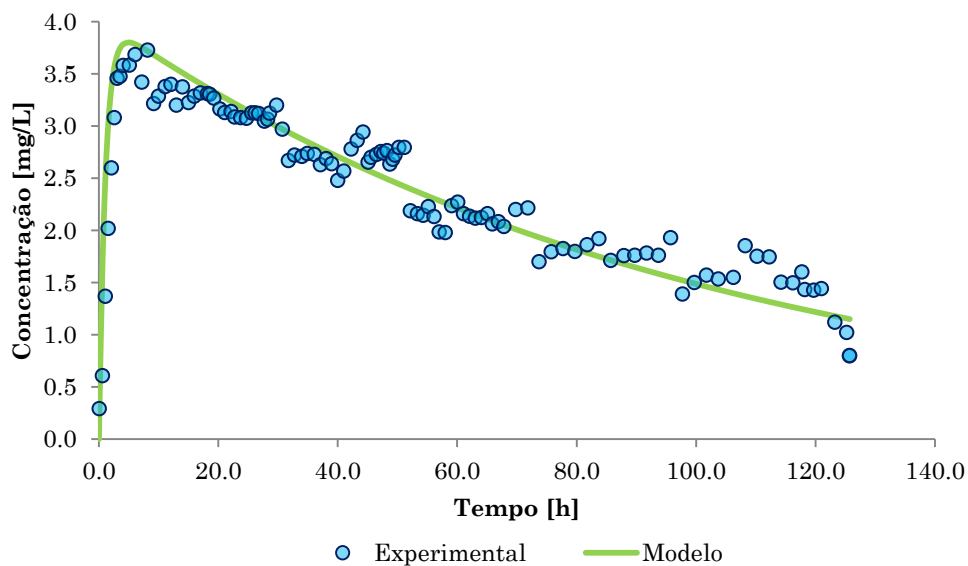


Figura 5.21: Melhor ajuste do modelo 2 à curva resposta.

Apesar do bom ajuste da curva modelo, alguns dos parâmetros exigidos a isso não são coerentes com o funcionamento conhecido da ETARI. O caudal de entrada é monitorizado, e é em média de $4 \text{ m}^3/\text{h}$, pelo que os $2 \text{ m}^3/\text{h}$ exigidos por este ajuste não serão possíveis.

Apesar de serem vários os resultados experimentais que indicam uma percentagem de adsorção de 30% (secções 5.2 e 5.3), este modelo induz que essa percentagem é maior. É possível que haja algo no interior do sistema, para além da biomassa, que esteja a adsorver ou a degradar o traçador.

Um caudal menor e, simultaneamente, uma menor concentração de traçador podem ser indicativos da existência de um curto-circuito. No entanto, não há qualquer evidência disso na curva resposta experimental. Mas, se existisse curto-circuito de

metade do caudal influente à ETARI, não se conseguiram as eficiências de remoção de CQO apresentadas na secção 5.1.3.1.

O α de 2.4 é coerente se for considerado que a corrente de recirculação do DAF 2 tem traçador.

5.4.3. Modelo 3: três CSTR em série

Na génese da proposta do modelo 3 esteve o conhecimento da existência de correntes de recirculação entre os dois biorreactores. Estas correntes existem fisicamente, sendo constituídas por diversas tubagens, umas em que o caudal é controlado através de bombas, outras em que não há qualquer controlo da quantidade de fluido que nelas circula. Assim, neste modelo, estas correntes são representadas por uma só corrente, com a designação de “ β ” para a razão de recirculação.

Neste modelo 3 existe ainda uma outra corrente de recirculação entre o tanque de arejamento 1 e o tanque de contacto (já contemplada no modelo 2). A Figura 5.22 representa o esquema do modelo em discussão.

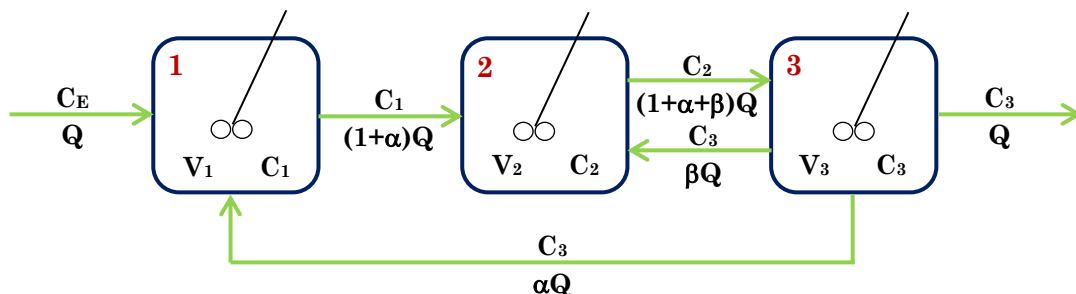


Figura 5.22: Esquema do modelo 3, onde: 1-tanque contacto; 2,3-reactores biológicos.

A expressão da curva resposta deste modelo, no domínio de Laplace, é dada por:

$$\bar{C}_3 = \frac{\tau_1 C^o}{[(1 + \tau_2 s)(1 + \tau_3 s) - A]B(1 + \tau_1 s) - C} \quad (5.8)$$

Onde:

$$A = \frac{\beta}{1 + \alpha + \beta} \quad B = \frac{1 + \alpha + \beta}{1 + \alpha} \quad C = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

Desenvolveu-se a Equação 5.8 em fracções parciais e aplicou-se a transformada inversa de Laplace para conseguir a expressão $C_3(t)$. A dedução deste modelo encontra-se no Anexo A.

Comparativamente ao modelo 2, este é um pouco mais complexo, contendo mais um reactor e uma corrente de recirculação.

Neste modelo, quando se considera que αQ representa apenas o caudal proveniente do tanque de arejamento 1 ($3\text{m}^3/\text{h}$), significa que se admite que o caudal da recirculação de lamas ($1.8\text{ m}^3/\text{h}$) não contém traçador, podendo ser somado ao caudal de entrada. Nestas circunstâncias o sistema é alimentado com uma corrente, sem traçador, com um caudal de $Q = 5.8\text{ m}^3/\text{h}$ e possui uma razão de recirculação entre o reactor 3 e o 1 de $\alpha = 0.52$.

Quando se testarem diferentes valores de α contempla-se a existência de traçador na corrente de recirculação proveniente do DAF 2.

Assumiram-se constantes os volumes dos reactores, e sem zonas mortas, tendo-se avaliado a influência das variáveis α , β , Q e percentagem de adsorção do traçador na qualidade do ajuste. Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26.

O primeiro parâmetro a ser testado foi a influência de α , associado à recirculação entre o reactor 3 e 1.

Como se pode verificar na Figura 5.23, com o aumento de α há um ligeiro aumento do máximo da curva, não alterando significativamente a curva do modelo. Considerou-se $Q = 5.8\text{ m}^3/\text{h}$, $\beta = 5$ e 30 % de adsorção de traçador pela biomassa. Nestas condições, as curvas modelo não representam devidamente os resultados experimentais.

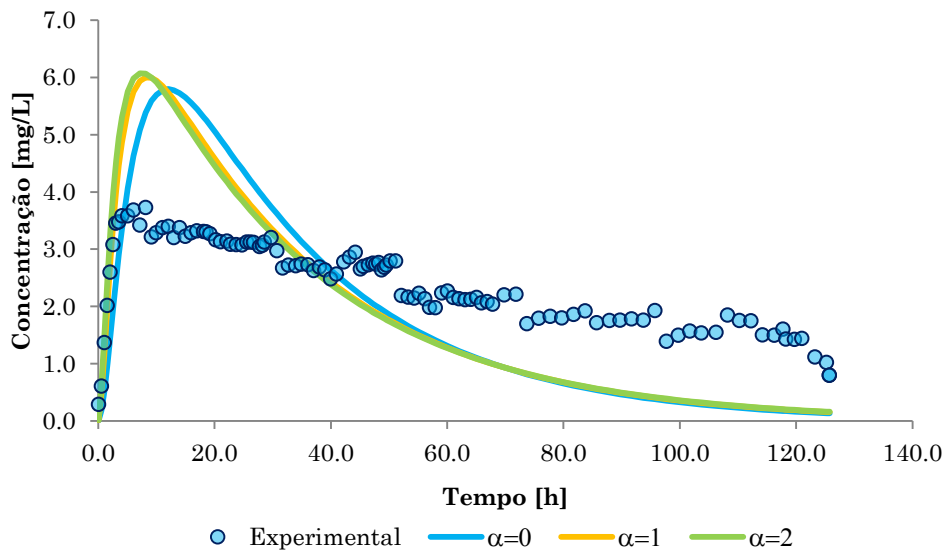


Figura 5.23: Influência de α no ajuste do modelo 3 à curva resposta. $Q=5.8 \text{ m}^3/\text{h}$, $\beta=5$ e 30% de traçador adsorvido.

De seguida testou-se a influência de β (Figura 5.24), que representa as recirculações entre os tanques de arejamento, reactores 2 e 3 neste modelo. Fixou-se $Q = 5.8 \text{ m}^3/\text{h}$, $\alpha = 1$ e 30% de adsorção de traçador. Este parâmetro aparenta ter alguma influência no formato da curva resposta, sendo que para valores mais elevados de β a curva torna-se mais estreita e com um máximo mais elevado. Nenhuma das curvas obtidas apresenta um bom ajuste do modelo à curva resposta.

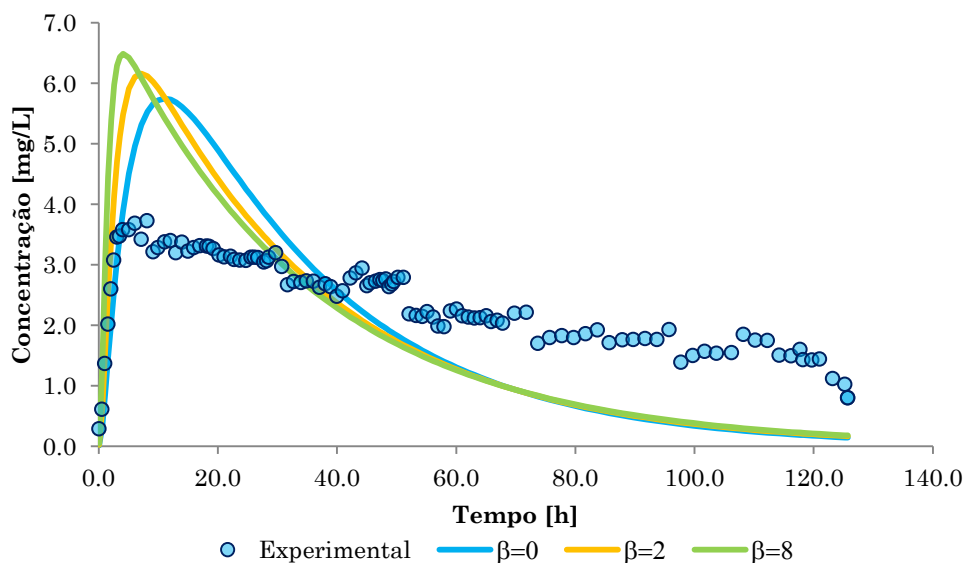


Figura 5.24: Influência de β no ajuste do modelo 3 à curva resposta. $Q=5.8 \text{ m}^3/\text{h}$, $\alpha=1$ e 30% de traçador adsorvido.

