



**Universidade de Aveiro**  
**2013**

Departamento de Ambiente e Ordenamento

**Cátia Sofia Pereira**  
**Couras**

**Biodegradação de efluentes de**  
**madeira em reatores anaeróbios**





**Cátia Sofia Pereira**  
**Couras**

**Biodegradação de efluentes de**  
**madeira em reatores anaeróbios**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob orientação científica da Doutora Maria Helena Gomes de Almeida Gonçalves Nadais, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.



Dedico esta tese à Tânia Gameiro, à minha orientadora, aos meus pais e amigos.

*"It always seems impossible until it's done"*

Nelson Mandela



## **o júri**

Presidente

Professora Doutora Maria Isabel Aparício Fernandes Capela  
Professora associada, Departamento de Ambiente e  
Ordenamento, Universidade de Aveiro

Vogais

Arguente Principal

Professor Doutor Jorge Humberto Gomes Leitão  
Professor auxiliar, Instituto Superior Técnico, Universidade  
de Lisboa

Orientador

Professora Doutora Maria Helena Gomes de Almeida  
Gonçalves Nadais  
Professora auxiliar, Departamento de Ambiente e  
Ordenamento, Universidade de Aveiro



## **Agradecimentos**

Agradeço todo o apoio e confiança que a Professora Helena Nadais me deu, todas as propostas e sugestões de trabalho que permitiram adquirir o gosto e múltiplos conhecimentos nesta área de investigação, tanto no presente como no futuro. A toda a sabedoria que me passou neste mundo dos UASB e pela preciosa ajuda na interpretação dos dados, estando sempre disponível para qualquer dúvida que surgisse, e por todas as oportunidades dadas.

À Tânia Gameiro não existirão palavras suficientes que retratem o meu sentimento de agradecimento, por todas as manhãs, tardes e noites passadas, por todos os dias de sol e de chuva, onde múltiplos sentimentos se instalaram e apenas as palavras de força e coragem imperaram. O mundo dos reatores afinal junta peças essenciais à vida, não só permitem transformar resíduos em um produto valorizável, como também conseguem unir pessoas que não mais se esquecem e não mais se perdem, afinal também conseguem transformar vidas, onde as sombras nunca desaparecerão. Todo o seu amor pela biotecnologia deve de ser vangloriado, por toda a paciência no início, pela busca incessante de que todos obtenham bons resultados, o seu gosto pela investigação é indeterminável e não se deverá deixar passar em branco a sua capacidade de transmissão do gosto pela investigação.

Ao Pedro Heleno um obrigado por melhorar os meus dias, pela companhia e conselhos.

Aos meus amigos que me ajudaram a atingir esta meta, que caminharam a meu lado e que por vezes nem sempre estive presente, mas que nunca me esqueci deles, apenas a vida me afastou temporariamente por algum propósito, assim passo a citar a Catarina Miranda, Cátia Barbosa, Fátima Gonçalves, Joana Nunes, Elisabete Monteiro, Rafael Neto, João Estima (mocho), Joana Sá, Cassandra Inácio, Renato Almeida, Rodolfo Almeida, entre outros, que sabem o lugar importante que ocupam. Aqui devo também agradecer à Sandra Amaral e ela saberá todo o propósito.

Aos professores que tive ao longo destes anos no departamento de ambiente e ordenamento, nomeadamente ao Professor Luís Tarelho e à Professora Teresa Nunes. À Professora Isabel Capela e ao Professor Luís Arroja pelos conhecimentos que transmitiram em termos de tratamento de águas e pelas condições proporcionadas pelos seus projetos no grupo de águas, em colaboração com a Mestre Tânia Gameiro, Doutor Flávio Silva, Mestre Ana Pedrosa e Mestre Fátima Sousa.

Por fim mas não no fim, agradeço aos meus pais, Avelino Couras e Julieta Pereira.



**palavras-chave**

Efluentes; indústria de mobiliário; tratamento anaeróbio; reator UASB; biodegradabilidade.

**resumo**

Este trabalho teve como objetivo avaliar a biodegradabilidade anaeróbia de um efluente de indústria de móveis de madeira e estabelecer valores de variáveis operatórias conducentes à otimização do processo de degradação biológica. Foi utilizado um efluente proveniente de uma cabine de pintura e envernizamento. Foram testadas várias condições experimentais: cargas orgânicas, caudais e temperaturas. Os ensaios foram realizados em reatores UASB com recirculação de efluente em circuito fechado e monitorizados em termos de produção de metano e de remoção da matéria orgânica. Determinou-se que a biodegradabilidade anaeróbia de efluente estudado era de 68%. Verificaram-se também eficiências de metanização da CQO removida superiores a 80% por aplicação das condições ótimas determinadas: carga orgânica próxima de 1 gCQO<sub>total</sub>/L, caudal de 0,25 L/h e temperatura de 35°C.



**keywords**

Effluents; furniture industry; anaerobic treatment; UASB reactor; biodegradability.

**abstract**

This work aimed to evaluate the anaerobic biodegradability of a wood effluent produced in furniture industry and determine operative values of several variables, leading to optimization of the biological degradation process. An effluent from booth paint and varnishing was used. To achieve the suitable conditions to degradate this effluent different operational conditions were tested: organic loading rate, flow rate and temperature. The assays were performed in UASB reactor with effluent recirculation in a closed and monitored circuit, for methane production and organic matter removal. The anaerobic biodegradability of the effluent was 68%. The methanisation efficiencies of the removed COD were over 80%, when applied the optimal conditions determined: organic load of 1 gCQO<sub>total</sub>/L, flow rate of 0,25 L/h and operational temperature of 35°C.



# Índice

1. Introdução.....	3
1.1. Enquadramento.....	3
1.2. Revisão bibliográfica.....	7
1.2.1. Digestão anaeróbia.....	7
1.4. Condições de operação.....	11
1.5. Sistemas anaeróbios de alta carga para o tratamento de efluentes líquidos.....	15
1.5.2. Reator de leito de lamas e fluxo ascendente (UASB).....	18
1.5.3.Reatores de leito fluidizado/expandido.....	23
1.5.4.Reatores anaeróbios descontínuos de operação sequencial (ASBR).....	25
1.6. Contexto atual da aplicação da tecnologia anaeróbia UASB ao tratamento de efluentes industriais.....	27
1.7. Motivações e objetivos.....	30
2. Metodologia.....	35
2.1. Descrição do processo laboratorial de digestão anaeróbia nos reatores UASB....	35
2.2. Parâmetros físico-químicos.....	36
2.2.1. Carência Química de Oxigénio (CQO).....	36
2.2.2. Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis.....	37
2.2.3. pH e Alcalinidade.....	38
2.2.4. Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV).....	38
2.2.5. Carbono Orgânico Total (TOC).....	39
2.2.6. Quantificação do metano.....	40
2.2.7. Azoto de Kjeldahl.....	40
2.2.8. Análise de fósforo total.....	42
2.3. Caraterização do Substrato.....	43
2.4. Caraterização da Biomassa.....	44
2.6. Cálculos efetuados ao tratamento de dados.....	45
3.1. Influência da carga orgânica.....	51
3.1.1. CQO <sub>total</sub> e CQO <sub>solúvel</sub> .....	52
3.1.2. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV).....	53
3.1.3. pH e Alcalinidade.....	54
3.1.4. Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV).....	55
3.1.5. Carbono Orgânico Total (TOC).....	56

3.1.6. Eficiência de remoção da CQO e eficiência de metanização.....	58
3.2. Influência do caudal .....	59
3.2.1. CQO <sub>total</sub> e CQO <sub>solúvel</sub> .....	59
3.2.2. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV).....	60
3.2.3. pH e Alcalinidade .....	61
3.2.4. Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV).....	62
3.2.5. Evolução do Carbono Orgânico Total (TOC) .....	63
.....	64
3.2.6. Eficiência da remoção da CQO e eficiência de metanização.....	65
3.3. Influência da temperatura .....	67
3.3.1. CQO <sub>total</sub> e CQO <sub>solúvel</sub> .....	67
3.3.2. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV).....	68
3.3.3. pH e Alcalinidade .....	69
3.3.4. Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV).....	70
3.3.5. Evolução do Carbono Orgânico Total (TOC) .....	72
3.3.6. Eficiência de metanização .....	74
3.4. Velocidades específicas ( $\mu$ ) de remoção da CQO e produção de metano.....	76
3.4.1. Influência da carga orgânica nas velocidades específicas ( $\mu$ ) de remoção de CQO e produção de metano e na eficiência de metanização.....	76
3.4.2. Influência do caudal de recirculação nas velocidades específicas ( $\mu$ ) de remoção de CQO e produção de metano e na eficiência de metanização.....	77
3.4.3. Influência da temperatura nas velocidades específicas ( $\mu$ ) de remoção de CQO e produção de metano e na eficiência de metanização .....	78
4. Conclusões.....	81
4.1. Sugestões de trabalho futuro.....	83
5. Bibliografia.....	87
6. Apêndice .....	97
Perspetiva histórica.....	97

## Índice de Figuras

Figura 1 Balanços mássicos para o processo aeróbio (a) .....	4
Figura 2 Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de Alves <i>et al.</i> 1995). Os valores em percentagem representam o fluxo de substrato na forma de CQO ou equivalente de metano. ....	7
Figura 3 Esquemas de alguns processos anaeróbios de alta carga. (a)UASB; (b) Filtro ascendente; (c) Leito expandido/fluidizado; (d) ASBR. ....	15
Figura 4 Esquema do reator UASB (a), filtro ascendente (b), leito expandido/fluidizado (c) e ASBR (d). ....	15
Figura 5 Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) com influência da carga orgânica. ....	52
Figura 6 Sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) na determinação da carga ótima. ....	53
Figura 7 pH (a) e Alcalinidade (b) para as cargas orgânicas de 0,624, 0,962 e 1,705 gCQOtotal/L. ....	54
Figura 8 Evolução da remoção da CQO solúvel e da quantidade de AOV totais para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c). ....	55
Figura 9 Perfil de remoção da quantidade de carbono orgânico total na determinação da carga ótima. ....	56
Figura 10 Remoção da CQO solúvel e carbono orgânico total para os reatores 1 (a), 2 (b) e 3 (c). ....	57
Figura 11 Perfis de volume cumulativo de metano (a), CQO removida (b) e eficiência de metanização (c) na determinação da carga ótima. ....	58
Figura 12 Perfis de remoção da CQO total (a) e CQO solúvel (b) na determinação do caudal de recirculação ótimo. ....	60
Figura 13 Perfil de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) na determinação do caudal de recirculação ótimo. ....	61
Figura 14 Perfil de pH (a) e alcalinidade (b) na determinação do caudal de recirculação ótimo. ....	61
Figura 15 Perfis de remoção da CQO solúvel e da quantidade de AOV totais para os caudais de recirculação de 0,25 L/h (a), 0,75 L/h (b) e 1,25 L/h (c). ....	62
Figura 16 Perfil de remoção do carbono orgânico total na determinação do caudal de recirculação ótimo. ....	63
Figura 17 Remoção da CQO solúvel e carbono orgânico total para os reatores 4 (a), 5 (b) e 6 (c). ....	64
Figura 18 Volume cumulativo de metano (a), CQO removida (b) e eficiência de metanização (c) na determinação do caudal ótimo de recirculação. ....	66
Figura 19 Perfil de CQO total (a) e CQO solúvel (b) na determinação da temperatura ótima. ....	68
Figura 20 Perfil de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis na determinação da temperatura ótima. ....	69
Figura 21 Perfil de pH (a) e alcalinidade (b) na determinação da temperatura ótima. ....	70

Figura 22 Perfis de remoção da CQO solúvel e da quantidade de AOV totais para a temperatura de 35°C (a), 45°C (b) e 55°C (c). .....	71
Figura 23 Perfil de remoção do carbono orgânico total na determinação da temperatura ótima.....	72
Figura 24 Remoção da CQO solúvel e TOC para os reatores 7 (a), 8 (b) e 9 (c).....	73
Figura 25 Volume cumulativo de metano (a), CQO removida (b) e eficiência de metanização (c) na determinação da temperatura ótima. ....	75
Figura 26 Velocidade específica de remoção da CQO solúvel (a), de volume cumulativo de metano (b), eficiência de metanização (c) e de volume cumulativo de metano na forma de CQO solúvel em função da carga orgânica aplicada a cada um dos reatores.....	76
Figura 27 Velocidade específica de remoção da CQO solúvel (a), de volume cumulativo de metano (b), eficiência de metanização (c) e de volume cumulativo de metano na forma de CQO solúvel em função do caudal de recirculação para cada um dos reatores. ....	77
Figura 28 Velocidade específica de remoção da CQO solúvel (a), de volume cumulativo de metano (b), eficiência de metanização (c) e de volume cumulativo de metano na forma de CQO solúvel em função da temperatura para cada um dos reatores.....	78

## Índice de Tabelas

Tabela 1 Caracterização do efluente de uma cabine de pintura de uma indústria de madeira. Valores médios de cinco colheitas realizadas ao longo da monitorização de um reator UASB, adaptado de (Santos, A. <i>et al.</i> 2010). .....	29
Tabela 2 Condições de operacionalização do cromatógrafo. ....	39
Tabela 3 Concentrações padrão e respetivo volume para a preparação da solução stock de fósforo.....	43
Tabela 4 Caracterização das lamas anaeróbias para os ensaios. ....	45
Tabela 5 Cargas orgânicas aplicadas aos reatores no primeiro ensaio (caudal de 0,5 L/h). .....	51
Tabela 6 Condições de operação dos reatores para o segundo ensaio. ....	59
Tabela 7 Condições de operação dos reatores para determinação da influência da temperatura na remoção da CQO. ....	67
Tabela 8 Parâmetros operacionais dos ensaios realizados, com respetivos valores de eficiência de remoção de CQO, produção cumulativa de metano e eficiência de metanização.....	82
Tabela 9 Nutrientes utilizados nos reatores UASB na determinação das condições ótimas de operação. (Adaptado de: van Lier, B., Rebac, S., Lens, P., van Bijnen, F., Elferink, S., Stams, M. e Lettinga, G. 1997. Anaerobic treatment of partly acidified wastewater in a two-stage expanded granular sludge bed (EGSB) system at 8 degrees C., <i>Water Science and Technology</i> , Vol. 36, No. 6-7, pp. 317-324, 0273-1223).....	102



## Abreviaturas

**Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** Sulfato de Prata

**AIMMP** Associação das Indústrias de Madeira e Mobiliário de Portugal

**Al Alumínio**

**AME** Atividade Metanogénica Específica

**AOV** Ácidos Orgânicos Voláteis

**As** Arsênio

**ASBR** reatores anaeróbios descontínuos de operação sequencial

**Ba** Bário

**BATCH** Reator descontínuo

**Be** Berílio

**C** Carbono

**Ca** Cálcio

**CaCO<sub>3</sub>** Carbonato de Cálcio

**CBO** Carência Bioquímica em Oxigénio

**Cd** Cádmio

**CH<sub>4</sub>** Metano

**CO<sub>2</sub>** Dióxido de Carbono

**CQO** Carência Química em Oxigénio

**Cr** Crómio

**Cu** Cobre

**Fe** Ferro

**FID** Flame Ionization Detector

**g** grama

**GSL** Separador Gás-Sólido-Líquido

**h** hora

**H<sub>2</sub>** Hidrogénio

**H<sub>2</sub>O** Água

**H<sub>2</sub>S** Ácido Sulfídrico

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** Ácido Sulfúrico

**HCl** Ácido Clorídrico

**HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>** Ião Bicarbonato

**HgSO<sub>4</sub>** Sulfato de Mercúrio

**INETI** Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação

**K** Potássio  
**K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** Dicromato de Potássio  
**L** Litro  
**Mg** Magnésio  
**mg** miligrama  
**mL** mililitro  
**Mn** Manganésio  
**N** Azoto  
**n** número de moles  
**Na** Sódio  
**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** Ião Amónio  
**Ni** Níquel  
**N-NKT** Azoto de Kjeldahl  
**P** Fósforo  
**POH** Bactérias produtoras obrigatórias de hidrogénio  
**R** Constante dos Gases Perfeitos  
**Sr** Estrôncio  
**SST** Sólidos Suspensos Totais  
**SSV** Sólidos Suspensos Voláteis  
**ST** Sólidos Totais  
**T** Temperatura  
**TKN** Azoto Kjeldahl Total  
**TOC** Carbono Orgânico Total  
**TRH** Tempo de Retenção Hidráulico  
**TRS** Tempo de Retenção de Sólidos  
**UASB** *Upflow anaerobic sludge blanket*  
**V** Volume  
**v/v** Volume por Volume  
**Va** Velocidade Ascensional  
**WTE** *Waste to Energy*  
**Zn** Zinco