Foi testada a influência de Q na forma da curva resposta (Figura 5.25), tendo-se verificado que este não afecta o máximo da curva, apenas o seu declive: quanto maior o caudal de entrada no sistema, maior o declive da curva resposta, facto verificado também no modelo 2.

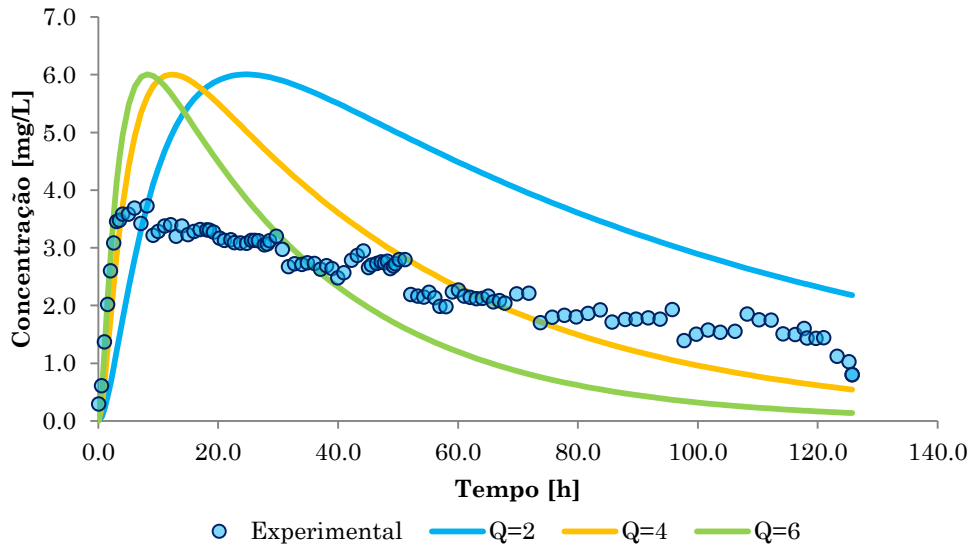


Figura 5.25: Influência de Q [m^3/h] no ajuste do modelo 3 à curva resposta. $\alpha=1.2$, $\beta=1$ e 30% do traçador adsorvido.

Numa tentativa de ajustar melhor a curva resposta do presente modelo aos pontos experimentais, testou-se a influência da percentagem de traçador adsorvido (Figura 5.26).

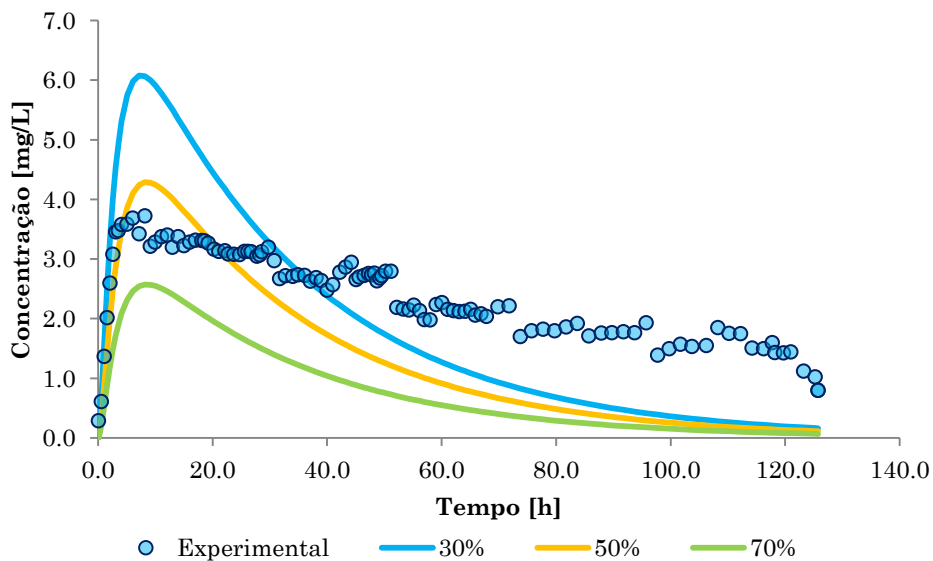


Figura 5.26: Influência da percentagem de traçador adsorvido no ajuste do modelo 3 à curva resposta. $Q=5.8 \text{ m}^3/\text{h}$, $\alpha=1$ e $\beta=6$.

Da análise da Figura 5.26 verificou-se que quanto maior a percentagem de adsorção do traçador, menor o máximo da curva, o que era esperado e já havia sido verificado no modelo anterior.

Foram testadas várias combinações dos diferentes parâmetros, Q , α , β e percentagem de traçador adsorvido, numa tentativa de ajustar a curva modelo à curva experimental. O melhor ajuste foi obtido com um caudal de entrada de $2 \text{ m}^3/\text{h}$, um α de 2.4, um β de 10.0 e 60% de traçador adsorvido (Figura 5.27).

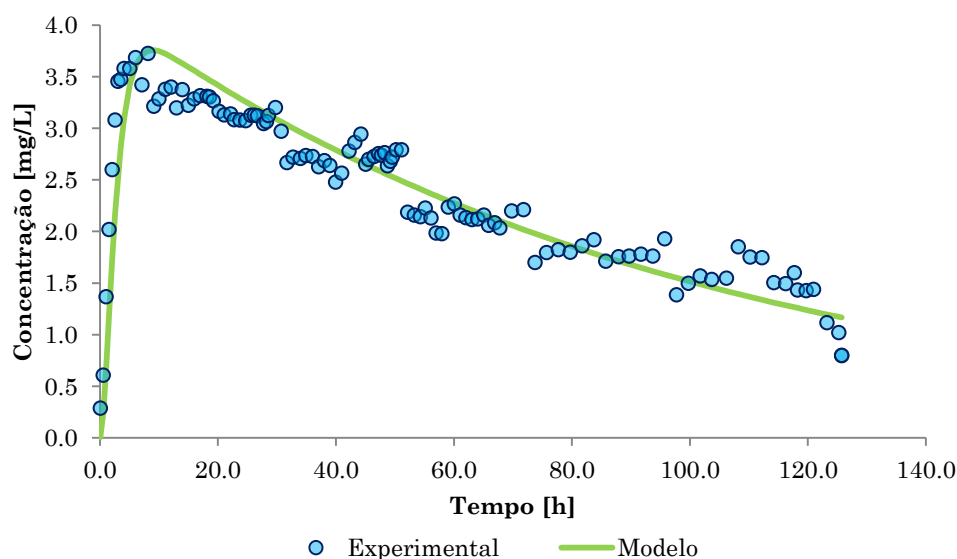


Figura 5.27: Melhor ajuste do modelo 3 à curva resposta.

À semelhança do sucedido no modelo anterior, apesar do bom ajuste da curva modelo, os parâmetros exigidos a isso não são coerentes com o funcionamento conhecido da ETARI.

Em relação ao parâmetro β , o valor obtido para o ajuste observado na figura anterior ($\beta=10$), é muito elevado, indicando que os dois biorreactores podem ser representados por um só CSTR. Assim, quando β é elevado, o modelo 3 é igual ao modelo 2.

5.4.4. Modelo 4: três CSTR em série com segregação num deles

O desenvolvimento do modelo 4 teve como ponto de partida o modelo 3, ao qual se adicionou uma “espécie de segregação” no tanque de contacto. Ou seja, considerou-se que este tanque era constituído por duas zonas (reactor 1 e reactor 2) com

transferência de massa entre si, como ilustra a Figura 5.28. A corrente de recirculação proveniente do reactor 4 (deste modelo) é introduzida no reactor 1, uma vez que na ETARI a entrada desta corrente localiza-se na parte superior do tanque de contacto, e a saída deste tanque localiza-se na parte inferior.

A adição deste novo elemento (segregação no tanque de contacto) teve como objectivo uma tentativa de fazer diminuir a concentração máxima do traçador à saída do sistema. O traçador é adicionado na zona superior do tanque de contacto (reactor 1, deste modelo) e depois vai sendo gradualmente transferido aos seguintes elementos que compõe o sistema, como uma espécie de doseamento.

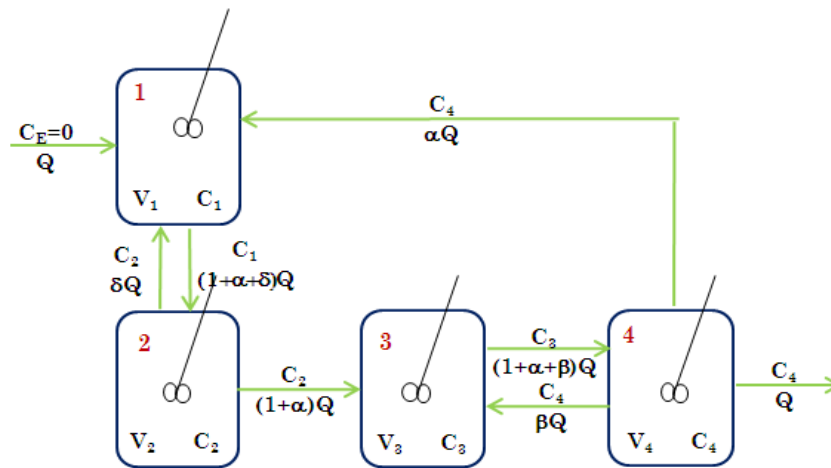


Figura 5.28: Esquema do modelo 4.