---

# Introdução

---



## **1. Introdução**

### **1.1. Enquadramento**

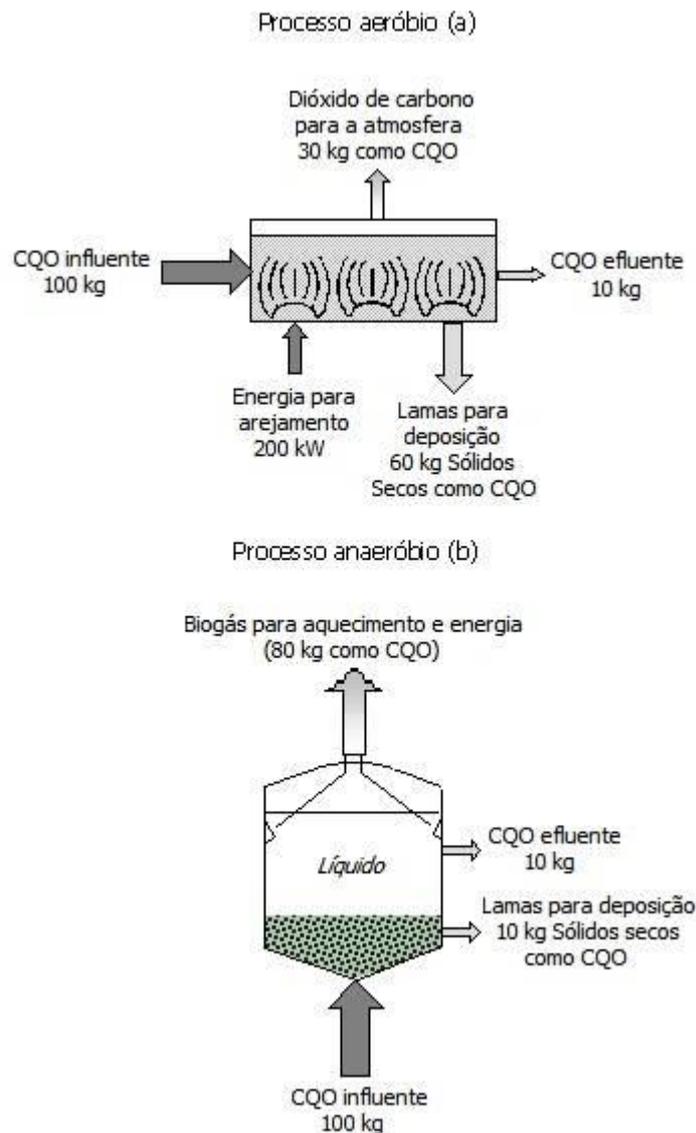
Atualmente, a gestão de efluentes domésticos e industriais tornou-se uma necessidade cada vez mais importante dado que as normas impostas pelas autoridades ambientais competentes são cada vez mais restritivas. Por outro lado, uma atitude proactiva em relação ao ambiente contribui para que as indústrias sejam economicamente viáveis e socialmente aceites.

No caso da poluição do meio hídrico, dependendo do tipo de indústria, das características dos efluentes, da localização e área disponível, existem várias opções de tratamento de efluentes. Comumente, um sistema de tratamento para cumprir os requisitos impostos para descargas do efluente tratado no meio recetor, recorre a operações físicas, processos químicos e biológicos. Nos processos biológicos utilizados, sobretudo, para a remoção de matéria orgânica o controlo das condições ambientais e das condições de operação assume um papel determinante.

Os processos de tratamento biológico de efluentes podem classificar-se em aeróbios e anaeróbios. Os processos aeróbios usam o oxigénio para degradar a matéria orgânica do efluente, enquanto que nos processos anaeróbios a matéria orgânica é transformada em dióxido de carbono e metano, na ausência de oxigénio. Na Figura 1 apresentam-se as diferenças fundamentais entre um processo aeróbio e um processo anaeróbio.

Desta comparação resulta que o processo anaeróbio apresenta uma vantagem energética evidente e uma menor produção de lamas. Esta menor produção de lamas resulta dos menores rendimentos de biomassa/substrato dos microrganismos anaeróbios em comparação com os aeróbios, reduzindo também as necessidades nutricionais. Uma grande vantagem dos digestores anaeróbios é a sua capacidade de preservar a biomassa em atividade por vários meses sem operação, sendo este facto muito importante para indústrias com atividades sazonais. Para além disso, os reatores anaeróbios possuem capacidade de se aclimatizar a condições ambientais adversas tais como baixas

temperaturas ou a presença de substâncias de cariz tóxico e inibidor (Fonseca, M. e Teixeira, J. 2007).



**Figura 1** Balanços mássicos para o processo aeróbico (a) e anaeróbico (b) (adaptado de Wheatley *et al.* 1997).

Dentro do grupo dos efluentes industriais, os efluentes das indústrias de mobiliário de madeira devem de ser objeto de investigação para que a sua gestão seja adequada e o seu tratamento adequado face à legislação em vigor. Por outro lado, algumas estratégias de tratamento permitem considerar estes efluentes como um recurso ao invés de um resíduo.

A madeira é um recurso de origem natural e renovável, sendo uma fonte de matéria-prima para diversos produtos, desde a produção de pasta de papel até ao fabrico de móveis. O setor da indústria de mobiliário e produtos de madeira caracteriza-se por um predomínio de pequenas e médias empresas (onde existem muitas unidades de estrutura familiar), a mão-de-obra pouco qualificada, a existência de diferenças acentuadas nas tecnologias utilizadas e distintos níveis de produtividade. Em Portugal existem cerca de 7.000 empresas deste setor, empregando perto de 65.000 pessoas, sendo que a maioria das empresas (58%) se localiza na zona norte do país (AIMMP, 2007).

Os processos de fabrico compreendem uma série de operações unitárias que podem genericamente ser agrupadas do seguinte modo:

- 1) Preparação da matéria-prima;
- 2) Tratamento;
- 3) Maquinagem;
- 4) Montagem;
- 5) Acabamento.

O volume estimado de efluentes líquidos produzidos neste setor industrial é de cerca de 680.000 m<sup>3</sup>/ano (INETI, 2000). Apenas algumas empresas possuem sistemas de tratamento de águas residuais e em 2008 foram detetados casos em que as águas residuais altamente poluentes eram descarregadas no solo ou em linhas de água sem qualquer tratamento.

Na indústria transformadora de madeiras as águas residuais industriais provêm de várias operações unitárias. Destacam-se como particularmente poluentes pelo volume e/ou carga poluente os efluentes associados às seguintes operações:

- 1) Processo de lavagem de estilha, caracterizados por elevada carga orgânica;
- 2) Processos de pintura e envernizamento, caracterizados por restos de tintas, vernizes e outras substâncias perigosas;
- 3) Cozimento de madeira por imersão em tanques, caracterizados por elevada carga orgânica e taninos.

Os processos de pintura e envernizamento são efetuados por imersão, pulverização, rolos, cortinas ou outros sistemas idênticos, originando um efluente excedente em tintas, vernizes, solventes orgânicos e outras substâncias de cariz perigoso para o ambiente (Santana, 2008). O efluente gerado é fruto da atividade de controlo da poluição atmosférica e da limpeza de recipientes, embalagens e utensílios utilizados durante a pintura (Santos *et al.* 2010). O efluente poderá conter compostos orgânicos, como cetonas, ésteres, hidrocarbonetos aromáticos (xileno e tolueno), resinas e inorgânicos, como os utilizados em pigmentos sintéticos. Tais substâncias possuem um potencial de toxicidade do efluente (Santos *et al.* 2010).

O efluente utilizado para este trabalho provém de uma empresa de Oliveira do Bairro (zona industrial de Vila Verde) e possui as mesmas características que o efluente utilizado por Santos *et al.* (2010). Segundo informação da entidade que recolhe o efluente, este é tratado através de processos de recuperação de solventes seguidos de processos de coagulação e floculação, onde se geram elevados volumes de lamas (Hazourli *et al.* 2012), cujo destino final é a deposição em aterro. Esta opção de tratamento é a utilizada na maioria das indústrias de móveis, não se mostrando eficiente na redução da carga tóxica (Santos *et al.* 2010). Por outro lado e de acordo com o Decreto-Lei 183/2009 (artigo 7º), a deposição em aterro de resíduos que tenham potencial de reciclagem e valorização deve ser minimizada através de restrições à admissão de resíduos. Assim, justifica-se a investigação sobre processos alternativos de tratamento e valorização dos efluentes de cabines de pintura e envernizamento da indústria de produtos de madeira.

O tratamento anaeróbio é considerado um processo com potencial na produção de metano (CH<sub>4</sub>) e hidrogénio (H<sub>2</sub>), sendo, no entanto, uma tecnologia ainda pouco estudada para o tratamento de efluentes de cabines de pintura e envernizamento.

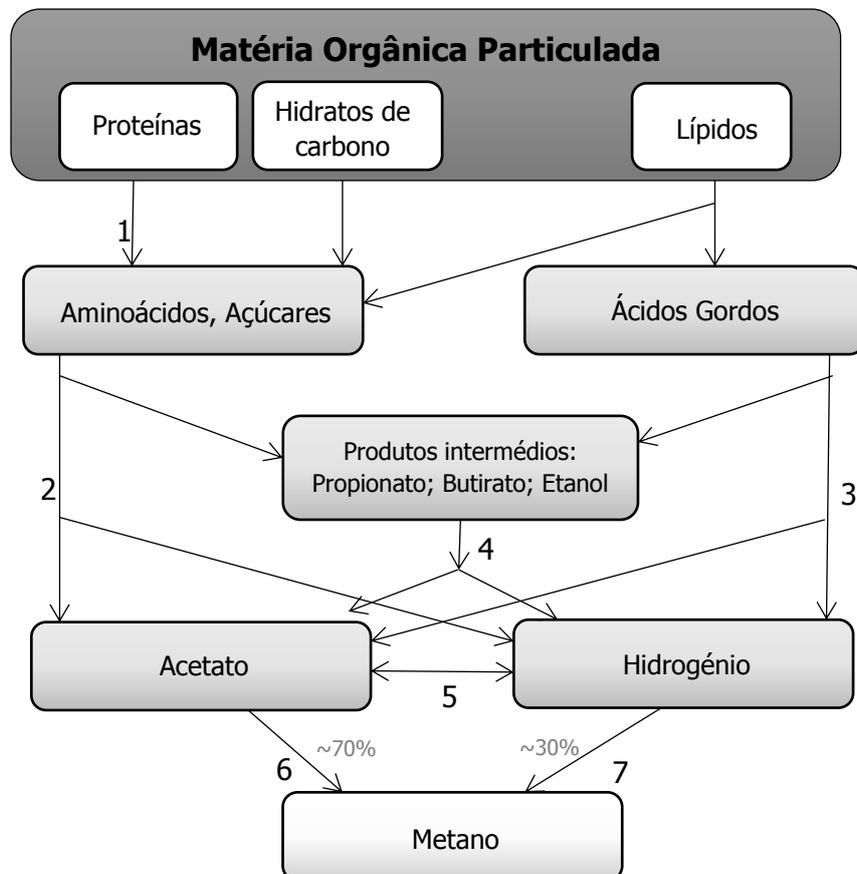
A fração de metano obtida do processo de digestão anaeróbia poderá ser utilizada como fonte de calor para aquecimento de vapor de água para caldeiras ou para gerar eletricidade, integrando o conceito *Waste to Energy* (WTE) (cewep, 2013). A digestão anaeróbia, para além do seu potencial de produção de um combustível útil, tem como maior benefício a baixa produção de lamas a depositar em aterro (Chong *et al.* 2012).

## 1.2. Revisão bibliográfica

### 1.2.1. Digestão anaeróbia

Os processos de digestão anaeróbia, no que toca à bioquímica e microbiologia envolvidas, são mais complexos do que os processos aeróbios, devido a uma maior variedade de processos metabólicos na comunidade anaeróbia (Harremoes, 1978). Em apêndice encontra-se a perspetiva história da digestão anaeróbia.

A digestão anaeróbia é um processo complexo, que decorre na ausência de oxigénio livre, onde ocorrem interações entre as diferentes etapas, devendo existir uma relação equilibrada e coordenada entre os diferentes grupos tróficos de microrganismos (Alves *et al.* 1995). A otimização dos processos de digestão anaeróbia permite maximizar a eficiência de metanização, produção de hidrogénio e AOV (Bengtsson *et al.* 2008). O processo de digestão anaeróbio divide-se em quatro sequências principais de degradação: a hidrólise, a acidogénese, a acetogénese e a metanogénese (OFlaherty *et al.* 2006), Figura 2.



**Figura 2** Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de Alves *et al.* 1995). Os valores em percentagem representam o fluxo de substrato na forma de CQO ou equivalente de metano.

As fases referidas na Figura 2 encontram-se descritas de seguida:

1. Hidrólise de material particulado e polímeros incluindo proteínas, hidratos de carbono e lípidos que são convertidos em produtos intermediários, respetivamente aminoácidos, açúcares e ácidos gordos de cadeia longa;
2. Fermentação de aminoácidos e açúcares;
3. Oxidação anaeróbia dos ácidos gordos de cadeia longa;
4. Oxidação anaeróbia dos produtos intermediários (ácidos voláteis, com exceção do acetato) a acetato e hidrogénio;
5. Homoacetogénese;
6. Conversão de acetato a metano pelos microrganismos metanogénicos acetoclásticos;
7. Conversão do hidrogénio a metano pelos microrganismos metanogénicos hidrogenotróficos.

As sete etapas mencionadas anteriormente podem ser agrupadas em quatro fases principais de degradação interdependentes, como assinalado na Figura 2 (Hidrólise; Fermentação; Acetogénese; Metanogénese), que se descrevem a seguir.

#### **1.3.1.1. Hidrólise**

A hidrólise consiste na conversão de biopolímeros (proteínas, hidratos de carbono e lípidos) nos seus constituintes (aminoácidos, açúcares e ácidos gordos em cadeia longa, respetivamente), pela ação de enzimas extracelulares excretadas pelos microrganismos anaeróbios facultativos (Annachhatre A. 1996; Fuentes *et al.* 2008). É normalmente um processo lento, sendo os sólidos hidrolisados mais lentamente do que outros materiais. Nem toda a matéria orgânica é biodegradável, podendo existir uma fração particulada e/ou solúvel que é anaerobicamente inerte (Fonseca, M., Teixeira, J. 2007).