A expressão da curva resposta do modelo 4, no domínio de Laplace, é dada por:

$$\overline{C_4} = \frac{\tau_1 C^0}{-A - B(1 + \tau_3 s)(1 + \tau_4 s) + C + D(1 + \tau_1 s)(1 + \tau_2 s)(1 + \tau_3 s)(1 + \tau_4 s) - E(1 + \tau_1 s)(1 + \tau_2 s)} \quad (5.9)$$

Onde:

$$A = \frac{\alpha}{1 + \alpha + \delta} \quad B = \frac{\delta(1 + \alpha + \beta)}{(1 + \alpha)(1 + \alpha + \delta)} \quad C = \frac{\beta}{(1 + \alpha)(1 + \alpha + \delta)} \quad D = \frac{1 + \alpha + \beta}{1 + \alpha} \quad E = \frac{\beta}{1 + \alpha}$$

Desenvolveu-se a Equação 5.9 em fracções parciais e aplicou-se a transformada inversa de Laplace, para deduzir a equação da curva resposta do modelo 4, no domínio do tempo, $C_4(t)$. A dedução deste modelo encontra-se no Anexo A.

Assumindo que o volume dos reactores é constante e a inexistência de zonas mortas, testou-se a influência das variáveis α , β , δ , Q e percentagem de traçador adsorvido (Figuras 5.29, 5.30, 5.31 e 5.32, respectivamente). Verificou-se a influência de $V_1/(V_1 + V_2)$, ou $V_2/(V_1 + V_2)$, no comportamento da curva resposta, sendo que sempre $V_1 + V_2 = 7.5 \text{ m}^3$, o volume total do tanque de contacto.

A influência de α e β foi testada com $\delta = 0.5$, $Q=4 \text{ m}^3/\text{h}$ e $V_1 = 10\%$ do volume total do tanque de contacto. Os resultados estão representados na Figura 5.29, onde se observa que a alteração de α não tem consequências significativas no formato da curva resposta do modelo, sendo que o aumento de α implica um ligeiro aumento do máximo da curva do modelo. O mesmo resultado foi obtido com a variação do parâmetro β (Figura 5.30). Qualquer um dos parâmetros simulados apresenta um mau ajuste do modelo à curva resposta.

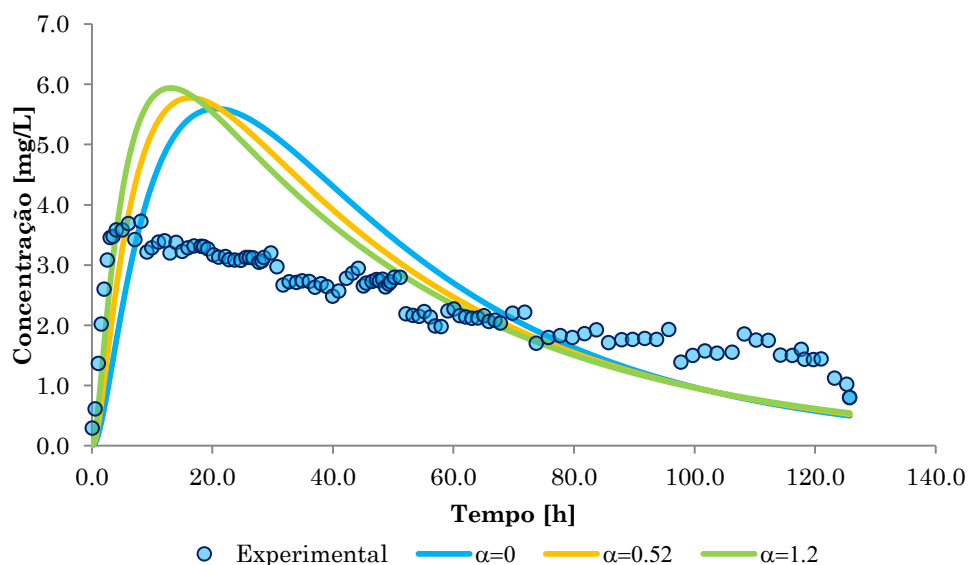


Figura 5.29: Influência de α no ajuste do modelo 4 à curva resposta. $Q=4 \text{ m}^3/\text{h}$, $\beta=0.5$, $\delta=0.5$, $V_1=10\%(V_1+V_2)$ e 30% de traçador adsorvido.

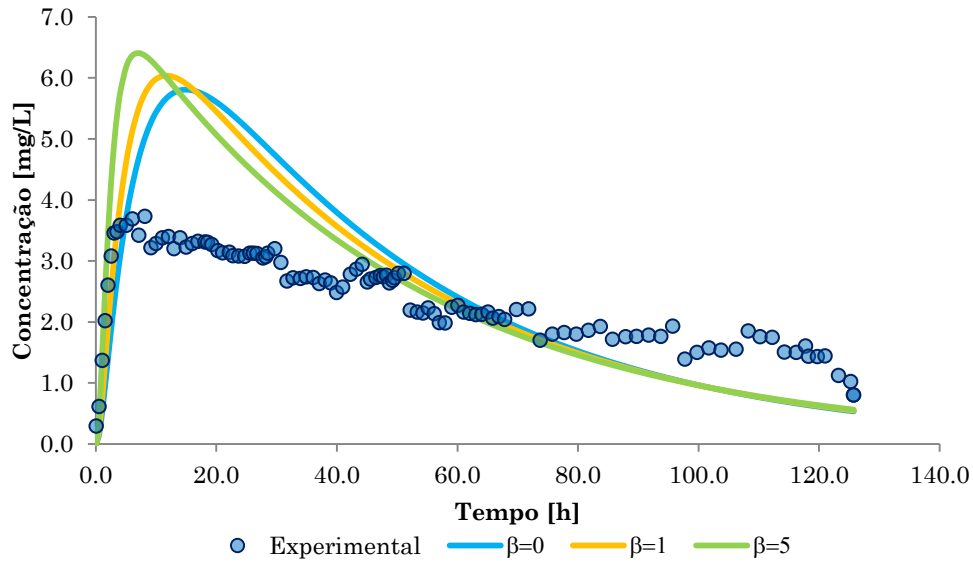


Figura 5.30: Influência de β no ajuste do modelo 4 à curva repostada. $Q=4 \text{ m}^3/\text{h}$, $\alpha=1.2$, $\delta=0.5$, $V_1=10\%(V_1+V_2)$ e 30% de traçador adsorvido.

Ao variar o valor de Q (Figura 5.31), o resultado obtido foi exactamente o mesmo que para os modelos anteriores, em que, apesar de não se ter verificado alteração do máximo da curva, este parâmetro influencia de forma significativa a forma da curva do modelo.

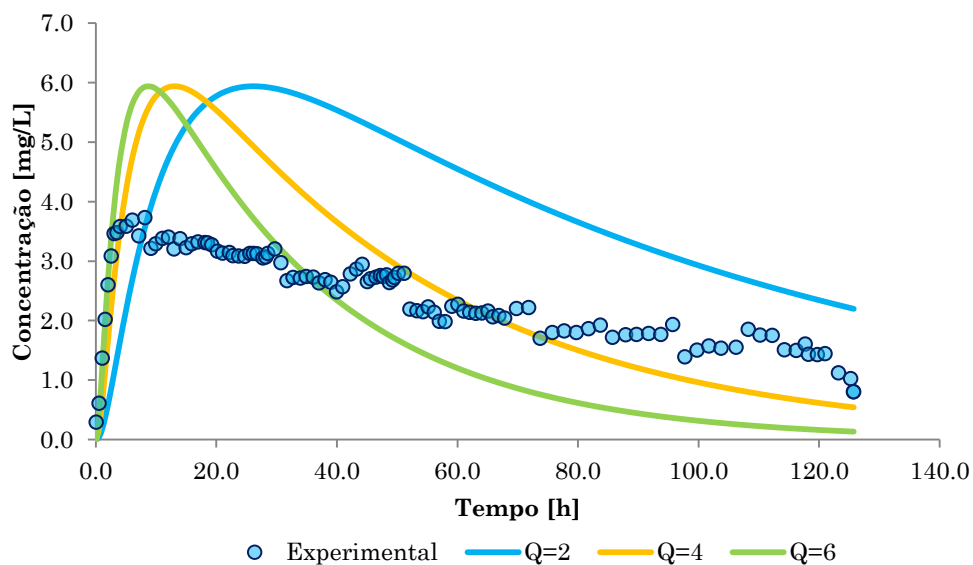


Figura 5.31: Influência de Q [m^3/h] no ajuste do modelo 4 à curva resposta. $\alpha=1.2$, $\beta=0.5$, $\delta=0.5$, $V_1=10\%(V_1+V_2)$ e 30% de traçador adsorvido.

Verificou-se que a razão $V_1/(V_1 + V_2)$ não tem qualquer influência na curva resposta do modelo, o que se atribui ao facto do caudal que provém do reactor 1 para o reactor 2

ser significativamente superior ao δQ . Assim, a introdução do “elemento de segregação” não trouxe qualquer contributo ao modelo 3. Apesar desta conclusão, prosseguiu-se o teste dos restantes parâmetros.

Visando diminuir o máximo da curva do modelo, testou-se a influência da percentagem de adsorção de traçador à biomassa (Figura 5.32). Verificou-se que, quanto menor maior a percentagem de traçador adsorvido, menor a intensidade da curva resposta.

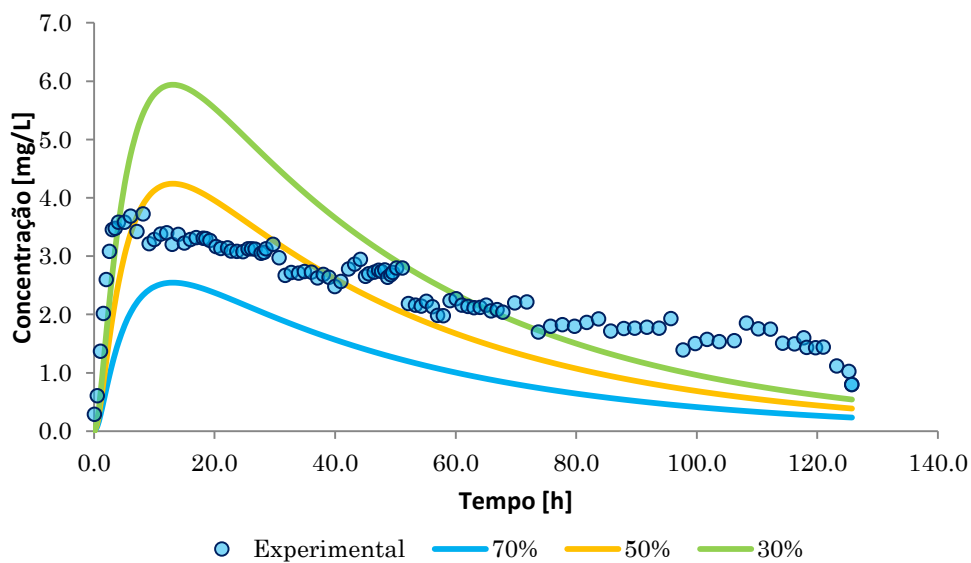


Figura 5.32: Influência da percentagem de traçador adsorvido no ajuste do modelo 4 à curva resposta.

$$Q=4 \text{ m}^3/\text{h}, \alpha=1.2, \beta=0.5, \delta=0.5 \text{ e } V_1=10\%(V_1+V_2).$$

Em relação à corrente de recirculação do DAF 2 ao tanque de contacto foram analisadas duas hipóteses:

- A corrente não contém traçador. Assim, αQ foi considerado apenas como o caudal proveniente do tanque de arejamento 1 ($3 \text{ m}^3/\text{h}$), e o caudal da recirculação de lamas ($1.8 \text{ m}^3/\text{h}$) foi somado ao caudal de entrada, tendo sido usado o valor de $Q=5.8 \text{ m}^3/\text{h}$.
- A corrente contém traçador. Assim, αQ foi considerado como a soma do caudal proveniente do tanque de arejamento 1 ($3 \text{ m}^3/\text{h}$) e do caudal da recirculação de lamas ($1.8 \text{ m}^3/\text{h}$), tendo sido usado como caudal de entrada o valor de $Q=4 \text{ m}^3/\text{h}$.

A partir da informação recolhida com as simulações ajustou-se o modelo aos resultados experimentais, tendo como variáveis de ajuste Q , α , β , δ , V_1 e a percentagem de adsorção de traçador. O resultado ilustra-se na Figura 5.33, e os valores obtidos foram: $Q = 2 \text{ m}^3/\text{h}$, $\alpha = 2.4$, $\beta = 10$, $\delta = 0.5$, $V_1 = 10\%$ (V_1+V_2) e 60% de adsorção.

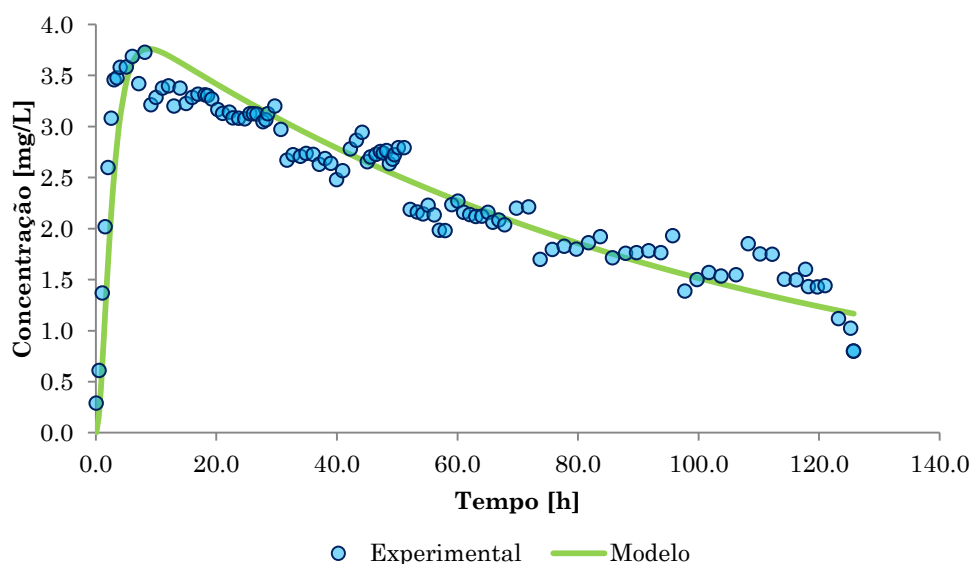


Figura 5.33: Melhor ajuste do modelo 4 à curva resposta.

Tal como verificado nos modelos apresentados anteriormente, apesar do bom ajuste da curva modelo, alguns dos valores encontrados para os parâmetros não são coerentes com os que se conhecem do funcionamento da ETARI, de forma mais significativa o caudal de entrada, cujo valor de $2 \text{ m}^3/\text{h}$ não é possível. Para além do caudal, também a percentagem de adsorção é bastante superior ao espectável.

6. Conclusões

A ETARI da Prio Biocombustíveis está sobredimensionada para as necessidades actuais, com um caudal médio tratado e carga orgânica muito abaixo do previsto no dimensionamento original, correspondendo a 44 e 50%, respectivamente. A ETARI funciona por ciclos, uma vez que não há efluente, do processo de produção, para assegurar o funcionamento contínuo desta.

O processo físico-químico tem eficiências de remoção na ordem dos 76% para a CQO e de 91% para os sólidos.

Com o tratamento biológico, consegue-se um rendimento de 93% na redução de CQO e de 27% se ST. Apesar da eficiência desta etapa, têm-se valores de TRS e F/M bastante inconstantes, com o TRS em média superior ao desejado, e F/M abaixo do desejado.

Aquando da separação de biomassa e CQO insolúvel, o DAF 2 permite a remoção de cerca de 35% da CQO e 81% de sólidos.

O efluente final cumpre os limites de emissão para ser descarregado no colector municipal.

Os resultados do ensaio de avaliação de efeitos de inibição ao crescimento microbiano apontam para uma resposta natural do sistema, independentemente da presença de eosina Y ou da sua concentração (dentro da gama testada), a nível de SST, SSV e CQO. A análise microbiológica realizada às lamas confirmou este facto. Assim sendo, concluiu-se que a eosina Y não inibe a actividade da comunidade biológica usada neste trabalho. Ainda deste teste verificou-se que cerca de 30% da eosina Y foi adsorvida na biomassa.

No ensaio traçador na unidade laboratorial de lamas activadas com biomassa verificou-se, visualmente, que, apesar das lamas se manterem cor-de-rosa, indicando a existência de adsorção de traçador, o efluente (filtrado) do reactor era incolor, e após análise espectrofotométrica não havia qualquer vestígio de eosina Y. A massa de eosina recuperada foi de 66%, o que reflecte uma perda de 34%. Além disso, verificou-se que, mesmo ao fim de um tempo de 9τ , cerca de duas vezes superior ao aconselhado

para um ensaio estímulo-resposta, não houve qualquer pico na concentração de eosina, que pudesse levar a crer que o traçador sofria desorção.

No ensaio traçador realizado na mesma unidade laboratorial, mas desta vez sem biomassa, houve uma perda de 3,2% de eosina Y, estando este desvio dentro do erro experimental.

Assim, perante as conclusões destes dois ensaios resolveu-se assumir que 30% da eosina seria sempre adsorvida às lamas e que, assim sendo, 30% da massa introduzida no sistema seria desprezada no ensaio estímulo-resposta à escala industrial. Verificou-se ainda que o traçador não desorveu da biomassa durante 5 dias e que a biomassa constitui um “volume morto” equivalente a cerca de 27%.

Para o ensaio estímulo-resposta na unidade de tratamento biológico da ETARI, optou-se por não alterar o tipo de traçador por uma questão de custos associados, e também por a eosina Y já ter sido utilizada com sucesso como traçador em reactores biológicos (vide secção 2.4.3).

O ensaio foi interrompido prematuramente, devido à falta de efluente fabril para manter a ETARI a funcionar. Como consequência perderam-se pontos essenciais para a caracterização do sistema.

Sem os resultados de um ensaio finalizado, foi impossível a sua validação através de um teste de consistência. Tal facto também condicionou e dificultou a modelização da curva resposta, impossibilitando o cálculo do tempo de residência médio.

O modelo que melhor se ajustou à curva-resposta experimental foi o modelo de um CSTR. Porém, o valor obtido para o tempo de residência médio é cerca de 3.4 vezes superior ao expectável (tempo de retenção hidráulico), calculado a partir dos parâmetros geométricos dos tanques e do caudal influente monitorizado. Este resultado conduz a várias hipóteses, nomeadamente:

- O caudal não foi correctamente medido, sendo na realidade inferior. Considera-se improvável esta hipótese;
- O volume dos tanques é superior ao calculado. Esta hipótese é de todo irrealista;

- Existência de um curto-circuito. Hipótese improvável, porque não foi detectado na curva resposta experimental e a eficiência de tratamento deste sistema é elevada;
- O traçador sofre fenómenos de adsorção/desorção por algum elemento desconhecido no interior do sistema (além da biomassa, cujos fenómenos eram previamente conhecidos) ou até mesmo de degradação. Qualquer um destes fenómenos inviabiliza o ensaio estímulo-resposta realizado;
- A localização do ponto de amostragem poderá não ter sido a mais indicada, no caso de se verificar a existência de traçador na corrente de recirculação de lamas do DAF 2 para o tanque de contacto. A verificar-se este último, o ponto de amostragem deveria localizar-se imediatamente a jusante do DAF 2;

As curvas dos modelos 2, 3 e 4 tiveram o melhor ajuste para os parâmetros comuns: $Q = 2 \text{ m}^3/\text{h}$, $\alpha = 2.4$ e 60% de adsorção do traçador à biomassa.

O caudal de entrada no sistema é monitorizado *online*, sendo em média $4 \text{ m}^3/\text{h}$, refutando a hipótese de o caudal de entrada ser $2 \text{ m}^3/\text{h}$.

Apesar de vários resultados experimentais indicarem uma percentagem de adsorção de 30% (secções 5.2 e 5.3), os modelos testados sugerem que a percentagem de adsorção será maior. Isto seria possível se houvesse algo no interior do sistema, para além da biomassa, que estivesse a adsorver ou a degradar o traçador.

Este trabalho foi exploratório e permitiu inferir sobre o comportamento hidráulico dos reactores que fazem parte do tratamento biológico da ETARI. Para um conhecimento mais detalhado de cada um deles, sugere-se a realização de ensaios estímulo-resposta individualizados, i.e., a cada reactor *per si*.