Num substrato complexo e heterogéneo a cinética de hidrólise é normalmente considerada de 1ª ordem, contudo outros tipos de cinética podem ser mais adequadas à hidrólise de substratos simples e homogéneos (Eastman e Ferguson, 1981, Gujer e Zehnder, 1983). A hidrólise, normalmente ocorre de forma lenta e diversos fatores podem afetar o grau e a taxa com que o substrato é hidrolisado, tais como a temperatura de operação do reator, o tempo de residência do substrato no reator, a composição do

próprio substrato, a dimensão da partículas, pH do meio, a concentração de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{N}^-$  e a concentração dos produtos de hidrólise (Lettinga *et al.* 1997).

### **1.3.1.2. Acidogénese**

Da fase de hidrólise resultam produtos solúveis que são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas, em compostos mais simples que posteriormente são excretados pelas células. Estes compostos são ácidos orgânicos voláteis, álcoois, ácido láctico, dióxido de carbono, hidrogénio, amónia e sulfureto de hidrogénio. Os principais produtos são os ácidos orgânicos voláteis, tais como o acético, propiónico, *i*-butírico, *n*-butírico, *i*-valérico, *n*-valérico e *n*-capróico (Lettinga, 1994; van Haandel, 1994; Alexiou, 1998).

De acordo com a Figura 2, os substratos presentes na acidogénese, são monómeros que provêm da hidrólise. Estes são transportados para o interior da célula através da membrana celular e transformados em diversos produtos, tais como o acetato, o propionato e o butirato. A população acidogénica possui tempos de duplicação reduzidos, pelo que este passo nunca é a etapa limitante do processo (Fonseca, M., Teixeira, J. 2007).

Quando ocorrem sobrecargas orgânicas, hidráulicas ou choques térmicos, a concentração de hidrogénio aumenta, ocorrendo uma acumulação de propionato e outros ácidos voláteis (Lau e Fang, 1997).

### **1.3.1.3. Acetogénese**

A acetogénese serve como elo de ligação entre as fases iniciais e a fase final do processo de degradação anaeróbio.

Nesta fase, a partir dos produtos resultantes da fermentação, produzem-se substratos necessários à metanogénese, como o acetato, o dióxido de carbono e o hidrogénio, por ação das bactérias homoacetogénicas, presentes na etapa 5 da Figura 1, e das bactérias sintróficas ou produtoras obrigatórias de hidrogénio (POH) (O' Flaherty *et al.* 2006; Fuentes *et al.* 2008).

Para que as transformações acetogénicas realizadas pelas bactérias POH ocorram, é necessária uma contínua remoção de hidrogénio produzido durante a oxidação dos produtos da acidogénese. A actividade metabólica das bactérias POH deve ocorrer em associação sintrófica com os microrganismos metanogénicos hidrogenofílicos, que usam hidrogénio ( $H_2$ ) para produção de metano ( $CH_4$ ), ou de bactérias sulfato-redutoras que, na presença de sulfato o usam como recetor terminal de eletrões para a oxidação do hidrogénio molecular (Pohland, 1992; O.Flaherty *et al.* 2006).

As bactérias homoacetogénicas produzem acetato a partir de  $H_2/CO_2$  ou de outros compostos orgânicos multicarbonados, como açúcares, fazendo com que a sua presença seja determinante em digestores anaeróbios, pois podem utilizar grande variedade de substratos (Zehnder, B., Stumm, W. 1988). Em efluentes de difícil degradação, a produção de  $H_2$  e  $CO_2$ , ocorre de igual forma, porém verifica-se uma maior formação de  $H_2$  comparativamente à formação de  $CO_2$ . Tal facto ocorre devido à disponibilidade de eletrões na matéria orgânica, conduzindo a uma maior facilidade de redução do hidrogénio (van Haandel, C., Lettinga, G. 1994; Peña-Varon, R. 2002).

#### **1.3.1.4. Metanogénese**

A etapa final do processo de degradação anaeróbia da matéria orgânica em metano e dióxido de carbono (biogás) é efetuada pelos microrganismos metanogénicos, que degradam apenas substratos com baixo número de átomos de carbono. Esta etapa é em muitos casos considerada o passo limitante do processo (Lawrence, 1971). Os microrganismos presentes nesta fase dependem do substrato fornecido pelas bactérias acidogénicas (Chernicharo, 2007).

A metanogénese pode ocorrer tanto por via da fermentação do ácido acético (metanogénese acetoclástica) como pela redução do dióxido de carbono através do hidrogénio (metanogénese redutora) (van Haandel, C., Lettinga, G. 1994; Gerardi, H. 2003). Conforme apresentado na Figura 1, a conversão do acetato é responsável pela produção de aproximadamente 70% de metano no processo de degradação anaeróbia (Jeris, J., McCarty, L. 1965).

## **1.4. Condições de operação**

As condições aplicadas aos reatores no processo de digestão anaeróbia devem ser controladas de uma forma rigorosa, para que seja possível o equilíbrio entre as bactérias do processo de fermentação acidogénica e os microrganismos metanogénicos. Os microrganismos metanogénicos são os mais vulneráveis às mudanças das condições ambientais (Chernicharo, 2007).

Considerando os fatores que influenciam o processo de degradação anaeróbia, os mais comumente estudados são os nutrientes, temperatura, pH, alcalinidade, toxicidade e inibição. Dependendo do tipo de efluente a tratar, as cargas orgânicas e os caudais (velocidades ascensionais) utilizados também influenciam o desempenho deste processo.

### **1.4.1. Nutrientes**

Na digestão anaeróbia, os nutrientes aplicados ao meio são essenciais para o bom funcionamento de todo o processo. Uma limitação de nutrientes provocará um decréscimo dos microrganismos presentes, o que por sua vez limitará a metanogénese, assim como a eficiência e estabilidade operacional (Carrondo *et al.* 1987). Porém, de acordo com Lettinga (1995), a redução de nutrientes poderá ser interessante numa perspetiva de redução da proliferação de biomassa, diminuindo a produção de lamas em excesso.

Para que o crescimento das bactérias ocorra de uma forma correta, estas necessitam de micronutrientes tais como ferro, níquel, zinco, manganês e cobre, e de macronutrientes tais como azoto, fósforo, potássio, enxofre, cálcio e magnésio (Rajeshwari *et al.* 2000).

Os nutrientes que têm maior relevância para os microrganismos anaeróbios são o azoto e o fósforo. Os restantes nutrientes são também necessários, embora em menores quantidades, uma vez que a sua ausência pode causar um défice no crescimento e no desempenho microbiológico. Contudo as quantidades de nutrientes aplicadas não devem ser demasiado elevadas, pois tornar-se-iam tóxicas para o desenvolvimento dos microrganismos (Rajeshwari *et al.* 2000).

De acordo com Santos *et al.* (1996) a relação ideal de carbono, azoto e fósforo (C:N:P) para o tratamento de efluentes em digestores anaeróbios é de 350:5:1. Em anexo

encontra-se a Tabela 9 com as quantidades de macronutrientes e micronutrientes utilizados.

#### **1.4.2. Temperatura**

A temperatura à qual os reatores são operados é um dos parâmetros que influencia significativamente a atividade dos microrganismos, influenciando a eficiência do processo de degradação anaeróbia (Soto *et al.* 1992). Relativamente à atividade microbiológica são consideradas três gamas de temperaturas (Coates, D., 1991): a gama psicrófila (temperaturas inferiores a 20°C), a gama mesófila (temperaturas entre os 20°C e os 45°C) e a gama termófila (temperaturas superiores a 45°C). A temperatura a adotar em cada caso deverá ser aquela que vá ao encontro dos critérios operacionais e económicos, sendo que na maioria das vezes a temperatura adotada é a mesófila (Carrondo, 1980).

Os microrganismos metanogénicos atingem o seu crescimento máximo na gama mesófila, para temperaturas entre os 30°C e os 38°C, e na gama termófila para temperaturas entre os 49°C e os 57°C. A gama termófila permite a destruição de microrganismos patogénicos e uma boa separação da fração sólida e líquida (Kim *et al.* 2002), para além de se obterem maiores taxas de remoção, pois as bactérias termófilas têm taxas de crescimento superiores às da gama mesófila.

O processo relativo à fase metanogénica tem sido alvo de diversos estudos para se tentar avaliar os efeitos da temperatura no processo de degradação anaeróbia sendo que é limitativa em termos cinéticos (Yu *et al.* 2003). Na escolha da temperatura de operação deve-se ter em linha de conta também o pH e o substrato em estudo, entre outros fatores.

#### **1.4.3. pH e alcalinidade**

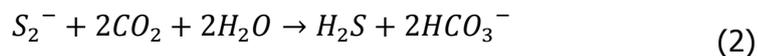
As variações de pH afetam os microrganismos presentes no meio, contudo, dependendo do grupo trófico, a sensibilidade é variável (Lema *et al.* 1991). O valor de pH final irá depender das condições ambientais aplicadas ao reator e da natureza do substrato (Guerrero *et al.* 1999). Tendo isto em conta, deve-se ajustar o pH para que a

eficiência global do processo seja máxima. O pH ótimo para que a produção de metano seja mais eficiente varia entre 6,5 e 7,5.

Os microrganismos metanogénicos são os que apresentam maior sensibilidade às alterações de pH. Se o objetivo do ensaio passar pela produção de AOV, o pH deverá estar na gama entre os 5 e 6, havendo também produção destes substratos quando o pH atinge valores na ordem dos 4 (Yu *et al.* 2003; Lettinga *et al.* 2007). Relativamente à produção de AOV, quando o pH é mais elevado forma-se preferencialmente ácido acético e ácido propiónico; por outro lado o pH mais baixo favorece a formação de ácido butírico e ácido valérico (Albuquerque, E. *et al.* 2007).

Segundo McCarty (1964), a toxicidade do ião amónio ( $\text{NH}_4^+$ ) depende do pH do meio. Quando os valores de pH são elevados forma-se preferencialmente  $\text{NH}_3$ , ou seja a sua forma não ionizada, que penetra na membrana celular (McCarty, 1964). Também os ácidos voláteis e o ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) exercem uma toxicidade influenciada pelo pH do meio, o qual leva a um deslocamento dos equilíbrios ácido-base destes compostos, no sentido das formas não ionizadas, para baixos valores de pH. As formas não ionizadas penetram na célula, dissociam-se e provocando o aumento da concentração intracelular de  $\text{H}_2$  (Fonseca, M., Teixeira, J. 2007).

A alcalinidade das substâncias mencionadas anteriormente é transferida para o ião bicarbonato através de sucessivas reações com o dióxido de carbono, como mostrado nas Equações 1 e 2, tornando o meio alcalino. A alcalinidade do meio demonstra a capacidade deste como tampão, permitindo que o pH não oscile abruptamente, aquando da formação de AOV.



Os microrganismos metanogénicos presentes em condições ambientais favoráveis utilizam instantaneamente os ácidos do processo intermédio, não havendo acumulação e mantendo o pH na gama admissível para o seu crescimento (Beal, 1995; Chernicharo, 2007).

A fim de obter o poder tampão adequado no meio, a alcalinidade deve apresentar valores na ordem dos 2500 - 5000 mg CaCO<sub>3</sub>/L (Grady *et al.* 1999).

#### **1.4.4. Toxicidade e inibição**

Os processos envolvidos na digestão anaeróbia podem ser perturbados por substâncias tóxicas, que baixam a eficiência do tratamento do efluente em causa. Para um processo anaeróbio eficiente é necessário o conhecimento do grau de toxicidade dos contaminantes e da origem do substrato (Chen *et al.* 2008).

As bactérias acetoclásticas são as mais sensíveis à toxicidade do meio, embora alguns compostos sejam causadores de uma maior inibição sobre os microrganismos acidogénicos (Speece, 1996). Uma substância é considerada tóxica quando inibe o crescimento das bactérias ou desencadeia alterações nefastas nas populações de microrganismos. Podem tomar-se como exemplo, alguns compostos inibidores da digestão anaeróbia, como os sulfuretos, a amónia, os metais pesados, iões metálicos e algumas substâncias orgânicas (compostos aromáticos, alifáticos halogenados, clorofenóis, ácidos gordos de cadeia longa e compostos que na sua estrutura contenham lenhina) (Chen *et al.* 2008).

Num digester anaeróbio, os inibidores mais comuns são os ácidos voláteis, o sulfureto de hidrogénio e o azoto amoniacal. O efeito inibitório destes compostos depende fortemente do pH, que deverá ser mantido na gama adequada referida anteriormente.

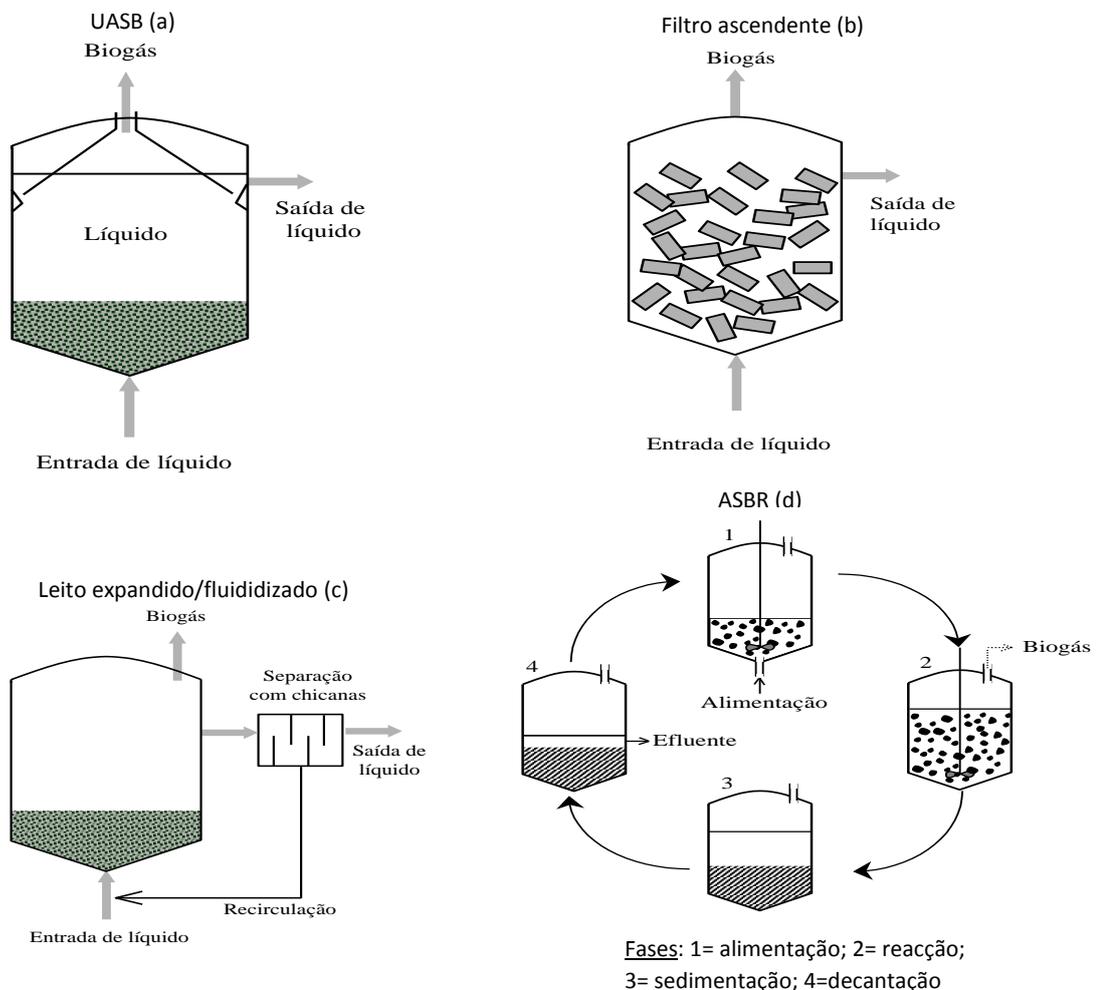
Uma boa indicação de que ocorre toxicidade/inibição advém da diminuição de biogás produzido e por sua vez de um aumento de AOV (Chen *et al.* 2008).

Compostos orgânicos, como cetonas, ésteres, hidrocarbonetos aromáticos (xileno e tolueno), resinas e inorgânicos, como os utilizados em pigmentos sintéticos, possuem um potencial de toxicidade (Santos *et al.* 2010). Alguns destes compostos estão presentes no efluente utilizado nos ensaios para determinação das condições ótimas, tendo em conta a informação obtida nos rótulos dos produtos utilizados para envernizamento e pintura.

## 1.5. Sistemas anaeróbios de alta carga para o tratamento de efluentes líquidos

Os reatores de alta carga são projetados para operar com tempos de retenção hidráulicos (TRH) baixos e tempos de retenção de sólidos (TRS) elevados, permitindo uma melhor estabilização das lamas e uma maior capacidade de carga (Chong, S. *et al.* 2012).

Como sistemas anaeróbios de alta carga para o tratamento de efluentes líquidos destacam-se os reatores UASB, os filtros anaeróbios, os reatores de leito expandido/fluidizado e os reatores anaeróbios descontínuos de operação sequencial (ASBR) (Figura 3).



**Figura 3** Esquemas de alguns processos anaeróbios de alta carga. (a)UASB; (b) Filtro ascendente; (c) Leito expandido/fluidizado; (d) ASBR.

### **1.5.1. Filtro anaeróbio**

O princípio de operação de um reator de leito fixo vertical, é que a corrente a tratar é passada verticalmente (em fluxo ascendente ou descendente) (Figura 3b), através de uma coluna preenchida com um material de suporte sólido inerte. O material de suporte age como uma superfície para a fixação dos microrganismos e como um mecanismo de retenção para flocos não fixos. Tanto a biomassa fixa, como a biomassa retida, são responsáveis pela estabilização do substrato, mas é geralmente aceite que a capacidade de conversão biológica em filtros ascendentes, com enchimento a granel, está maioritariamente associada com os agregados de biomassa suspensa, retidos na base do reator, e que a fixação de biofilmes ao enchimento tem apenas uma importância marginal (Young *et al.* 1983; Dubourguier *et al.* 1988).

O termo genérico “filtro anaeróbio” refere-se ao filtro anaeróbio, ao leito de enchimento, ao filtro submerso e ao filme fixo estacionário. A versão mais comum é o filtro anaeróbio de fluxo ascendente.

Um dos problemas associados aos filtros anaeróbios, principalmente às configurações de fluxo ascendente, é o potencial de entupimento e a formação de caminhos preferenciais, devido ao crescimento não uniforme do biofilme, e à acumulação de sólidos na zona inferior do reator, ocupando espaços normalmente preenchidos pela biomassa ativa (Hickey *et al.* 1991). Este problema pode ser especialmente importante, quando os reatores são operados a cargas elevadas, com uma alimentação com elevado teor de sólidos, ou com substratos de elevado rendimento de crescimento bacteriano, como são, por exemplo, os hidratos de carbono. Se ocorrer esta situação de entupimento, apenas uma parte da biomassa estará em contacto com a alimentação a tratar e, pela mesma razão, o tempo de contacto entre a biomassa e o líquido será relativamente curto (Lettinga *et al.* 1983). Algumas medidas para combater este problema incluem a recirculação do efluente e do biogás produzido para que se forme apenas um biofilme fino, o aumento da porosidade do leito na zona de alimentação para acumular biofilme em excesso e o melhoramento da distribuição da alimentação para evitar zonas de baixa velocidade (Kansal *et al.* 1998). Outra solução para o problema de acumulação de sólidos poderá ser a remoção desses sólidos antes de se alimentar o reator. Do ponto de vista de operação, há ainda o inconveniente de o enchimento provocar perdas de carga hidráulica

consideráveis, nos reatores de fluxo ascendente, o que obriga a maior dispêndio de energia.

A operação do reator em fluxo ascendente, ou descendente, tem uma influência marcada no desempenho do reator. Nos sistemas com fluxo descendente, a concentração de biomassa é inferior aos sistemas com fluxo ascendente, existindo apenas na forma de um biofilme fino recobrando o meio de suporte. Nestes sistemas a agitação é intensa, visto que têm fluxo de gás e líquido em contracorrente. Os filtros anaeróbios de fluxo descendente são mais adequados ao tratamento de efluentes com sólidos suspensos, porque a agitação evita a acumulação de sólidos e de biomassa.

O problema de formação de caminhos preferenciais é dependente do tipo de suporte empregue, o qual afeta a distribuição do fluxo (Córdoba *et al.* 1988). São utilizados muitos tipos de suportes, com diversas formas e dimensões: carvão ativado, suportes de PVC, poliestireno reticulado, partículas de rocha dura, anéis cerâmicos e, mais recentemente, vidro sinterizado (Anderson *et al.* 1994) e cerâmicos, ou plásticos, com configurações especiais (Alonso, 1996; Totzke, 2001).

A maior limitação deste tipo de sistema é que o volume do reator tem que ser relativamente elevado, comparado com outros processos de alta carga, devido ao espaço ocupado pelo enchimento (Kansal *et al.* 1998), que é de cerca de 60-70% do volume do reator (Wheatley *et al.* 1997). Por outro lado, o peso do enchimento obriga muitas vezes a utilização de materiais de construção especiais (Totzke, 2001).

As cargas admissíveis dependem do tipo de efluente a tratar e da quantidade de biomassa retida no reator. Em filtros anaeróbios laboratoriais, as cargas orgânicas aplicadas variam entre 0,1 e 80 kg CQO/m<sup>3</sup>/d, com eficiências de tratamento entre 50 e 95% (TRH de 3 a 160 horas). Em filtros anaeróbios à escala piloto e industrial, as cargas orgânicas aplicadas são geralmente mantidas entre 0,1 e 30 kg CQO/m<sup>3</sup>/d, com eficiências de remoção situadas, geralmente, entre 65-75%, mas podendo atingir 93% (Hickey *et al.* 1991).

O arranque de reatores de filme fixo pode requerer até 4 meses, apesar de esse período poder atingir 9 meses (Annachatre, 1996), dependendo da natureza do substrato e do suporte empregue. De qualquer modo, mesmo usando-se uma biomassa já adaptada ao efluente a tratar, o arranque de filtros anaeróbios, principalmente os de fluxo descendente, é sempre bastante longo, porque obriga à formação de um biofilme sobre a superfície do enchimento ou do suporte (Lettinga *et al.* 1998).

As considerações específicas, a ter em conta no projeto destes reatores (de fluxo ascendente ou descendente), são as seguintes:

- Equalização do caudal e da carga;
- Pré-tratamento do efluente, para limitar a alimentação de SST e de óleos e gorduras ao sistema;
- Pré-condicionamento do efluente a tratar;
- Construção dos reatores em aço, em betão reforçado ou pré-esforçado;
- Tipo e configuração do meio de enchimento;
- Distribuição uniforme e regular do caudal de entrada;
- Possibilidade de remoção dos sólidos acumulados no meio de enchimento;
- Estabelecimento de um método de quantificação da biomassa contida no reator.

A simplicidade e robustez do filtro anaeróbio tornam-no ideal para o tratamento de efluentes solúveis, mas os problemas causados por entupimento, e acumulação de sólidos, dificultam a sua aplicação a efluentes complexos.

### **1.5.2. Reator de leito de lamas e fluxo ascendente (UASB)**

Presentemente, os sistemas UASB são o tipo de reatores anaeróbios com maior implantação na indústria (Chong *et al.* 2012).

Os princípios fundamentais de funcionamento dos reatores UASB baseiam-se em (Chernicharo, 2007):

O fluxo ascendente do reator deverá promover o máximo contacto entre a biomassa e o substrato;

- Os curto-circuitos devem de ser evitados, por forma a que o tempo de retenção hidráulico (TRH) seja suficiente para se degradar a matéria orgânica;
- O separador gás-sólido-líquido deve ser eficiente, libertando o gás e o líquido e retendo a biomassa;
- As lamas no fundo do reator, ou seja no designado leito de lamas, deverão estar bem adaptadas para que a atividade metanogénica específica (AME) seja elevada.

Os elevados custos do meio de enchimento, e a preocupação relativa aos problemas típicos de operação a longo prazo de reatores de enchimento, tais como entupimento, curto-circuito hidráulico, esfacelamento do biofilme e quedas de pressão elevadas, levou ao desenvolvimento de reatores "sem enchimento", mas mantendo ainda o princípio da imobilização/retenção da biomassa (Anderson e Saw, 1986).

O reator anaeróbio de leito de lamas (UASB) foi desenvolvido na Holanda, na década de 1970 (Lettinga *et al.* 1980; Lettinga *et al.* 1984) e tem recebido, desde então, uma grande aceitação, tendo sido utilizado, com grande sucesso, no tratamento de uma variedade de efluentes industriais (Hickey *et al.* 1991). Vários efluentes de indústrias alimentares, de indústrias de fermentação, lixiviados de aterros sanitários e efluentes domésticos, têm sido tratados com sucesso em reatores UASB à temperatura mesofílica (Lettinga *et al.* 1984; Lettinga *et al.* 1985; Wang *et al.* 1985).

O sistema UASB compreende, essencialmente, um leito denso de lamas (geralmente granulares) colocado no reator, o qual é projetado para que o líquido ascenda da base para o topo do reator. A alimentação, que é fornecida na base, é distribuída uniformemente, e ascende através do leito de lamas retido por gravidade. Um dos aspetos mais importantes, na operação e no comportamento de reatores UASB é a velocidade ascendente do fluido, a qual deve ser suficiente para permitir formar um manto de lamas acima do leito de lamas, o que permite grande contacto entre a biomassa e o substrato. A velocidade ascensional do fluido é, fundamentalmente, determinada pelas características de sedimentação das lamas e as características do efluente a tratar, e situa-se, usualmente, entre 0,5 a 3 m/h. Para um leito de lamas floculentas, a gama ótima de velocidades é 0,3 a 0,6 m/h, enquanto que no caso de lamas granulares podem ser suportados valores superiores, entre 1,5 e 2,5 – 3,0 m/h (Siebel, 1991). Para se conseguir a formação satisfatória de um manto de lamas, e boa agitação, às vezes utilizam-se picos de velocidade ascensional de 2 - 6 m/h (Annachhatre, 1996). Frequentemente, o gás retido na biomassa força-a a ascender à seção superior do reator, devido à sua baixa densidade aparente. Este fenómeno impõe a necessidade de um dispositivo eficiente para a separação gás-sólido-líquido no topo do reator (separador GSL) (Rajeshwari *et al.* 2000). Quando as partículas de biomassa se libertam do biogás retido, voltam para o reator por sedimentação. O efluente tratado é descarregado pelo topo do reator, ou parcialmente recirculado, para manter as condições hidrodinâmicas e de carga impostas (Annachhatre, 1996). O separador gás-sólido-líquido (GSL) é um

acessório essencial em reatores de leito de lamas, para a retenção de biomassa e para a libertação do biogás formado. Nos casos em que a biomassa tem tendência para flutuar, são necessários separadores GSL com desenho específico, é este o caso quando a carga aplicada é muito elevada, e a taxa de formação de biogás é mais elevada do que a taxa de libertação do biogás, ou quando a adsorção de lípidos e/ou proteínas constitui outra razão para a flutuação de lamas. Hoje em dia, já são comercializados alguns tipos de separadores GSL com desenhos específicos para certas classes de efluentes (Lettinga, 1996).

Verificou-se que, nestes reatores, era possível desenvolver uma biomassa granular com excelentes características de sedimentação (de Zeeuw e Lettinga, 1980; Lettinga *et al.* 1981; Hulshoff Pol *et al.* 1983). O mecanismo da granulação tem sido objeto de extensos estudos (de Zeeuw 1987; Hulshof Pol e Lettinga, 1986; Dolfig, 1987; Fang *et al.* 1994; Fang *et al.* 1995), mas não está ainda bem esclarecido (Lettinga *et al.* 1998), principalmente no que respeita aos problemas causados por excessivo crescimento dos grânulos (Yoda e Nishimura, 1997; Lettinga *et al.* 1998), por exemplo, flutuação por retenção de biogás no interior, limitações de transferência de substrato, menor resistência mecânica, etc. Enquanto que alguns tipos de efluentes (por exemplo, efluentes de processamento de açúcares) dão facilmente origem a lamas granulares, outros tipos de efluentes (efluentes complexos contendo gorduras) levam a um desenvolvimento muito moroso, ou nulo, de lamas granulares (Anderson e Saw, 1986). Para alguns efluentes, tais como, por exemplo, soro de queijo, não se desenvolve granulação a partir de material não-granular, mas, se for utilizada lama granular como inóculo, os grânulos podem ser mantidos (Hickey *et al.* 1991), enquanto que com outros tipos de efluentes se observa a desintegração dos grânulos. Em geral, a granulação dá-se mais facilmente com substratos contendo proteínas solúveis e hidratos de carbono ligeiramente acidificados, do que com substratos contendo apenas ácidos voláteis (Lettinga e Hulshoff Pol, 1986; Lettinga, 1995; Lettinga *et al.* 1997; Lettinga *et al.* 1998). A presença de sólidos suspensos na alimentação também retarda o processo de granulação, e elevadas concentrações (acima de aproximadamente 100-200 mg/L) chegam a torná-lo impossível (Lettinga *et al.* 1998). Sabe-se que as bactérias de crescimento lento, como as metanogénicas e as acetogénicas, dão origem a excelentes lamas granulares compactas, pelo que o processo de granulação é lento, mas dá-se com bons resultados. Os resultados obtidos com os microrganismos acidogénicos, de crescimento bastante mais rápido, são muito menos

satisfatórios, embora haja casos de formação de lamas granulares acidogénicas. Mas o caso geral é que, com bactérias acidogénicas, ocorre a formação de lamas floculentas (Lettinga e Hulshoff Pol, 1986; Lettinga, 1995; Lettinga, *et al.* 1997; Lettinga, *et al.* 1998).

Dado que o sucesso do conceito clássico de UASB depende grandemente da manutenção de uma biomassa granular no interior do reator, o fenómeno da deterioração dos grânulos tem sido um campo de investigação importante nos últimos anos (Alphenaar *et al.* 1993; Fang *et al.* 1994; Thaveesri *et al.* 1995).

Apesar de as características de sedimentabilidade da biomassa serem primordiais na prestação de reatores UASB, é possível operar estes reatores sem a formação de grânulos. Segundo Lettinga (1995), a formação de lamas granulares não é um requisito para os sistemas UASB, porque é suficiente a formação de uma lama floculenta espessa e com boas características de sedimentação.

O arranque dos reatores UASB (como em geral o de todos os reatores anaeróbios) é uma fase sensível para a operação posterior do sistema, já que é nessa fase que se impõem as condições para exercer uma pressão seletiva que, por um mecanismo de seleção natural (Morgan *et al.* 1991; Yang e Anderson, 1993), vai originar uma biomassa adaptada. É importante frisar que, o papel principal do arranque é, não só proporcionar uma biomassa com boas capacidades de retenção/imobilização, mas também o de desenvolver um consórcio de bactérias bem balanceado para a degradação dos substratos em questão. O arranque de um reator pode considerar-se completo quando se obtêm resultados satisfatórios para as cargas de projeto (Lettinga *et al.* 1998). O material utilizado como inóculo deve conter microrganismos que possam degradar os compostos existentes no efluente a tratar e, ao mesmo tempo, induzir a formação de grânulos (ou desenvolver lamas com boas propriedades de sedimentação) (Hickey *et al.* 1991). Um dos inconvenientes iniciais, apontados à tecnologia UASB, era o facto de o bom funcionamento dos reatores depender da sedimentabilidade das lamas, a qual se associava exclusivamente a lamas granulares.