Os resultados deste estudo demonstram que a homogeneidade pretendida nos reactores é conseguida podendo mesmo ser testada a redução (em número ou frequência de funcionamento) dos vários equipamentos de agitação e correntes de recirculação. Se com estas medidas se conseguir igual performance de homogeneização, a empresa poderá beneficiar de uma redução de custos de manutenção e de operação.

Este trabalho permitiu conhecer com algum detalhe o comportamento hidrodinâmico da ETARI, estando agora a empresa na posse de dados que permitem desenvolver

acções com objectivo de otimizar a tecnologia instalada, propondo novos parâmetros de trabalho e a eventual alteração do funcionamento de alguns equipamentos. Os resultados obtidos possibilitam igualmente antecipar problemas e planear operações de forma eficiente com vista à melhoria do desempenho da ETARI, a nível da qualidade do efluente nas diversas etapas, reduzindo custos de operação e manutenção.

Referências Bibliográficas

- (AWWA), A. W. W. A. (1996). *Tracer Studies in Water Treatment Facilities: A Protocol and Case Studies*. U.S.A.: AWWA.
- Azbar, N., & Yonar, T. (2004). Comparative evaluation of a laboratory and fullscale treatment alternatives for the vegetable oil refining industry wastewater (VORW) 39 (7), 869e875. *Process Biochem.*, 39(7), 869-875.
- Azenha, C. S. R. (2012). *Study and optimization of the operation of an industrial WWTP*. Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Basibuyuk, M., & Kalat, D. G. (2004). The use of waterworks sludge for the treatment of vegetable oil refinery industry wastewater. *Environ. Technol.*, 25(3), 373-380.
- Borges, A. C., Matos, A. T. d., Calijuri, M. d. C., Oliveira, G. H. H. d., & Roldão, J. S. E. (2009). Uso de traçadores para avaliação da hidrodinâmica de sistemas alagados construídos operando sob condições climáticas tropicais. *Engenharia Agrícola, Jaboticabal*, 29(2), 301-310.
- Carvalho, K. Q. d., Salgado, M. T., Passig, F. H., & Pires, E. C. (2008). Avaliação hidrodinâmica de reator UASB submetido à variação cíclica de vazão. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 13(2), 226-235.
- Cheremisinoff, N. P. (1996). *Biotechnology for waste and wastewater treatment* (Vol. 1). New Jersey: Noyes Publications.
- Dantas, M. A. R. (1998). Aplicação de Traçadores para Avaliação de Características Hidrodinâmicas em Reatores Biológicos. *Relatório do PROSAB/RN*, 21.
- Davis, S. N., Thompson, G. M., Bentley, H. W., & Stiles, G. (1980). Ground-Water Tracers—A Short Review. *Ground Water*, 18(1), 14-23.
- de Castro, F. M. S. (2010). *Estudo do comportamento hidrodinâmico de uma nova proposta de configuração interna para reator UASB*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.
- De Nardi, I. R., Zaiat, M., & Foresti, E. (1999). Influence of the tracer characteristics on hydrodynamic models of packed-bed bioreactors. *Bioprocess Engineering*, 21, 469-476.
- Diaz, E., Mohedano, A. F., Calvo, L., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2007). Hydrogenation of phenol in aqueous phase with palladium on activated carbon catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 131, 65-71.
- Dierberg, F. E., & DeBusk, T. A. (2005). An evaluation of two tracers in surface-flow wetlands: Rhodamine-WT and lithium. *Wetlands*, 25(1), 8-25.

- Eckenfelder, W. W., & Grau, P. (1992). *Activated sludge process design and control: theory and practice* (Vol. 1). Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc.
- Filho, J. L. R. P. (2011). *Remoção de Matéria Orgânica Carbonácea e Nitrogênio em Reator Aeróbio-Anóxico de Leito Fixo (RAALF) Aplicado ao Pós-Tratamento de Efluente de Reator Anaeróbio*. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Flury, M., & Wai, N. N. (2003). Dyes as tracers for vadose zone hydrology. *Reviews of Geophysics*, 41(1).
- Fogler, H. S. (1999). *Elements of chemical reaction engineering* (Vol. 817): Prentice-Hall International London.
- Fonseca, M. M., & Teixeira, J. A. (2007). *Reactores Biológicos - Fundamentos e Aplicações*.
- Goffi, A. d. S., Passig, F. H., Carvalho, K. Q. d., Ribeiro, A. C., & Baettker, E. C. (2012). *Características hidrodinâmicas de um reator anaeróbio-aeróbio de leito fixo tratando esgoto sanitário*. Paper presented at the SICITE XVII, Curitiba.
- Gray, N. F. (2004). *Biology of Wastewater Treatment* (2 ed. Vol. 4). University of Dublin: Imperial College Press.
- Grobicki, A., & Stuckey, D. C. (1992). Hydrodynamic characteristics of upflow anaerobic baffle reactor. *Water Research*, 26(3), 371-378.
- Günder, B. (2001). *The membrane-coupled activated sludge process in municipal wastewater treatment* (Vol. 1). Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc.
- IAEA. (2011). Radiotracer applications in wastewater treatment plants *Training Course Series* (Vol. 49). Vienna: International Atomic Energy Agency.
- Jiménez, B., Noyola, A., & Capdeville, B. (1988a). Selected dyes for residence time distribution in bioreactors. *Biotechnology Techniques*, 2, 77-82.
- Kasnavia, T., Vu, D., & Sabatini, D. A. (1999). Fluorescent dye and media properties affecting sorption and tracer selection. *Ground water*, 37(3), 376-381.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering*: John Wiley & Sons.
- Lima, C. A. A. (2001). *Tratamento de esgoto sanitário em reator horizontal de leito fixo (RAHLF) - Escala Piloto*. Doctor, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Lin, S. D., & Lee, C. C. (2007). *Water and wastewater calculations manual*. New York.
- Martifer, & Prio. (2008a). Neutralização/Degomagem *Manual de Operações*.
- Martifer, & Prio. (2008b). Transesterificação *Manual de Operações*.
- Meneses, C. G. R., Saraiva, L. B., Melo, H. N. d. S., Melo, J. L. d. S., & Silva, F. R. G. e. (2005). *Aplicação de corante artificial como traçador para determinação do*

- modelo hidrodinâmico*. Paper presented at the 23^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- Metcalf, L., & Eddy, H. P. (2003). *Wastewater Engineering - Treatment Disposal and Reuse* (4th editon ed.). New York: McGraw-Hill.
- Mohammadi, T., & Esmaelifar, A. (2005). Wastewater treatment of a vegetable oil factory by a hybrid ultrafiltration-activated carbon process. *J. Membr. Sci.*, 254(1-2), 129-137.
- Olivet, D., Valls, J., Gordillo, M., Freixo, A., & Sanchez, A. (2005). Application of residence time distribution technique to the study of the hydrodynamic behaviour of a full-scale wastewater treatment plant plug-flow bioreactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(4), 425-432.
- Oswal, N., Sarma, P. M., Zinjarde, S. S., & Pant, A. (2002). Palm oil mill effluent treatment by a tropical marine yeast. *Bioresources Technology*, 85(35-37).
- Parr, J., Smith, M., & Shaw, R. (1999). Wastewater Treatment Options. *Water and Environmental Health at London and Loughborough, Technical brief n°64*.
- Redox. (2010). *Manual FBR Martifer*.
- Redox, & Martifer. (2009). *Memória descritiva: Sistema de Tratamento de Águas Residuais de Prio Biocombustíveis*.
- Saatci, Y., Arslan, E. I., & Konar, V. (2003). Removal of total lipids and fatty acids from sunflower oil factory effluent by UASB reactor. *Bioresour. Technol.*, 87(3), 269-272.
- Sabah, E., Çınar, M., & Çelik, M. S. (2007). Decolorization of vegetable oils: adsorption mechanism of b-carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chem.*, 100(4), 1661-1668.
- Silva, L. L. d., Donnici, C. L., Ayala, J. D., Freitas, C. H. d., Moreira, R. M., & Pinto, A. M. F. (2009). Traçadores: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos. *Química Nova*, 32, 1576-1585.
- Smart, P., & Laidlaw, I. (1977). An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. *Water resources research*, 13(1), 15-33.
- Smith, S., & Pretorius, W. (2002). The conservative behaviour of fluorescein. *WATER SA-PRETORIA*-, 28(4), 403-406.
- Soares, J. H. P. (1985). *Uso de traçadores na modelagem de unidades de aeração e decantação em tratamento de esgotos.*, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Sridhar, S., Kale, A., & Khan, A. A. (2002). Reverse osmosis of edible vegetable oil industry effluent. *J. Membr. Sci.*, 205(1-2), 83-90.

- Toscani, D. C. (2010). *Avaliação e aplicação de simulações matemáticas para definição de regime hidráulico e constantes cinéticas de remoção de matéria orgânica em reatores de tratamento de esgoto sanitário*. Master, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Trillat, M. A. (1899). Sur l'emploi des matières colorantes pour la recherche de l'origine des sources et des eaux d'infiltration. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, 128, 698-702.
- Vijayaraghavan, K., Ahmad, D., & Aziz, M. E. B. A. (2007). Aerobic treatment of palm oil mill effluent. *Journal of Environmental Management* 82, 82, 24-31. doi: 10.1016/j.jenvman.2005.11.016
- WEF, ASCE, & EWRI. (2005). Biological nutrient removal (BNR) operation in wastewater treatment plants *Manuals and Reports on Engineering Practice* (Vol. 109). New York: WEF, ASCE, EWRI, WEF Press.
- Young, H. W., & Young, J. C. (1988). Hydraulic characteristics of upflow anaerobic filter. *Journal of Environment Engineering*, 114, 621-638.
- Zabel, T. (1984). The Scientific Basis of Flotation. *Martinus Nijhof Publishers, The Hague*, 349.

Anexo A: Modelização hidrodinâmica

Modelo 2: dois CSTR em série

Condições iniciais:

$$\begin{array}{lll}
 Q = 4 \text{ m}^3/\text{h} & Q_r = 3+1.8 = 4.8 \text{ m}^3/\text{h} & \alpha = \frac{Q_r}{Q} = 1.2 \\
 V_1 \neq V_2 & V_1 = 7.5 \text{ m}^3 & V_2 = 195 \text{ m}^3 \\
 \tau_1 = \frac{V_1}{(1 + \alpha)Q} & \tau_2 = \frac{V_2}{(1 + \alpha)Q} & \tau = \frac{V_1 + V_2}{Q} = 50.625 \text{ m}^3/\text{h}
 \end{array}$$

- Foi considerado Q_r como o caudal proveniente do reactor biológico 1 (3 m³/h) e da recirculação de lamas do DAF 2 (1.8 m³/h).