Em geral, quanto maior for a quantidade de inóculo, maior poderá ser a carga inicial aplicada, situando-se a gama de volume de inóculo requerido entre 10 a 30% do volume do reator (Hickey *et al.* 1991).

De qualquer modo, usando-se sempre uma biomassa já adaptada ao efluente a tratar, o arranque de reatores UASB é sempre mais rápido do que o dos filtros anaeróbios

e, principalmente, o dos reatores de leito fluidizado, porque não obriga à formação de um biofilme sobre a superfície do enchimento ou do suporte (Lettinga *et al.* 1998).

Os problemas na operação de reatores UASB manifestam-se, geralmente, por uma quebra na eficiência do tratamento, acumulação de intermediários (por exemplo, ácidos voláteis) e, possivelmente, uma queda no pH. A imposição de um pico de carga tem como efeito direto um pico proporcional de produção de biogás, o qual pode ser acompanhado por um aumento agudo da perda de biomassa viável, devido a aumento da expansão do leito.

Orientações completas sobre o arranque, operação e monitorização de reatores UASB são dadas em Lettinga e Hulshoff Pol (1986), Lettinga e Hulshoff Pol (1991), Lettinga (1996), Lettinga *et al.* (1998).

Poderão ser introduzidas modificações ao reator UASB convencional, tal como o reator compartimentado de fluxo ascendente (van Lier *et al.* 1994), ilustrado na Figura 3a. Em princípio, em cada módulo de um reator compartimentado, ocorrem simultaneamente todas as fases da degradação anaeróbia. Consequentemente, para uma alimentação solúvel não acidificada desenvolver-se-á uma flora acidogénica principalmente no(s) primeiro(s) módulo(s), mas, muito provavelmente, também estarão presentes microrganismos acetogénicos e metanogénicos. No tratamento de uma alimentação parcialmente solúvel, o primeiro módulo servirá para a hidrólise e também, parcialmente, para a acidificação. Com o decorrer dos processos de degradação, nos módulos seguintes do sistema, desenvolver-se-á uma biomassa com maior atividade metanogénica. A lama biológica será diferente, em cada compartimento, dependendo das condições ambientais específicas aí prevalentes, e dos compostos/intermediários remanescentes para degradação. Dado que a mistura da biomassa, em todo o reator, é evitada, de módulo para módulo desenvolve-se uma biomassa específica. No caso de ocorrer separação de fases num reator compartimentado, isso seria o resultado de uma espécie de processo de seleção natural. Este tipo de reator é especialmente indicado para operação termofílica (van Lier *et al.* 1996), que, comparada com a operação mesofílica, sofre de um maior grau de inibição por produtos e/ou substratos. Por esse motivo, um tratamento satisfatório de uma alimentação concentrada não é conseguido, em condições de alta carga, num reator termofílico de um só passo (Lettinga, 1995).

Para os reatores UASB, algumas das considerações específicas, a ter em conta na fase de projeto, incluem:

- Equalização de caudal e de carga;
- Pré-condicionamento (acidificação parcial) do efluente a tratar;
- Limitação dos SST a 10% - 20 % da CQO alimentada;
- Limitação dos níveis de óleos e gorduras a 100 mg/LI;
- Construção do reator em aço ou betão;
- Seleção de material resistente à corrosão para a construção da cobertura e do sedimentador;
- Distribuição uniforme e constante da alimentação ao leito de lamas;
- Armazenamento de um volume de segurança adequado de lamas de reserva;
- Necessidades específicas de níveis mínimos de cálcio e micronutrientes.

### **1.5.3.Reatores de leito fluidizado/expandido**

Neste tipo de reator (Figura 3c), a maior parte da biomassa é aderente, na forma de filmes, ao meio inerte de pequena dimensão. As partículas de suporte, recobertas de biomassa, são fluidizadas, por meio de uma velocidade ascendente elevada da alimentação, normalmente conseguida com recirculação do efluente tratado. O aumento da recirculação faz com que o processo tenda para as características operacionais de um sistema de mistura completa. Têm sido usados vários materiais de suporte, tais como, areia, PVC, carvão ativado, etc. (Weiland e Rozzi, 1991). A dimensão, e a densidade, do meio de suporte determinam a economia e a estabilidade da operação. As partículas mais pequenas têm maior área superficial, para fixação do biofilme, e, além disso, podem ser fluidizadas a velocidades ascensionais do líquido mais baixas, reduzindo a taxa de recirculação.

A distinção entre os leitos expandidos e fluidizados não é definida muito claramente. Em geral, as referências da literatura (Totzke, 2001) descrevem os leitos expandidos como aqueles que sofrem um aumento do volume de 5 a 25%, em relação ao volume inicial do leito (em repouso). Por sua vez, os sistemas de leitos fluidizados têm sido testados, e operados, com volumes de leito entre 25% a 50% acima do volume inicial do leito (em repouso). A tecnologia do leito expandido está mais associada a biomassa granular, do que ao crescimento sobre meio inerte, o qual é mais típico dos leitos fluidizados.

A tecnologia de leito fluidizado é mais eficaz do que os filtros anaeróbios, porque favorece o transporte de massa das células microbianas para a superfície e, assim, melhora o contato entre os microrganismos e o substrato. Os reatores de leito fluidizado têm várias vantagens em relação aos filtros. São menos propensos a oclusão, têm menos perda de carga e melhor circulação hidráulica. Podem operar a TRH mais baixos e/ou a cargas mais elevadas e têm maior área superficial por unidade de volume de reator. Por fim, o investimento de capital é menor, devido a menor volume dos reatores. No entanto, a necessidade de recirculação é uma desvantagem significativa em termos de custos de operação. Assim, os leitos de enchimento estacionários são adequados para o tratamento de matéria facilmente biodegradável, ou quando não seja exigida uma remoção da CQO elevada, enquanto que o leito fluidizado é especialmente adequado para o tratamento de efluentes perigosos, com compostos recalcitrantes.

O projeto de um reator de leito fluidizado consiste num distribuidor de alimentação, uma estrutura para suporte do meio, o meio, câmara superior, saída do efluente e dispositivos de recirculação. A espessura do biofilme é controlada pela regeneração do leito e pela dimensão, e densidade, do meio inerte, em conjunto com a velocidade ascendente. O excesso de lamas pode ser removido na parte superior do reator, onde a densidade do biofilme costuma ser máxima.

As considerações específicas, a ter em conta no projeto deste tipo de reatores, são as seguintes:

- Equalização de caudal e carga;
- Pré-condicionamento (acidificação parcial) do efluente a tratar;
- Limitação dos SST a 10% - 20 % da CQO alimentada;
- Limitação dos níveis de óleos e gorduras a 100 mg/l;
- Construção do reator em aço ou fibra de vidro;
- Seleção de material resistente à corrosão, para a construção da cobertura e dos dispositivos internos;
- Seleção do material de suporte para os sistemas com crescimento de biofilme em suporte;
- Sistema de limpeza do suporte e de remoção de sólidos.

#### **1.5.4. Reatores anaeróbios descontínuos de operação sequencial (ASBR)**

Este sistema consiste num reator UASB modificado para operar num modo descontínuo sequencial. Geralmente, o reator consiste numa coluna cilíndrica, e a alimentação entra horizontalmente, na base, sob um leito de lamas, através de um sistema de distribuição. O biogás sai através de uma saída localizada no topo do reator.

O princípio de operação do ASBR é bastante simples (Figura 3d). O reator é cheio com o efluente a tratar, durante um determinado período de tempo, e depois é operado num modo descontínuo (Batch). Após o período de reação, em modo descontínuo, a mistura de líquido e lamas é sedimentada, por um determinado período de tempo e, então, o sobrenadante clarificado é retirado do tanque. Desta forma, o reator é operado numa sequência de quatro passos: alimentação, reação, sedimentação e decantação.

No passo de sedimentação, a agitação é interrompida para permitir a sedimentação. O próprio reator funciona como clarificador. O tempo necessário para a clarificação pode variar, dependendo da sedimentabilidade da biomassa, mas a gama típica é de 10 minutos a 1 hora. Do ponto de vista da operação, é essencial que o leito de lamas se situe abaixo de um determinado nível, na fase de decantação, e que o leito não ascenda, devido a acumulação de biogás no seio da biomassa.

O passo de decantação tem lugar após ter ocorrido separação suficiente entre a biomassa e o líquido. O mecanismo de decantação pode ser uma saída fixada num determinado nível, com o caudal regulado por uma válvula, ou por uma bomba, ou pode ser usado um dique flutuante ajustável, logo abaixo da superfície do líquido. O tempo necessário para cada passo de decantação é governado pelo volume total a decantar, durante cada ciclo, e pela velocidade de decantação. Uma vez completada a decantação, o reator está pronto para um novo passo de alimentação, iniciando um novo ciclo de operação.

O passo de alimentação envolve a adição de substrato ao reator. O volume da alimentação é normalmente igual ao volume decantado durante o passo de decantação prévio (volume de efluente). Com a agitação contínua durante a alimentação, a concentração de substrato aumenta rapidamente, e as velocidades metabólicas aumentam até aos seus valores mais elevados. O volume de alimentação é determinado com base num número de fatores, incluindo o TRH desejado, a carga orgânica e as propriedades de sedimentação das lamas.

O passo de reação é o mais importante na conversão de substratos a biogás. O tempo requerido para o passo de reação depende de vários parâmetros, incluindo a composição e a concentração do substrato, a qualidade requerida para o efluente, a concentração da biomassa e a temperatura.

O ASBR pode ser operado, neste modo sequencial, com a frequência desejada, dentro dos limites impostos pelos tempos necessários para cada um dos quatro passos do processo. A frequência da operação, e o volume de alimentação processado em cada sequência (ciclo), determinam a carga hidráulica (tempo de retenção), e a concentração da alimentação determina a carga orgânica. A concentração de SSV no reator é uma variável importante, que afeta a velocidade de sedimentação da biomassa. Outra variável importante relacionada é a carga orgânica, que influencia a razão substrato/microrganismos.

O reator ASBR faz uso da separação de biomassa, e da clarificação do líquido, dentro do próprio reator, em lugar de utilizar um clarificador externo, como é o caso do processo de contato. Este passo de clarificação interna evita a necessidade de desgasificação do efluente. Dado que a pressão parcial do biogás permanece constante dentro do reator, em comparação com a redução significativa que ocorre quando o efluente é retirado à pressão atmosférica, a tendência para a flutuação de biomassa (devida a libertação de CO<sub>2</sub>) é grandemente reduzida no ASBR. Isto conduz à sedimentação rápida de sólidos, e à capacidade de processar grandes volumes de líquido mantendo, ao mesmo tempo, tempos de retenção de sólidos longos.

Num reator de mistura completa, com alimentação contínua, operando em estado estacionário, a concentração de substrato é constante. Num reator com alimentação descontínua, a concentração de substrato é elevada imediatamente a seguir à alimentação, e decresce durante a fase de reação, até que o reator seja, de novo, alimentado. A elevada concentração de substrato, logo após a alimentação, resulta numa força motora elevada para a atividade metabólica e para aumentar a velocidade de remoção. A baixa concentração de substrato, perto do fim de uma sequência, resulta em baixa produção de biogás, e em condições ideais para a floculação e separação da biomassa. Esta alternância, de condições de excesso e falta de substrato no ASBR, é uma condição chave para elevadas remoções e conversões de substrato a metano (durante o excesso de substrato), floculação e sedimentação eficientes da biomassa (durante a falta de substrato).

Nestes reatores, a razão substrato/biomassa era um parâmetro muito importante para a biofloculação anaeróbia. Quando a razão F/M era baixa, a biomassa floculava bem e sedimentava rapidamente (Dague *et al.* 1966), originando um efluente com baixo teor de sólidos suspensos. Assim, devido à variação da razão F/M ao longo do ciclo, o reator descontínuo tem possibilidade de conseguir melhor floculação da biomassa, do que um reator contínuo.

## **1.6. Contexto atual da aplicação da tecnologia anaeróbia UASB ao tratamento de efluentes industriais**

De acordo com Chong *et al.* (2012), os processos anaeróbios, com ênfase nos digestores anaeróbios de alta carga, relativamente aos processos aeróbios apresentam as seguintes vantagens e desvantagens.

### ✓ **Vantagens**

- Boa eficiência de remoção mesmo para cargas elevadas e baixas temperaturas.
- Simplicidade na construção e operação dos reatores.
- Flexibilidade no processo de digestão anaeróbia relativo à sua aplicabilidade em baixa ou larga escala.
- Baixo requisito de espaço, mesmo quando as cargas orgânicas são elevadas.
- Baixo consumo de energia atendendo a que se muitos autores obtêm boas eficiências de remoção da CQO com temperaturas na gama psicrófila. Além disso, durante a fase de funcionamento dos reatores é produzido metano.
- Baixa produção de lama relativamente aos digestores aeróbios. A lama é estabilizada para deposição final tendo boas características de desidratação. Esta poderá ser preservada durante longos períodos de tempo sem uma redução significativa da atividade microbiana, permitindo o seu uso como inóculo para o arranque de novos reatores.
- O pH pode ser mantido sem a adição de produtos químicos. Os macronutrientes (azoto e fósforo) e os micronutrientes estão disponíveis no efluente.

✓ **Desvantagens**

- Os microrganismos patogénicos são removidos parcialmente, à exceção dos ovos dos helmintos, que são capturados efetivamente no manto de lamas. A remoção de nutrientes não é completa e, portanto, necessita de um pós-tratamento.
- Longas fases de arranque dos reatores anaeróbios relativamente aos reatores aeróbios devido ao baixo crescimento de microrganismos metanogénicos.
- Possibilidade da libertação de odores, devido ao sulfureto de hidrogénio que é produzido durante o processo anaeróbio, sobretudo quando existem altas concentrações de sulfato no efluente. Necessidade de um tratamento adequado do biogás para se evitar a libertação de maus cheiros.
- Necessidade de um pós-tratamento para que os parâmetros presentes na legislação relativamente à sua descarga no ambiente sejam cumpridos.

Na literatura apenas foi encontrado um artigo comparável com os objetivos deste trabalho (Santos *et al.* 2010).

Santos *et al.* (2010), estudaram os efluentes procedentes das cabines de pintura de uma indústria de mobiliário, com o objetivo de verificar as eficiências dos sistemas de tratamento biológico, tanto aeróbio como o anaeróbio. Os reatores UASB inicialmente só funcionaram com esgoto doméstico e progressivamente foi adicionado o efluente proveniente da cabine de pintura e envernizamento. Realizaram dez colheitas distintas de efluente durante 150 dias de alimentação contínua do reator anaeróbio. Os ensaios nos reatores UASB decorreram a uma temperatura de 25°C, inoculados com lama anaeróbia (~30 g SSV/L) proveniente de uma estação de tratamento de águas residuais. A carga orgânica inicial do reator foi de aproximadamente, 0,15 kg CQO/Kg SSV.dia. A velocidade ascensional de 0,17 m/hora, sendo que este valor é menor do que a faixa recomendado por Chernicharo (2007) de 0,5 a 0,7 m/h, culminando na ausência de arraste de biomassa para o efluente. O TRH utilizado variou de 20 horas (início) a 10 horas (fim), sendo que os caudais variaram de 0,40 a 0,80 L/h. Durante os ensaios a biomassa foi sempre a mesma.