O estudo começou com a resolução dos balanços mássicos ao traçador em cada reactor:

Reactor 1:

$$\begin{aligned}
 QC_E + \alpha QC_2 &= (1 + \alpha)QC_1 + V_1 \frac{dC_1}{dt} \\
 \frac{1}{1 + \alpha}C_E + \frac{\alpha}{1 + \alpha}C_2 &= C_1 + \tau_1 \frac{dC_1}{dt}
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

Aplicando transformadas de Laplace:

$$\begin{aligned}
 \frac{\alpha}{1 + \alpha} \overline{C_2} &= \overline{C_1} + \tau_1 s \overline{C_1} - \tau_1 C^o \\
 \frac{\alpha}{1 + \alpha} \overline{C_2} &= \overline{C_1} (1 + \tau_1 s) - \tau_1 C^o
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

Reactor 2:

$$\begin{aligned}
 (1 + \alpha)QC_1 &= (1 + \alpha)QC_2 + V_2 \frac{dC_2}{dt} \\
 C_1 &= C_2 + \tau_2 \frac{dC_2}{dt}
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

Aplicando transformadas de Laplace:

$$\overline{C_1} = \overline{C_2} + \tau_2 s \overline{C_2}$$

$$\overline{C_1} = \overline{C_2}(1 + \tau_2 s) \quad (\text{A.4})$$

Substituindo (A.2) em (A.4):

$$\frac{\alpha}{1 + \alpha} \overline{C_2} = \overline{C_2}(1 + \tau_1 s)(1 + \tau_2 s) - \tau_1 C^o$$

$$\overline{C_2} = \frac{\tau_1 C^o}{(1 + \tau_1 s)(1 + \tau_2 s) - \frac{\alpha}{1 + \alpha}} \quad (\text{A.5})$$

Desenvolvendo o denominador do 2º membro de (A.5):

$$\begin{aligned} (1 + \tau_1 s)(1 + \tau_2 s) - \frac{\alpha}{1 + \alpha} &= \\ &= s^2 + \frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_1 \tau_2} s + \frac{1 - \frac{\alpha}{1 + \alpha}}{\tau_1 \tau_2} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Aplicando o método das frações parciais a (A.5), em que s_1 e s_2 são as raízes do polinómio de 2º grau (A.6):

$$\frac{Z}{(s - s_1)(s - s_2)} = \frac{O}{s - s_1} + \frac{W}{s - s_2} \quad (\text{A.7})$$

Onde:

$$Z = \frac{C^o}{\tau_2}$$

$$O = \frac{Z}{(s_1 - s_2)} \quad W = \frac{Z}{(s_2 - s_1)}$$

Usando (A.7), a inversa da transformada de Laplace de (A.5) será:

$$C_2(t) = Oe^{(s_1 t)} + We^{(s_2 t)} \quad (\text{A.8})$$

Modelo 3: três CSTR em série

Condições iniciais:

$$Q = 5.8 \text{ m}^3/\text{h} \quad Q_r = 3 \text{ m}^3/\text{h} \quad \alpha = \frac{Q_r}{Q} = 0.517$$

$$V_1 \neq V_2 = V_3 \quad V_1 = 7.5 \text{ m}^3 \quad V_2 = V_3 = 97.5 \text{ m}^3$$

$$\tau_1 = \frac{V_1}{(1 + \alpha)Q} \quad \tau_2 = \frac{V_2}{(1 + \alpha + \beta)Q} \quad \tau_3 = \frac{V_3}{(1 + \alpha + \beta)Q}$$

$$\tau = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{Q} = 34.9 \text{ m}^3/\text{h} \quad C_0 = \frac{m_{\text{traçador}}}{V_1} \quad C_E = 0 \text{ mg / L}$$

- Foi considerado Q como o caudal proveniente do DAF 1 (4 m³/h) e da recirculação de lamas do DAF 2 (1.8 m³/h), este último sem traçador.

O estudo começou com a resolução dos balanços mássicos ao traçador em cada reactor:

Reactor 1:

$$QC_E + \alpha QC_3 = (1 + \alpha)QC_1 + V_1 \frac{dC_1}{dt}$$

$$\frac{1}{1 + \alpha} C_E + \frac{\alpha}{1 + \alpha} C_3 = C_1 + \tau_1 \frac{dC_1}{dt} \quad (\text{A.9})$$

Aplicando transformadas de Laplace:

$$\begin{aligned}\frac{\alpha}{1+\alpha}\overline{C_3} &= \overline{C_1} + \tau_1 s \overline{C_1} - \tau_1 C^o \\ \frac{\alpha}{1+\alpha}\overline{C_3} &= (1+\tau_1 s)\overline{C_1} - \tau_1 C^o\end{aligned}\tag{A.10}$$

Reactor 2:

$$\begin{aligned}(1+\alpha)QC_1 + \beta QC_3 &= (1+\alpha+\beta)QC_2 + V_2 \frac{dC_2}{dt} \\ \frac{1+\alpha}{1+\alpha+\beta}C_1 + \frac{\beta}{1+\alpha+\beta}C_3 &= C_2 + \tau_2 \frac{dC_2}{dt}\end{aligned}\tag{A.11}$$

Aplicando transformadas de Laplace:

$$\begin{aligned}\frac{1+\alpha}{1+\alpha+\beta}\overline{C_1} + \frac{\beta}{1+\alpha+\beta}\overline{C_3} &= \overline{C_2} + \tau_2 s \overline{C_2} \\ \frac{1+\alpha}{1+\alpha+\beta}\overline{C_1} + \frac{\beta}{1+\alpha+\beta}\overline{C_3} &= (1+\tau_2 s)\overline{C_2}\end{aligned}\tag{A.12}$$

Reactor 3:

$$\begin{aligned}(1+\alpha+\beta)QC_2 &= (1+\alpha+\beta)QC_3 + V_3 \frac{dC_3}{dt} \\ C_2 &= C_3 + \tau_3 \frac{dC_3}{dt}\end{aligned}\tag{A.13}$$

Aplicando transformadas de Laplace:

$$\begin{aligned}\overline{C_2} &= \overline{C_3} + \tau_3 s \overline{C_3} \\ \overline{C_3} &= \frac{1}{1+\tau_3 s}\overline{C_2}\end{aligned}\tag{A.14}$$

Substituindo (A.14) em (A.12):

$$\frac{1+\alpha}{1+\alpha+\beta}\overline{C_1} + \frac{\beta}{1+\alpha+\beta}\overline{C_3} = \overline{C_3}(1+\tau_2 s)(1+\tau_3 s)$$

$$\overline{C}_1 = \overline{C}_3 \left[(1 + \tau_2 s)(1 + \tau_3 s) - \frac{\beta}{1 + \alpha + \beta} \right] \frac{1 + \alpha + \beta}{1 + \alpha} \quad (\text{A.15})$$

Substituindo (A.15) em (A.10):

$$\frac{\alpha}{1 + \alpha} \overline{C}_3 = \overline{C}_3 \left[(1 + \tau_2 s)(1 + \tau_3 s) - \frac{\beta}{1 + \alpha + \beta} \right] \frac{1 + \alpha + \beta}{1 + \alpha} (1 + \tau_1 s) - \tau_1 C^o$$

$$\overline{C}_3 = \frac{\tau_1 C^o}{[(1 + \tau_2 s)(1 + \tau_3 s) - A]B(1 + \tau_1 s) - C} \quad (\text{A.16})$$

Sendo:

$$A = \frac{\beta}{1 + \alpha + \beta} \quad B = \frac{1 + \alpha + \beta}{1 + \alpha} \quad C = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

Desenvolvendo o denominador do 2º membro de (A.16):

$$\begin{aligned} & [(1 + \tau_2 s)(1 + \tau_3 s) - A]B(1 + \tau_1 s) - C = \\ & = s^3 + \frac{\tau_1 \tau_2 + \tau_2 \tau_3 + \tau_1 \tau_3}{\tau_1 \tau_2 \tau_3} s^2 + \frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 - A \tau_1}{\tau_1 \tau_2 \tau_3} s + \frac{B - AB - C}{B \tau_1 \tau_2 \tau_3} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Aplicando o método das fracções parciais a (A.16), em que s_1 , s_2 e s_3 são as raízes do polinómio de 3º grau (A.17):

$$\frac{Z}{(s - s_1)(s - s_2)(s - s_3)} = \frac{O}{s - s_1} + \frac{W}{s - s_2} + \frac{K}{s - s_3} \quad (\text{A.18})$$

Onde:

$$Z = \frac{C^0}{B\tau_2\tau_3}$$

$$O = \frac{Z}{(s_1 - s_2)(s_1 - s_3)} \quad W = \frac{Z}{(s_2 - s_1)(s_2 - s_3)} \quad K = \frac{Z}{(s_3 - s_1)(s_3 - s_2)}$$

Usando (A.18), a inversa da transformada de Laplace de (A.16) será:

$$\overline{C_3} = Oe^{(s_1 t)} + We^{(s_2 t)} + Ke^{(s_3 t)} \quad (\text{A.19})$$

Colocando-se a hipótese de a corrente de recirculação proveniente do DAF 2 conter traçador, foi testado este modelo com as seguintes condições iniciais alteradas:

$$Q = 4 \text{ m}^3/\text{h} \quad Q_r = 3+1.8 = 4.8 \text{ m}^3/\text{h} \quad \alpha = \frac{Q_r}{Q} = 1.2$$

Em que se considera que o caudal de recirculação engloba a recirculação do tanque de arejamento ao tanque de contacto e a recirculação de lamas do DAF 2, ambas as correntes com a mesma concentração de traçador.