Na Tabela 1 encontram-se os parâmetros físico-químicos característicos de um efluente proveniente de uma cabine de pintura de uma indústria de móveis (Santos, A. *et al.* 2010).

**Tabela 1** Caracterização do efluente de uma cabine de pintura de uma indústria de madeira. Valores médios de cinco colheitas realizadas ao longo da monitorização de um reator UASB, adaptado de (Santos, A. *et al.* 2010).

<b>Parâmetros</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
<b>CQO<sub>total</sub> [mg/L]</b>	634,0	2790,0
<b>CQO<sub>solúvel</sub> [mg/L]</b>	495,0	934,0
<b>SST [mg/L]</b>	538,0	1058,0
<b>SSV [mg/L]</b>	428,0	876,0
<b>P<sub>total</sub> [mg/L]</b>	0,305	0,702
<b>N-NKT [mg/L]</b>	0,0	4,8
<b>AOV [mg/L]</b>	39,5	45,7
<b>pH</b>	5,42	7,29

Do material particulado, a maior parte é orgânica, conforme indicado pela elevada relação SSV/SST. A elevada carga orgânica deve-se à presença de tintas e solventes utilizados nas atividades de acabamento final dos móveis nas cabines de pintura e envernizamento.

De acordo com Santos *et al.* 2010, possíveis variações da CQO devem-se ao facto de metade dos compostos presentes no efluente sob a forma de CQO se encontram na forma particulada ( $x > 1,2\text{mm}$ ). A mediana da CQO total do efluente variou de 300 a 600 mg/L, sendo que, para a CQO solúvel, a mediana variou de 250 a 500 mg/L, indicando que a maior parte da CQO do efluente anaeróbio deve-se a compostos dissolvidos. Tal facto era esperado, dado que o teor de sólidos no efluente era baixo em função da velocidade ascensional na câmara de digestão e no decantador. Possíveis aumentos da CQO no efluente devem-se a um maior tempo de recirculação da água nas cabines de pintura, aumentando a concentração de compostos orgânicos voláteis absorvidos (por exemplo, cetonas, ésteres, etc.). Como ocorreu pouca oscilação da temperatura no decorrer do processo, esta não contribui de forma significativa para a eficiência do reator.

O pH variou entre 6,8 a 7,2. A partir do momento em que o reator começou a ser alimentado com efluente constituído por 70% de água residual industrial, ocorreu uma tendência para o decréscimo do pH, provavelmente devido à acumulação de AOV intermédio na digestão anaeróbia. A acumulação de AOV em sistemas anaeróbios pode ocorrer devido à deficiência em nutrientes ou à presença de compostos tóxicos no efluente industrial. A relação de C:N:P do efluente foi de 350:0,39:0,10, sugerindo que o efluente é deficiente em fósforo e, principalmente, em azoto.

Relativamente às eficiências de remoção da CQO esta é influenciada significativamente pelo tempo de aclimatização da biomassa, ou seja, menores tempos de aclimatização conduzem a menores eficiências de remoção da CQO. A diluição da carga orgânica inicial do efluente bruto proveniente da cabine de pintura e envernizamento contribui para a diluição dos compostos tóxicos presentes, para a manutenção das necessidades nutricionais e adaptação da biomassa. Através da visualização da altura de biomassa dentro do reator e atendendo a que esta se manteve ao longo do ensaio quase constante, verificaram que o crescimento da biomassa no sistema foi pequena, provavelmente devido à falta de nutrientes e à toxicidade do meio.

A eficiência máxima de remoção de matéria orgânica foi 90% na composição volumétrica 70:30 (efluente industrial madeira: efluente doméstico) e a alimentação do reator UASB só com efluente industrial resultou na acumulação de AOV e na inibição microbiana. Santos *et al.* (2010) não efetuaram a contabilização da fração de biogás, pelo que nenhuma referência é dada acerca da eficiência de metanização.

## **1.7. Motivações e objetivos**

Atualmente o tratamento anaeróbio representa a opção mais adequada, quer do ponto de vista técnico (Lettinga, 1996; Lettinga *et al.* 1998), quer do ponto de vista económico (Wheatley *et al.* 1997), para o caso de efluentes contendo substratos inibidores, ou mesmo tóxicos. Os reatores UASB representam cerca de 70% de todas as tecnologias aplicadas a efluentes líquidos industriais no domínio do tratamento anaeróbio (Fonseca, M., Teixeira, J., 2007).

Tendo em conta, estes aspetos importa assim determinar as condições ótimas a aplicar nos reatores, para a maximização das eficiências de remoção da CQO e eficiências de metanização, viabilizando operacionalmente e economicamente o seu uso.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a biodegradabilidade anaeróbia de um efluente de indústria de móveis de madeira de uma cabine de pintura e determinar as condições adequadas para o tratamento deste efluente em reatores anaeróbios tendo como critérios de avaliação a remoção da CQO e principalmente a eficiência de metanização da CQO removida.

Para isso traçaram-se os seguintes objetivos:

- Determinação da carga adequada tendo em conta as especificidades do efluente;
- Avaliação dos caudais (velocidades ascensionais);
- Influência da temperatura de operação.

Por razões de disponibilidade de efluente optou-se por usar reatores UASB descontínuos com recirculação total do efluente.



---

# Metodologia

---



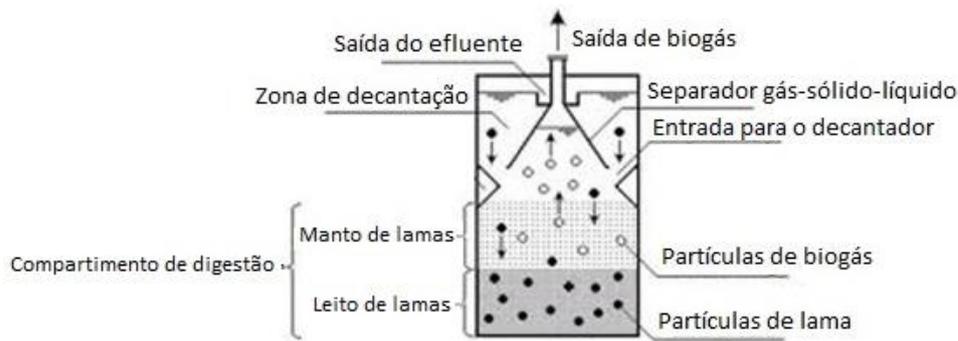
## **2. Metodologia**

### **2.1. Descrição do processo laboratorial de digestão anaeróbia nos reatores UASB**

Os reatores UASB utilizados foram construídos em acrílico com um volume útil de 6 L, excluindo a zona superior do reator onde não ocorre digestão devido à ausência de lamas (Fang e Chui, 1994). Estruturalmente são constituídos por 3 partes como se mostra na Figura 5. A parte inferior cilíndrica é onde se encontra o compartimento de digestão e está esta revestida exteriormente por um tubo cilíndrico em espiral por onde circula a água aquecida em banhos termoestabilizados (Haake C10 e Lauda E100). No topo do reator situam-se o separador gás-sólido-líquido e o compartimento de sedimentação por onde sai o efluente e o biogás. Ao longo da estrutura do reator situam-se quatro portas de amostragem.

A alimentação de cada reator foi realizada por uma bomba peristáltica (Watson-Marlow 101UR), previamente calibrada para o caudal desejado, que bombeava o efluente de forma contínua e com o caudal desejado pela base do reator. A saída do efluente fez-se pelo topo do reator, por uma saída lateral em sifão. As lamas (biomassa) foram inoculadas no interior dos reatores antes do seu fecho, e só após esta fase se iniciou o processo de bombagem do efluente.

O biogás produzido saía pelo topo do reator, através de uma tubagem, passando por um borbulhador, para um sistema de deslocamento de água onde era quantificado. Este sistema de deslocamento de água era constituído por um recipiente de 10 litros e dois borbulhadores ligados em série. Entre o borbulhador e o recipiente de 10 litros foi colocado um borbulhador com hidróxido de sódio e fenolftaleína, promovendo o aprisionamento do dióxido de carbono na solução, para que o volume de água quantificado corresponda apenas à fração de metano.



**Figura 4** Esquema de um reator UASB.

## 2.2. Parâmetros físico-químicos

Para a monitorização dos nove reatores operados nos 3 ensaios realizados procedeu-se diariamente à recolha de uma amostra de efluente à saída do reator. Os parâmetros analisados foram a CQO total e solúvel, os SST e SSV, pH e alcalinidade. Foi também medido diariamente o volume correspondente à quantidade de metano produzido, através da linha de biogás à saída do reator, por meio do método do deslocamento de água.

### 2.2.1. Carência Química de Oxigénio (CQO)

Este parâmetro permite quantificar a quantidade de oxigénio equivalente à fração orgânica da amostra, suscetível de ser oxidada por um oxidante químico, em condições controladas.

Neste trabalho, recorreu-se ao método de refluxo fechado e determinação em espectrofotometria (método 5520 D descrito em APHA (1998)).

O reagente utilizado foi o dicromato de potássio que oxidou a matéria orgânica presente na amostra. A digestão das amostras ocorreu durante 2 horas, a uma temperatura de 150°C, com dicromato de potássio, ácido sulfúrico (para que o meio fosse ácido) e sulfato de prata, reagentes que oxidam os álcoois e ácidos de cadeia longa, e sulfato de mercúrio que elimina a interferência de cloretos nas amostras. As quantidades usadas para cada 2,5 mL de amostra foram de 1,5mL de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) contendo sal de mercúrio ( $HgSO_4$ ) e 3,5 mL ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) com sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ).

Quando a digestão terminava, as amostras eram arrefecidas à temperatura ambiente, para posterior determinação por espectrofotometria da quantidade de dicromato de potássio não reagida.

As absorvâncias das amostras digeridas foram lidas com um espectrofotómetro (marca Aqualytic, modelo PC023212), que permite a conversão das absorvâncias das amostras em concentração [ $\text{mgO}_2/\text{L}$ ]. Para a leitura dos valores de CQO solúvel o processo foi análogo só que a amostra foi filtrada com um filtro de papel.

### **2.2.2. Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis**

A quantificação dos Sólidos Totais (ST) foi efetuada através da evaporação da fração líquida de uma amostra a  $105^\circ\text{C}$ , durante 24 horas, com posterior pesagem da amostra obtida (método 2540 B, APHA (1998)).

Os filtros a utilizar foram calcinados previamente na mufla durante 1 hora a  $550^\circ\text{C}$ , e arrefecidos no exsiccador à temperatura ambiente. Após arrefecerem foram pesados (cadinho e filtro).

Para determinar os Sólidos Suspensos Totais (SST), filtrou-se um dado de volume da amostra recolhida à saída de cada reator com o filtro de papel e cadinho previamente calcinados. O resíduo que se encontra no filtro foi seco a  $105^\circ\text{C}$ , durante 24 horas na estufa e posteriormente pesado (método 2540 D, APHA (1998)). Para a quantificação dos Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), os filtros obtidos anteriormente e depois da pesagem do passo anterior foram levados à mufla a  $550^\circ\text{C}$  durante 2 horas (método 2540 E, APHA (1998)).

Os SSV correspondem à matéria orgânica em suspensão presente na amostra, ao passo que os SST correspondem à matéria orgânica e inorgânica em suspensão na amostra. As amostras foram sempre processadas com duas réplicas.

Para o cálculo dos SST e SSV recorre-se à Equação 3 e 4.

$$SST [g/L] = \frac{\text{massa}_{\text{após estufa}}[g] - \text{massa}_{\text{cadinho+filtro}}[g]}{\text{Volume}_{\text{amostra}}[mL]} \times 1000 \quad (3)$$

$$SSV [g/L] = \frac{massa_{após\ estufa}[g] - massa_{após\ mufla}[g]}{Volume_{amostra}[mL]} \times 1000 \quad (4)$$

### 2.2.3. pH e Alcalinidade

O pH foi medido através do aparelho portátil Consort C-515 acoplado de um eléctrodo de pH de xerolite.

A alcalinidade foi determinada através do método 2320 da 18ª edição do Standard Methods (1992) (APHA, 1998), com uso do aparelho portátil Consot C-515.

Para a determinação deste parâmetro utilizou-se 50 mL de amostra e por titulação com ácido clorídrico (HCl) atingiu-se o pH de 4,5.

A alcalinidade quantifica desta forma a quantidade de carbonato de cálcio na amostra [mg CaCO<sub>3</sub>/L], como se mostra na Equação 5.

$$Alcalinidade [mg_{CaCO_3}/L] = \frac{Volume_{HCl}[mL] \times Concentração_{HCl}[1N] \times 50000}{Volume_{amostra} [mL]} \quad (5)$$

Em que,

Volume<sub>HCl</sub> [mL]= Volume de ácido clorídrico adicionado durante a titulação da amostra até se obter o pH de 4,5;

Concentração<sub>HCl</sub> [1N]= Normalidade do ácido clorídrico [eq.mol], que neste caso a normalidade é igual à molaridade [mol/L];

Volume<sub>amostra</sub> [mL]= Volume da amostra após filtração (50 mL).

### 2.2.4. Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV)

Neste trabalho foi realizada a determinação da concentração do ácido acético, ácido propiónico, ácido *i*-butírico, ácido *n*-butírico, ácido *i*-valérico, ácido *n*-valérico e ácido *n*-capróico, num cromatógrafo gás-líquido (marca PerkinElmer, modelo Clarus 480), com detetor de ionização de chama (FID). Na Tabela 4, encontram-se as condições de operação do cromatógrafo. As amostras utilizadas para a análise dos AOV foram

previamente filtradas e acidificadas com ácido fórmico (1:10 (v/v)) e armazenadas a cerca de 5°C em frascos de polietileno, até serem analisadas.

A curva de calibração foi obtida por duas injeções de padrões de ácido acético, ácido propiónico, ácido *i*-butírico, ácido *n*-butírico, ácido *i*-valérico, ácido *n*-valérico e ácido *n*-capróico.

**Tabela 2** Condições de operacionalização do cromatógrafo.

<b>Tipo de gases</b>	Hélio (gás de arraste)
	Hidrogénio (gás da chama)
	Ar (gás da chama)
<b>Caraterísticas da Coluna</b>	Chrompack CPSIL-5CB (25m*0,25mm)
<b>Temperaturas</b>	Detetor (240°C)
	Coluna (70°C)
	Injetor (300°C)
	Forno (70°C)
<b>Software de Injeção</b>	TotalChrom Navigator
<b>Volume de amostra</b>	0,5 µL
<b>Tempo de corrida</b>	12,17 min

A rotina utilizada no software de injeção passou por o arranque a 70°C durante 1 minuto, após esta fase a temperatura subia 20°C por minuto até atingir a temperatura de 100°C, durante 2 minutos. A temperatura sob novamente 10°C por minuto até aos 140°C durante 1 minuto e por fim a temperatura sob 30°C por minuto até aos 220°C.

Para a análise dos ácidos nas amostras, foi necessário executar a calibração do método com ácidos puros.

### **2.2.5. Carbono Orgânico Total (TOC)**

O Carbono Orgânico na água e em águas residuais é constituído por uma grande variedade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação. Alguns destes compostos de carbono podem ser oxidados por processos biológicos ou químicos,

podendo a sua fração ser calculada através do CQO e o CBO (Carência Bioquímica em Oxigénio).

O Carbono Orgânico Total (TOC) é muito mais direto para o cálculo do teor de carbono orgânico total do que o CQO ou o CBO, se bem que não fornece o mesmo tipo de informação.