Modelo 4:

Condições iniciais:

$$Q = 4 \text{ m}^3/\text{h} \quad Q_r = 3+1.8 = 4.8 \text{ m}^3/\text{h} \quad \alpha = \frac{Q_r}{Q} = 1.2$$

$$V_1 \neq V_2 \neq V_3 = V_4 \quad V_1 = \psi 7.5 \text{ m}^3 \quad V_2 = 7.5 - V_1$$

$$V_3 = V_4 = 97.5 \text{ m}^3 \quad \tau_1 = \frac{V_1}{(1 + \alpha + \delta)Q} \quad \tau_2 = \frac{V_2}{(1 + \alpha + \delta)Q}$$

$$\tau_3 = \tau_4 = \frac{V_{3 \text{ ou } 4}}{(1 + \alpha + \beta)Q} \quad \tau = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4}{Q} = 50.625 \text{ m}^3/\text{h} \quad C_E = 0 \text{ mg} / L$$

- Foi considerado Q_r como o caudal proveniente do reactor biológico 1 (3 m³/h) e da recirculação de lamas do DAF 2 (1.8 m³/h).

O estudo começou com a resolução dos balanços mássicos ao traçador em cada reactor:

Reactor 1:

$$QC_E + \alpha QC_4 + \delta QC_2 = (1 + \alpha + \delta)QC_1 + V_1 \frac{dC_1}{dt}$$

$$\frac{\alpha}{1 + \alpha + \delta}C_4 + \frac{\delta}{1 + \alpha + \delta}C_2 = C_1 + \tau_1 \frac{dC_1}{dt} \quad (\text{A.20})$$

Aplicando transformadas de Laplace:

$$\frac{\alpha}{1 + \alpha + \delta}\overline{C}_4 + \frac{\delta}{1 + \alpha + \delta}\overline{C}_2 = \overline{C}_1 + \tau_1 s\overline{C}_1 - \tau_1 C^0$$

$$\frac{\alpha}{1 + \alpha + \delta}\overline{C}_4 + \frac{\delta}{1 + \alpha + \delta}\overline{C}_2 = \overline{C}_1(1 + \tau_1 s) - \tau_1 C^0 \quad (\text{A.21})$$

Reactor 2:

$$(1 + \alpha + \delta)QC_1 = \delta QC_2 + (1 + \alpha)QC_2 + V_2 \frac{dC_2}{dt}$$

$$C_1 = C_2 + \tau_2 \frac{dC_2}{dt} \quad (\text{A.22})$$

Aplicando transformadas de Laplace:

$$\overline{C}_1 = \overline{C}_2 + \tau_2 s\overline{C}_2$$

$$\overline{C}_1 = \overline{C}_2(1 + \tau_2 s) \quad (\text{A.23})$$

Reactor 3:

$$(1 + \alpha)QC_2 + \beta C_4 = (1 + \alpha + \beta)QC_3 + V_3 \frac{dC_3}{dt}$$

$$\frac{1 + \alpha}{1 + \alpha + \beta}C_2 + \frac{\beta}{1 + \alpha + \beta}C_4 = C_3 + \tau_3 \frac{dC_3}{dt} \quad (\text{A.24})$$

Aplicando transformadas de Laplace:

$$\frac{1 + \alpha}{1 + \alpha + \beta} \overline{C_2} + \frac{\beta}{1 + \alpha + \beta} \overline{C_4} = \overline{C_3} + \tau_3 s \overline{C_3}$$
$$\frac{1 + \alpha}{1 + \alpha + \beta} \overline{C_2} + \frac{\beta}{1 + \alpha + \beta} \overline{C_4} = \overline{C_3} (1 + \tau_3 s) \quad (\text{A.25})$$

Reactor 4:

$$(1 + \alpha + \beta)QC_3 = (1 + \alpha + \beta)QC_4 + V_4 \frac{dC_4}{dt}$$
$$C_3 = C_4 + \tau_4 \frac{dC_4}{dt} \quad (\text{A.26})$$

Aplicando transformadas de Laplace:

$$\overline{C_3} = \overline{C_4} + \tau_4 s \overline{C_4}$$
$$\overline{C_3} = \overline{C_4} (1 + \tau_4 s) \quad (\text{A.27})$$

Substituindo (A.27) em (A.25):

$$\frac{1 + \alpha}{1 + \alpha + \beta} \overline{C_2} + \frac{\beta}{1 + \alpha + \beta} \overline{C_4} = \overline{C_4} (1 + \tau_3 s)(1 + \tau_4 s)$$
$$\overline{C_2} = \overline{C_4} \left[\frac{1 + \alpha + \beta}{1 + \alpha} (1 + \tau_3 s)(1 + \tau_4 s) - \frac{\beta}{1 + \alpha} \right] \quad (\text{A.28})$$

Substituindo (A.28) em (A.23):

$$\overline{C_1} = \overline{C_4} \left[\frac{1 + \alpha + \beta}{1 + \alpha} (1 + \tau_2 s)(1 + \tau_3 s)(1 + \tau_4 s) - \frac{\beta}{1 + \alpha} (1 + \tau_2 s) \right] \quad (\text{A.29})$$

Substituindo (A.28) e (A.29) em (A.21):

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha}{1+\alpha+\delta} \overline{C_4} + \frac{\delta}{1+\alpha+\delta} \left[\frac{1+\alpha+\beta}{1+\alpha} (1+\tau_3s)(1+\tau_4s)(1+\tau_4s) - \frac{\beta}{1+\alpha} \right] \overline{C_4} = \\ & = \left[\frac{1+\alpha+\beta}{1+\alpha} (1+\tau_2s)(1+\tau_3s)(1+\tau_4s)(1+\tau_4s) - \frac{\beta}{1+\alpha} (1+\tau_2s) \right] \overline{C_4} (1+\tau_1s) - \tau_1 C^0 \\ \overline{C_4} & = \frac{\tau_1 C^0}{-A - B(1+\tau_3s)(1+\tau_4s) + C + D(1+\tau_1s)(1+\tau_2s)(1+\tau_3s)(1+\tau_4s) - E(1+\tau_1s)(1+\tau_2s)} \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

Onde:

$$A = \frac{\alpha}{1+\alpha+\delta} \quad B = \frac{\delta(1+\alpha+\beta)}{(1+\alpha)(1+\alpha+\delta)} \quad C = \frac{\delta\beta}{(1+\alpha)(1+\alpha+\delta)} \quad D = \frac{1+\alpha+\beta}{1+\alpha} \quad E = \frac{\beta}{1+\alpha}$$

Desenvolvendo o denominador do 2º membro de (A.30):

$$\begin{aligned} & -A - B(1+\tau_3s)(1+\tau_4s) + C + D(1+\tau_1s)(1+\tau_2s)(1+\tau_3s)(1+\tau_4s) - E(1+\tau_1s)(1+\tau_2s) = \\ & = s^4 + \frac{\tau_1\tau_3\tau_4 + \tau_2\tau_3\tau_4 + \tau_1\tau_2\tau_3 + \tau_1\tau_2\tau_4}{\tau_1\tau_2\tau_3\tau_4} s^3 + \frac{D(\tau_3\tau_4 + \tau_1\tau_4 + \tau_1\tau_3 + \tau_2\tau_4 + \tau_2\tau_3 + \tau_1\tau_2) - B\tau_3\tau_4}{D\tau_1\tau_2\tau_3\tau_4} s^2 + \\ & + \frac{-B(\tau_3 + \tau_4) + D(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4) - E(\tau_1 + \tau_2)}{D\tau_1\tau_2\tau_3\tau_4} s + \frac{D - B - E + C - A}{D\tau_1\tau_2\tau_3\tau_4} \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Aplicando o método das fracções parciais a (A.30), em que s_1 , s_2 , s_3 e s_4 são as raízes do polinómio de 3º grau (A.31):

$$\frac{Z}{(s-s_1)(s-s_2)(s-s_3)(s-s_4)} = \frac{O}{s-s_1} + \frac{W}{s-s_2} + \frac{K}{s-s_3} + \frac{R}{s-s_4} \quad (\text{A.32})$$

Onde:

$$Z = \frac{C^0}{D\tau_2\tau_3\tau_4}$$

$$O = \frac{Z}{(s_1 - s_2)(s_1 - s_3)(s_1 - s_4)} \quad W = \frac{Z}{(s_2 - s_1)(s_2 - s_3)(s_2 - s_4)} \quad K = \frac{Z}{(s_3 - s_1)(s_3 - s_2)(s_3 - s_4)} \quad R = \frac{Z}{(s_4 - s_1)(s_4 - s_2)(s_4 - s_3)}$$

Usando (A.32), a inversa da transformada de Laplace de (A.30) será:

$$C_4(t) = Oe^{(s_1t)} + We^{(s_2t)} + Ke^{(s_3t)} + Re^{(s_4t)} \quad (\text{A.33})$$

Anexo B: Auditoria à ETARI

Tabela B.1: Características do afluente à ETARI da Prio Biocombustíveis, no ano 2012.

2012	Caudal (m ³)	Caudal (m ³ /d)	CQO (mg/L)	ST (g/L)	pH
Janeiro	1.264,66	45,17	14.833,93	-----	5,41
Fevereiro	1.147,37	52,06	38.901,92	17,24	5,49
Março	1.033,12	41,16	97.716,35	24,23	5,27
Abril	1.039,87	40,00	64.565,77	22,55	5,96
Mai	918,48	36,74	70.469,26	-----	5,78
Junho	1.278,76	44,10	74.267,74	-----	5,41
Julho	731,63	34,79	23.258,80	-----	5,37
Agosto	1.069,22	48,60	29.801,54	-----	5,63
Setembro	1.413,02	50,47	45.805,52	-----	5,36
Outubro	365,89	16,63	29.320,00	-----	5,26
Novembro	911,75	37,99	39.977,83	-----	5,37
Dezembro	775,68	32,32	38.518,33	-----	5,11
Média	995,79	40,00	47286,42	21,34	5,45

- Tendo em conta os pontos de amostragem no esquema da ETARI (tópico 3.2.2):

Tabela B.2: Valores médios de CQO nos pontos de amostragem e eficiências de remoção das diferentes etapas de tratamento

2012	CQO (mg/L)					% Remoção			
	A	B	R1	R2	E	Processo físico-químico	Processo biológico	Separação da biomassa	Global
Janeiro	14.833,93	8143,16	1620,00	1831,37	1319,48	45,10%	83,80%	18,55%	91,10%
Fevereiro	38.901,92	6688,62	1088,64	1251,49	929,04	82,81%	86,11%	14,66%	97,61%
Março	97.716,35	11001,85	516,00	715,58	244,96	88,74%	97,77%	52,53%	99,75%
Abril	64.565,77	6617,73	413,04	635,00	248,92	89,75%	96,24%	39,73%	99,61%
Maiο	70.469,26	10232,26	620,93	813,11	300,73	85,48%	97,06%	51,57%	99,57%
Junho	74.267,74	6222,94	983,74	1097,48	557,37	91,62%	91,04%	43,34%	99,25%
Julho	23.258,80	8540,40	714,10	884,48	527,40	63,28%	93,82%	26,14%	97,73%
Agosto	29.801,54	6667,69	707,46	889,35	560,35	77,63%	91,60%	20,79%	98,12%
Setembro	45.805,52	7853,79	790,79	993,48	479,74	82,85%	93,89%	39,33%	98,95%
Outubro	29.320,00	15269,09	1287,14	1807,59	804,27	47,92%	94,73%	37,51%	97,26%
Novembro	39.977,83	8282,61	957,43	1082,57	461,78	79,28%	94,42%	51,77%	98,84%
Dezembro	38.518,33	8668,75	937,83	1045,50	700,38	77,49%	91,92%	25,32%	98,18%
Média	47286,42	8682,41	886,43	1087,25	594,53	76,00%	92,70%	35,10%	98,00%

Tabela B.3: Valores médios de ST nos pontos de amostragem e eficiências de remoção das diferentes etapas de tratamento.