Para determinar a quantidade de carbono ligado organicamente, as moléculas orgânicas devem ser divididas em unidades de carbono simples e convertidas numa única forma molecular, que poderá ser medida quantitativamente.

O método de medição de TOC utiliza calor e oxigénio, radiação ultravioleta, oxidantes químicos ou combinações destes oxidantes para converter o carbono orgânico em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). O  $\text{CO}_2$  pode ser medido diretamente por um analisador de infravermelhos não dispersivos, sendo reduzido a metano e medido com um detetor de ionização de chama, ou o  $\text{CO}_2$  poderá ser titulado quimicamente (método 5310 A, APHA (1998)).

O TOC é assim quantificado através do procedimento descrito no método 5310 B da 20ª edição do *Standard Methods* (1998) (APHA, 1998), sendo que a temperatura de combustão é de  $800^\circ\text{C}$ .

#### **2.2.6. Quantificação do metano**

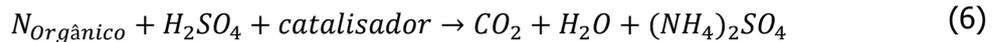
Da fração de biogás, constituído por metano e dióxido de carbono, produzida pelos reatores apenas o metano possui interesse em termos de valorização. Para a quantificação do metano produzido foi associado ao sistema de deslocamento de água um balão com uma solução aquosa de hidróxido de sódio e fenolftaleína, para que a fração de dióxido de carbono fosse retida e apenas a fração de metano fosse quantificada volumetricamente pelo sistema de deslocamento de água.

#### **2.2.7. Azoto de Kjeldahl**

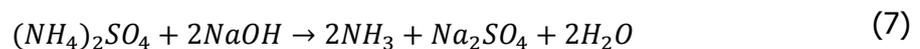
O Azoto de Kjeldahl é determinado por um método titulométrico, que permite a medição do conteúdo proteico em compostos biológicos, assim como a determinação do

azoto em compostos inorgânicos, sólidos ou líquidos. A deteção do Azoto de Kjeldahl ocorre para valores acima de 5 mg/L.

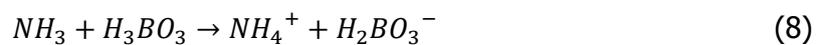
Este processo baseia-se na digestão de uma amostra por aquecimento com ácido sulfúrico concentrado, na presença de um catalisador. Esta etapa permite a redução do azoto orgânico a amónia, a qual fica retida na solução, sob a forma de sulfato de amónia, Equação 6.



Após a etapa de digestão, a amónia é deslocada por uma base forte em excesso, como o hidróxido de sódio (aq) (NaOH), Equação 7.



A solução que resulta desta etapa, contém amónia (NH<sub>3</sub>), é destilada com vapor, que arrasta a amónia, sendo esta recolhida na solução de ácido bórico, Equação 8.

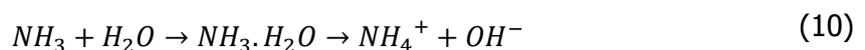


O borato que resulta da solução ácida é titulado com ácido sulfúrico, que permite a quantificação da amónia presente, Equação 9.



Este método permite a quantificação do azoto orgânico e do amónio, através do Azoto de Kjeldahl total (TKN).

O amoníaco e os nitratos são as formas mais importantes de azoto inorgânico. O amoníaco é muito solúvel em água, reagindo com ela para formar o ião amónio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, num equilíbrio que se desloca para a esquerda a pH elevado, conforma a Equação 10.



O amoníaco não ionizado, NH<sub>3</sub>, é a forma tóxica principal, não devendo desta forma exceder 0,05 mg/L, para proteção dos organismos aquáticos. A partir de cerca de

0,5 mg/L, este passa a ser tóxico. A toxicidade varia (sentido inverso) com o pH e com a temperatura.

Para a preparação dos reagentes a utilizar utilizou-se o protocolo do Standard Methods, 1995:4500-Norg B. Macro-Kjeldahl Method (APHA, 1998).

Para o cálculo da quantidade de azoto de Kjeldahl recorreu-se à Equação 11.

$$\frac{TKN}{mg/L} = \frac{(V_{amostra} - V_{branco})}{V_{amostra}} \times 14,01 \times 1000 \times \frac{C_{ácido\ sulfúrico}}{mol/L} \quad (11)$$

Após a determinação do azoto de Kjeldahl e com a quantidade de azoto total determinado pelo método de TOC, obtém-se a quantidade de azoto presente no efluente para posterior comparação com os valores de referência na literatura.

#### **2.2.8. Análise de fósforo total**

Para a caracterização da quantidade de fósforo total na amostra de efluente utilizou-se o procedimento 4500-P B descrito no *Standard Methods*.

Todo o material a ser usado na determinação do fósforo total foi lavado com uma solução de ácido clorídrico (HCl) (30%, V/V) e posteriormente passado várias vezes por água bidestilada.

Os reagentes utilizados foram o hidróxido de sódio (10M), o ácido sulfúrico (5N), o tartarato de antimónio e potássio, o molibdato de amónio e o ácido ascórbico (0,1M). Estes foram misturados nas proporções descritas no protocolo, tendo em conta que esta solução só é estável durante 4 horas.

Para a preparação da solução stock de fósforo utilizaram-se as soluções padrão apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3** Concentrações padrão e respetivo volume para a preparação da solução stock de fósforo.

<b>Concentração padrão [mg/L]</b>	<b>Volume de padrão [mL]</b>
<b>0,00</b>	0,00
<b>0,15</b>	3,00
<b>0,30</b>	6,00
<b>0,50</b>	10,00
<b>1,00</b>	20,00

Para a determinação das amostras e padrões, pipetou-se 50 mL de amostra/padrão para um copo de 100 mL e adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico concentrado e 5 mL de ácido nítrico concentrado. As digestões foram efetuadas num banho de areia a uma temperatura 225°C até se obter um volume final de aproximadamente 1 mL. Após esta etapa deixou-se arrefecer as amostras/padrões à temperatura ambiente para posterior análise do fósforo pelo método do ácido ascórbico.

Para a análise do fósforo pelo método do ácido ascórbico, adicionaram-se 20 mL de água às amostras/padrões previamente digeridos, 1 gota de indicador de fenolftaleína e neutralizou-se com hidróxido de sódio 10M até se obter uma coloração rosa. Eliminou-se a cor rosa com 4 gotas de ácido sulfúrico 5N. De seguida transferiu-se 25 mL da amostra/padrão para um copo de 50 mL e adicionou-se 4 mL de reagente combinado. Após 10 minutos, efetuou-se as leituras das amostras/padrões num espectrofotómetro UV-Vis a 880 nm.

### **2.3. Caracterização do Substrato**

O efluente utilizado neste trabalho era proveniente de uma empresa de produtos de madeira localizada em Oliveira do Bairro, na zona Industrial de Vila Verde. Esta empresa produz diversos produtos relacionados com a transformação de madeiras e derivados, tais como móveis de cozinha, e móveis e peças à medida, a transformação e aplicação de madeiras e derivados de carpintaria em geral e o fabrico de portas para revenda.

O efluente utilizado neste trabalho foi recolhido em três ocasiões distintas na cabine de pintura e envernizamento sendo homogeneizado antes da colheita. O efluente foi caracterizado em termos da carência química em oxigénio (CQO), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), pH e alcalinidade.

De acordo com Santos *et al.* (2010) a relação ideal de carbono, azoto e fósforo (C:N:P) para o tratamento de efluentes em digestores anaeróbios é de 350:5:1. Para o efluente de cabine de pintura e envernizamento utilizado a relação de C:N:P obtida foi de 269:3,64:2,9, respetivamente 350:4,7:3,8. Assim, a quantidade de carbono e azoto são próximos dos valores de literatura. Relativamente à quantidade de fósforo de acordo com o procedimento 4500-P B descrito no *Standard Methods*, a quantificação de fósforo pode estar sujeito a interferências pela presença de arsénio. O arsénio é uma das substâncias aplicadas à madeira para proteção e impedir a sua decomposição estando desta forma presente na constituição do efluente da cabine de pintura e envernizamento. Este reage com o molibdato de amónio (reagente) produzindo uma cor azul similar à formada pelos fosfatos. Concentrações inferiores a 0,1 mg As/L interferem na determinação do fósforo.

Aquando da análise de quantificação de fósforo na amostra de efluente verificou-se uma cor azul intensa, podendo esta estar associada à presença de arsénio no efluente. Contudo e tendo em conta que a leitura de absorvância não foi de uma ordem de grandeza muito superior aos padrões utilizados a quantidade de fósforo presente no efluente, ou seja macronutrientes adicionados ao meio encontrar-se-á próxima do valor determinado em literatura.

## **2.4. Caracterização da Biomassa**

A biomassa utilizada (lamas biológicas) era proveniente de um digestor anaeróbio da estação de tratamento de águas residuais dos municípios de Aveiro, designada por SIMRIA (Saneamento Integrado dos Municípios da Ria de Aveiro).

As lamas biológicas antes de serem utilizadas passaram por um processo de lavagem com água, para se remover o máximo possível a carga orgânica nelas existente. Ao ser adicionado água, as lamas sedimentavam por ação da gravidade, sendo que a parte a inocular resultava da sua compactação. A biomassa utilizada foi diferente para

cada um dos ensaios realizados neste trabalho atendendo à caracterização dos parâmetros da CQO solúvel, SST, SSV, pH e alcalinidade (Tabela 4).

**Tabela 4** Caracterização das lamas anaeróbias para os ensaios.

<b>Ensaio</b>	<b>CQO<sub>solúvel</sub>[g CQO/L]</b>	<b>SST[g/L]</b>	<b>SSV[g/L]</b>
1	0,571	23,278	17,0667
2	0,642	9,4944	6,7000
3	0,590	33,300	24,6667

## 2.6. Cálculos efetuados ao tratamento de dados

Para o cálculo da massa total da CQO alimentada aos reatores e da CQO remanescente recorreu-se às Equações 12 e 13, respetivamente.

$$m_{total,CQO\ alimentação} [g] = V_{efluente} [L] \times CQO_{total} [g/L] \quad (12)$$

Em que,

$m_{total, CQO\ alimentação} [g]$  = massa total da CQO de alimentação;

$V_{efluente} [L] = 24\text{ L}$  (volume de alimentação de efluente).

$$m_{total,CQO\ remanescente} [g] = V_{efluente} [L] \times CQO_{solúvel} [g/L] \quad (13)$$

Em que,

$m_{total, CQO\ remanescente} [g]$  = massa total da CQO solúvel;

$V_{efluente} [L] = 24\text{ L}$  (volume de alimentação de efluente).

Através dos valores de massa total da CQO de alimentação e dos valores de massa total da CQO remanescente, calculou-se a CQO removida, através da Equação 14.

$$CQO_{removida} = m_{total,CQO\ alimentação} [g] - m_{total,CQO\ remanescente} [g] \quad (14)$$

Em que,

$m_{total, CQO\ alimentação} [g]$  = massa total da CQO de alimentação;

$m_{total, CQO\ remanescente} [g]$  = massa total da CQO solúvel.

A eficiência de remoção da CQO foi calculada através da Equação 15.

$$\text{Remoção CQO (\%)} = \frac{\text{CQO}_{\text{total entrada}} - \text{CQO}_{\text{solúvel saída}}}{\text{CQO}_{\text{total alimentada}}} \times 100 \quad (15)$$

Para o cálculo da eficiência de metanização é necessário converter o volume de metano (CH<sub>4</sub>) produzido para moles, recorrendo à Lei dos Gases Perfeitos (Equação 16).

$$P \times V = n \times R \times T \quad (16)$$

Em que,

P= Pressão (atm);

V=Volume (L);

n= número de moles do gás (moles);

R= Constante Universal dos Gases Perfeitos (0,082 L.atm.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>);

T=Temperatura (Kelvin).

Para o cálculo da eficiência de metanização é necessário calcular em primeiro lugar a massa de CQO do metano (gCQO-[CH<sub>4</sub>]), com base na estequiometria da Equação 17.



Para calcular a quantidade de CQO em 1 litro de metano, atendendo a que 1 mole de CH<sub>4</sub>=64 g, recorre-se à Equação 18.

$$g_{\text{CQO} - \text{CH}_4[1\text{L}]} = \frac{64}{n} \quad (18)$$

Em que,

n= número de moles do gás (moles), calculado através da Equação 16.

No cálculo da quantidade de CQO que existe no volume total de metano produzido em cada reator, utilizou-se a Equação 19.

$$g_{CQO - CH_4}[L] = V_{total,CH_4} \times g_{CQO - CH_4}[1L] \quad (19)$$

A partir do cálculo expresso na Equação 19, pode-se calcular a eficiência de metanização, Equação 20.

$$\text{Eficiência de metanização (\%)} = \frac{CQO - CH_4}{CQO_{removida}} \times 100 \quad (20)$$

A taxa de biodegradabilidade é calculada através da Equação 21.

$$\text{Biodegradabilidade} = \frac{(gCH_4 - CQO)_{\text{máximo}}}{CQO_{\text{alimentação}}} \quad (21)$$

A velocidade ascensional para cada caudal de recirculação calcula-se através da Equação 22.

$$V_a = \frac{\text{Caudal de recirculação}}{\text{Área do leito UASB}} \quad (22)$$



---

# Resultados e Discussão

---



### 3. Resultados e Discussão

O objetivo deste trabalho foi o estudo da degradação anaeróbia de efluentes de cabine de pintura e envernizamento de uma indústria de mobiliário em madeira em reatores UASB descontínuos com recirculação total do efluente tratado. Pretendeu-se maximizar a biodegradabilidade anaeróbia do efluente variando parâmetros operacionais tais como a carga orgânica aplicada, o caudal e a temperatura.

Recorreu-se assim aos parâmetros operatórios descritos na secção 2.2 e 2.6, para avaliação da degradação da matéria orgânica em cada ensaio e avaliação da eficiência de metanização.

#### 3.1. Influência da carga orgânica

O primeiro ensaio teve por objetivo otimizar a carga ótima a ser aplicada aos reatores UASB. Foram testadas 3 cargas e as condições operacionais estabelecidas encontram-se na Tabela 5. O efluente utilizado neste trabalho tinha uma concentração de 1,7 gCQO<sub>total</sub>/L, semelhante aos valores de 0,634-2,790 gCQO/L apresentados por Santos *et al.* (2010) para o mesmo tipo de efluentes. As concentrações de efluente a alimentar aos reatores 1 e 2 obtiveram-se por diluições da CQO total inicial do efluente original, nas proporções de 1:3 e 1:2, respetivamente. No reator 3 o efluente foi utilizado sem qualquer diluição.