2012	ST (g/L)						% Remoção			
	A	B	R1	R2	F	E	Processo físico-químico	Processo biológico	Separação da biomassa	Global
Janeiro	-----	1,43	9,95	10,08	29,63	1,04	-----	27,00%	89,55%	65,56%
Fevereiro	17,24	1,96	8,92	8,94	30,00	1,33	88,63%	32,25%	85,12%	92,30%
Março	24,23	1,90	9,65	10,09	30,00	1,47	92,18%	22,55%	84,80%	93,94%
Abril	22,55	1,68	8,78	8,86	30,00	1,33	92,55%	20,57%	84,80%	94,09%
Maiο	-----	2,92	9,43	9,77	30,67	1,91	-----	34,59%	79,73%	74,09%
Junho	-----	2,33	8,10	8,31	32,58	2,14	-----	8,12%	73,53%	70,95%
Julho	-----	2,99	9,08	9,15	33,00	1,52	-----	48,98%	83,21%	79,34%
Agosto	-----	4,58	9,12	8,90	33,00	3,68	-----	19,69%	59,65%	50,16%
Setembro	-----	1,93	8,46	8,54	33,00	1,54	-----	20,23%	81,80%	79,14%
Outubro	-----	3,80	9,87	9,97	33,00	2,00	-----	47,19%	79,71%	72,84%
Novembro	-----	1,93	8,94	8,93	33,00	1,52	-----	21,45%	82,99%	79,41%
Dezembro	-----	1,87	10,22	10,25	33,00	1,44	-----	22,77%	85,89%	80,45%
Média	21,34	2,44	9,21	9,32	31,74	1,74	91,12%	27,12%	80,90%	77,69%

Tabela B.4: Valores médios de F/M, TRS e C:N:P.

2012	F/M [d ⁻¹]	TRS [d]	C:N:P
Janeiro	0,20	22,07	585:0:4
Fevereiro	0,18	19,26	514:0:4
Março	0,23	20,36	908:0,4:7
Abril	0,14	20,63	662:0:10
Maiο	0,29	19,62	1023:0,3:14
Junho	0,16	14,04	613:0,1:14
Julho	0,12	22,16	854:0:14
Agosto	0,17	14,68	667:0:33
Setembro	0,25	14,45	425:0:19
Outubro	0,16	25,67	1291:0:15
Novembro	0,20	19,01	840:0:5
Dezembro	0,16	23,36	867:0:4
Média	0,19	19,61	770,6:0,1:11,9

Tabela B.5: Parâmetros do efluente final e respectivos VLE.

2012	CQO (mg/L)	ST (g/L)	pH	NH ₄ ⁺ (mg/L)
VLE	≤ 2000	≤ 8,5	6-12	≤ 100
Janeiro	1620,00	1,57	7,47	1,73
Fevereiro	1088,64	0,97	7,36	2,49
Março	516,00	1,04	7,52	7,30
Abril	413,04	1,33	7,35	5,57
Maiο	620,93	1,47	7,22	4,24
Junho	983,74	1,33	7,03	3,63
Julho	714,10	1,91	7,17	2,66
Agosto	707,46	2,14	6,96	2,79
Setembro	790,79	1,52	7,40	3,30
Outubro	1287,14	3,68	7,7	5,89
Novembro	957,43	1,54	7,4	15,83
Dezembro	937,83	2,00	7,0	17
Média	886,43	1,71	7,30	6,02

Anexo C: Avaliação dos efeitos inibidores da eosina Y à actividade microbiana

Tabela C.1: Espécies presentes nas lamas biológicas no início e fim do ensaio de toxicidade.

Dia 0	Reactor	Dia 4	Resultados
Ameba ++++ Zooglea ++ Filamentosas ++ Vorticella ++(+) Opercularia ++(+) Rotíferos +	1	Ameba +++ Zooglea +++ Filamentosas ++ (+) Vorticella ++(+) Opercularia ++(+) Rotíferos + Ameba ++(+) Zooglea +++ Filamentosas ++(+) Vorticella +++ Opercularia ++(+) Rotíferos +	Fauna mantém-se +/- constante, há um ligeiro aumento de zooglea e de filamentosas relativamente a 26/11
	2	Ameba +++ Zooglea +++ Filamentosas ++(+) Vorticella +++ Opercularia ++(+) Rotíferos +	Muito semelhante à amostra 1
	3	Ameba +++ Zooglea +++ Filamentosas ++(+) Vorticella ++(+) Opercularia ++(+) Rotíferos ++ Ovos de rotíferos ++(+) Dexiostoma/Colpidium(+)	Existe aumento de ovos e espécimen de rotíferos e aparecimento de Dexiostoma/Colpidium(+) (mau bioindicador)
	4	Ameba +++ Zooglea +++(+) Filamentosas ++(+) Vorticella ++(+) Opercularia ++(+) Rotíferos ++(+) Ovos de rotíferos ++(+) Dexiostoma/Colpidium ++(+)	Existe aumento de espécimen de rotíferos, de Dexiostoma/Colpidium(+) (mau bioindicador) e de Zooglea

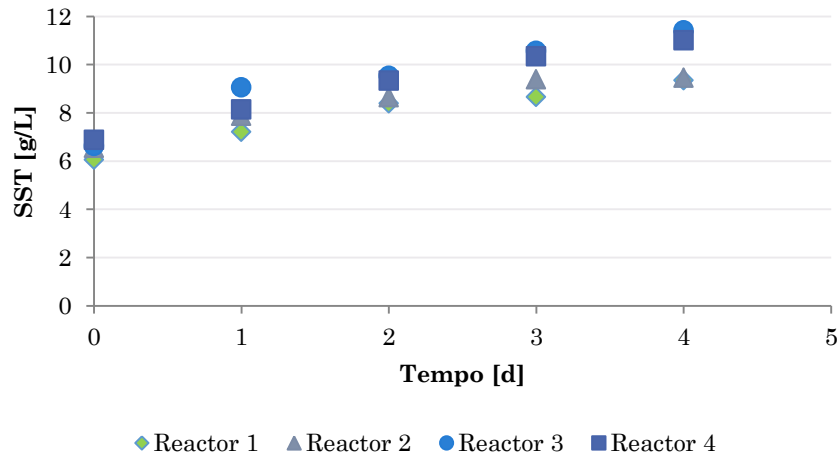


Figura C.1: Evolução da concentração de SST nos diferentes reactores ao longo do tempo.

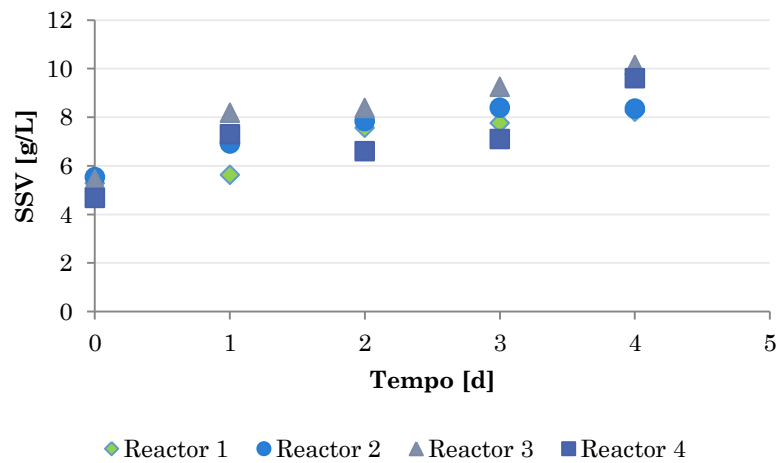


Figura C.2: Evolução da concentração de SSV nos diferentes reactores ao longo do tempo.

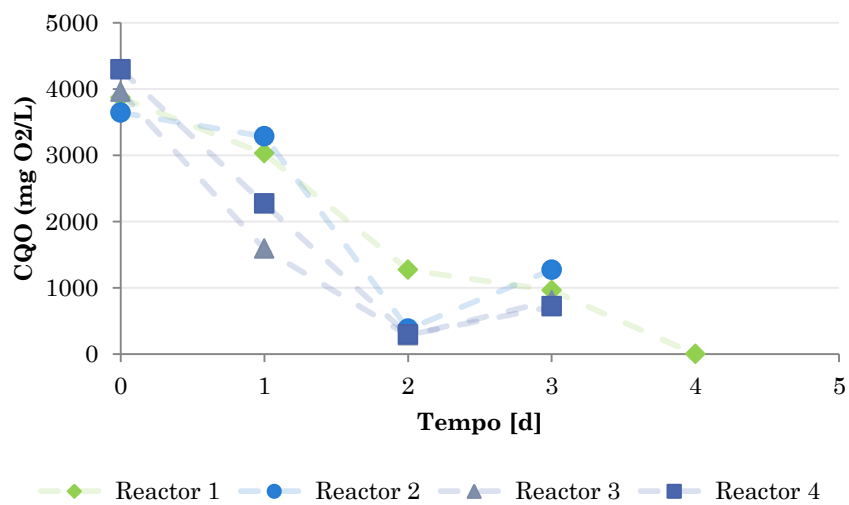


Figura C.3: Evolução da concentração de CQO nos diferentes reactores ao longo do tempo.