**Tabela 5** Cargas orgânicas aplicadas aos reatores no primeiro ensaio (caudal de 0,5 L/h).

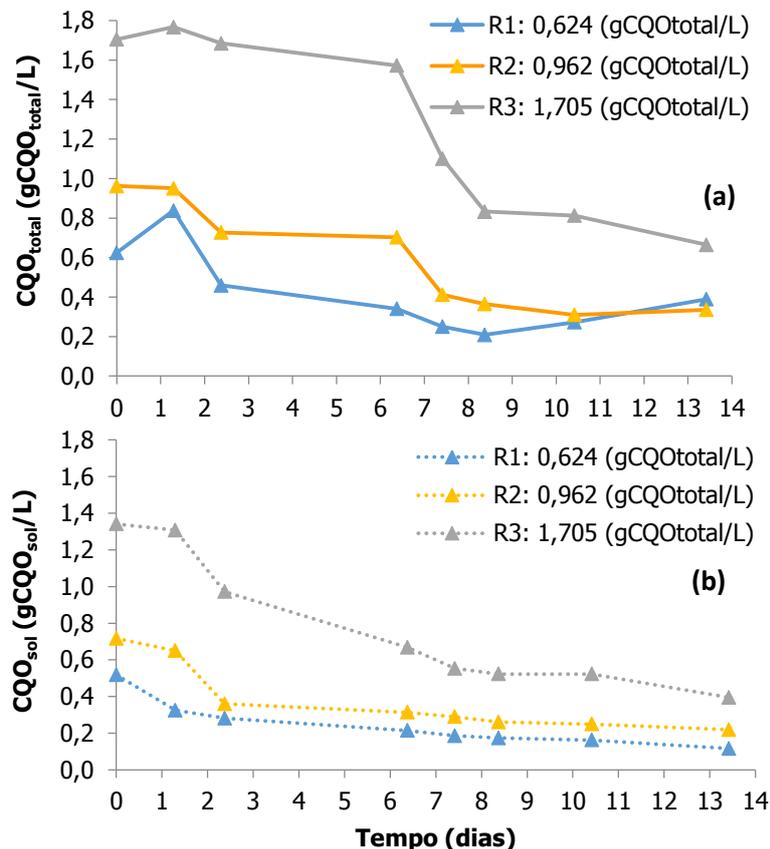
		CQO <sub>total</sub> [gCQO <sub>total</sub> /L]		
		0,624	0,962	1,705
Caudal [L/h]	0,5	R1	R2	R3

Para determinação da carga ótima para um caudal de 0,5 L/h e temperatura de 35°C (primeiro ensaio) os reatores foram operados durante 13 dias. Durante o ensaio foram efetuadas análises periódicas de CQO total, CQO solúvel, SST, SSV, TOC, AOV, alcalinidade, pH e quantificação do volume de metano.

### 3.1.1. CQO<sub>total</sub> e CQO<sub>solúvel</sub>

Na Figura 5 apresenta-se a evolução da CQO total e solúvel para os 3 reatores operados. Observa-se que a CQO total e a CQO solúvel, para os três reatores é removida gradualmente com o decorrer do ensaio, dependendo da carga orgânica aplicada.

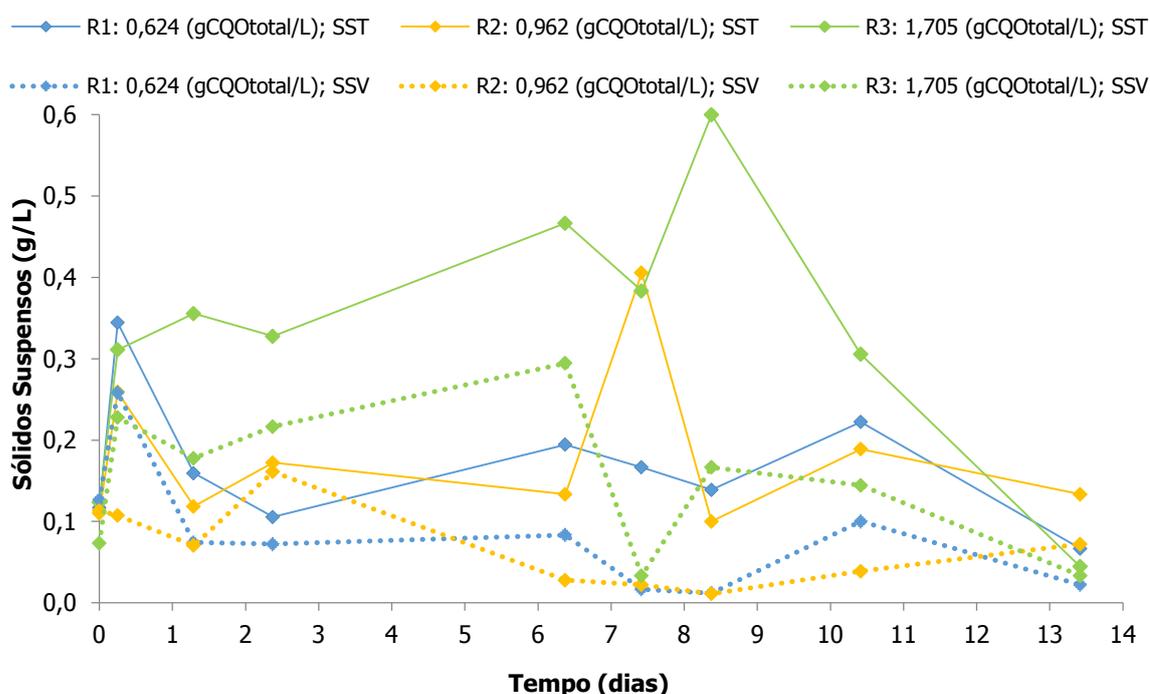
A remoção tem um comportamento idêntico para ambos os reatores, exceto para a CQO total do reator 1, que a partir do oitavo dia apresenta um aumento provavelmente devido a fenómenos de adsorção da matéria orgânica à superfície da biomassa. Para a carga de 1,705 gCQO<sub>total</sub>/L observa-se uma fase LAG. Esta deve-se a adaptação dos microrganismos ao substrato aplicado ao reator 3, onde os compostos tóxicos se encontram presentes em maior abundância.



**Figura 5** Perfil da CQO total (a) e CQO solúvel (b) com influência da carga orgânica.

### 3.1.2. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

Na Figura 6 é possível observar o comportamento dos reatores em termos de sólidos suspensos totais e de sólidos suspensos voláteis no efluente recirculado. A amostragem deste parâmetro decorreu conforme descrito na secção 2.5.2.



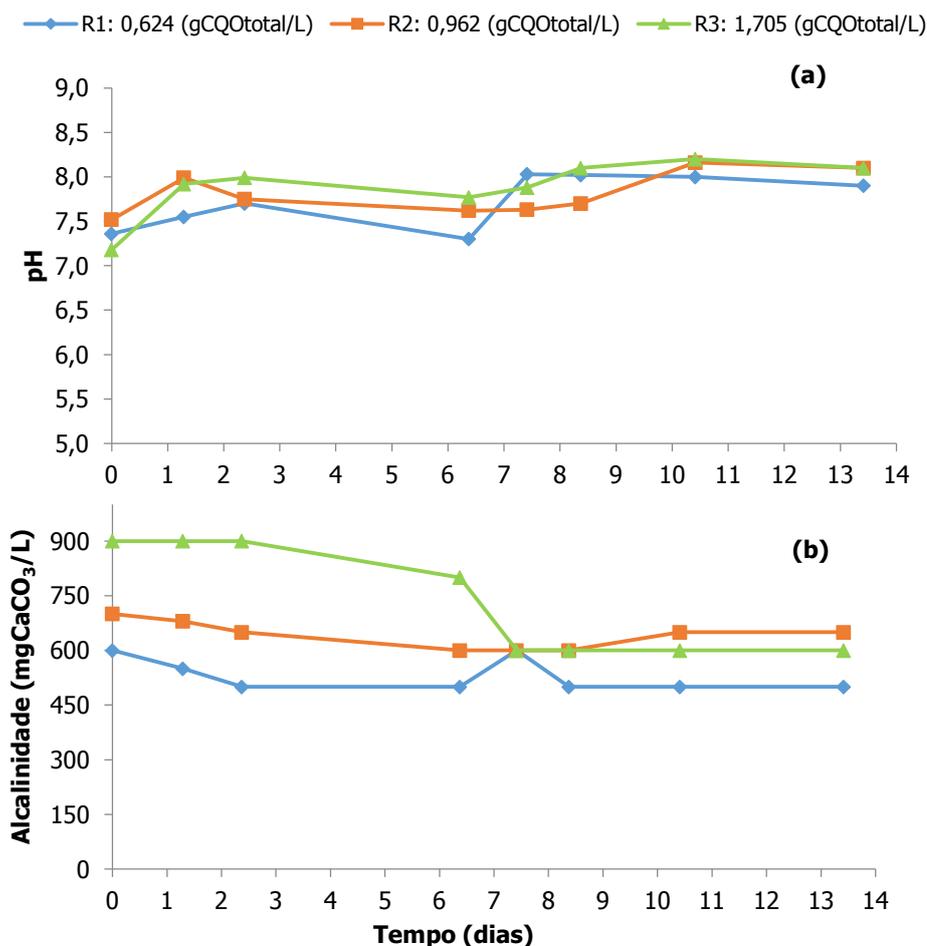
**Figura 6** Sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) na determinação da carga ótima.

Os sólidos suspensos permitem quantificar as substâncias orgânicas e inorgânicas contidas num líquido sob a forma molecular, iónica ou microgranular, avaliando o peso total dos constituintes por unidade de volume. Este tipo de análise permite o controlo em termos biológicos e físicos no processo de tratamento de águas residuais. Pela análise da Figura 6, verifica-se que quanto maior a carga orgânica maior é a quantidade de sólidos suspensos totais e voláteis no efluente recirculado. No final do ensaio a quantidade de sólidos à saída dos reatores é baixa.

### 3.1.3. pH e Alcalinidade

De acordo com a literatura, o pH ótimo para que produção de metano seja mais eficiente varia entre 6,5 e 7,5, sendo que os microrganismos metanogénicos são os que apresentam maior sensibilidade às alterações de pH. No caso da produção dos AOV, o pH deverá estar na gama entre 5 e 6, podendo mesmo continuar a produção daqueles compostos para valores de pH na ordem dos 4 (Lettinga, 2008; Yu e Fang, 2002).

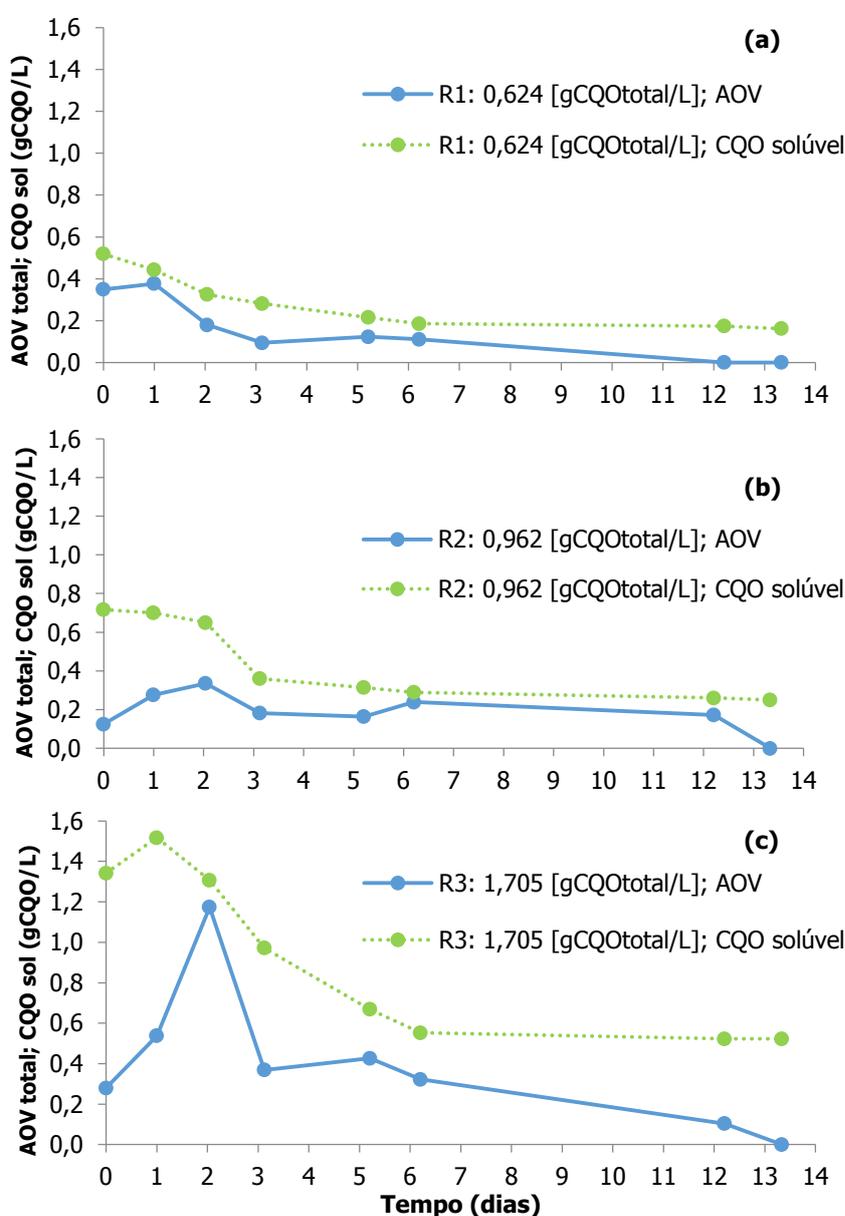
Pela análise da Figura 7 verifica-se que o pH médio nos 3 reatores deste ensaio foi de 7,5, pelo que se encontra na gama ótima para a produção de metano e não na gama adequada para a produção de AOV. O facto de a alcalinidade permanecer praticamente constante ao longo do tempo, permite que o pH permaneça sem oscilações significativas no decorrer do ensaio.



**Figura 7** pH (a) e Alcalinidade (b) para as cargas orgânicas de 0,624, 0,962 e 1,705 gCQOtotal/L.

### 3.1.4. Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV)

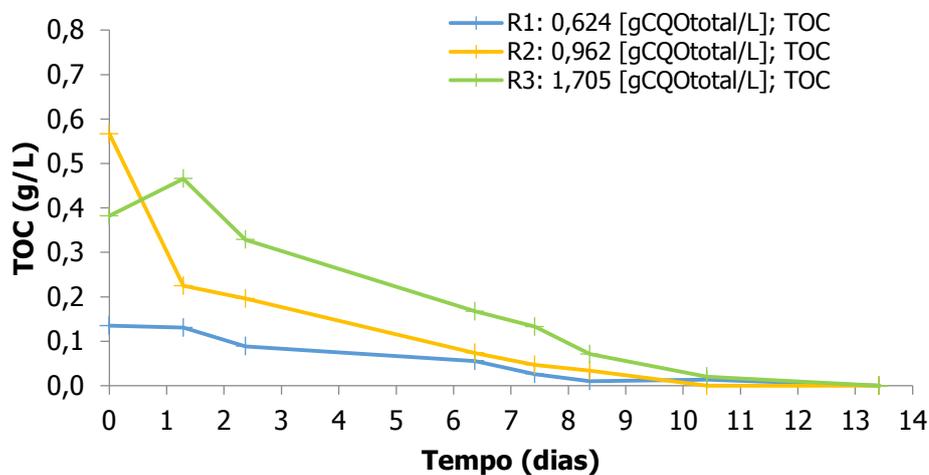
Na Figura 8 observa-se que a quantidade de AOV totais varia de acordo com a carga orgânica aplicada. Para as cargas de 0,624 e de 0,962 gCQOtotal/L a quantidade total de AOV é praticamente igual, já para a carga de 1,705 gCQOtotal/L a quantidade de AOV total duplica relativamente aos reatores 1 e 2. A quantidade total de AOV varia de acordo com a remoção da CQO solúvel, ou seja, quanto menor é a CQO solúvel menor é a quantidade de AOV. No final do ensaio a produção total de AOV nos 3 reatores é zero, pelo que, como seria de esperar, considerando a variação do pH nos três reatores, não ocorreu acidificação.



**Figura 8** Evolução da remoção da CQO solúvel e da quantidade de AOV totais para o reator 1 (a), reator 2 (b) e reator 3 (c).

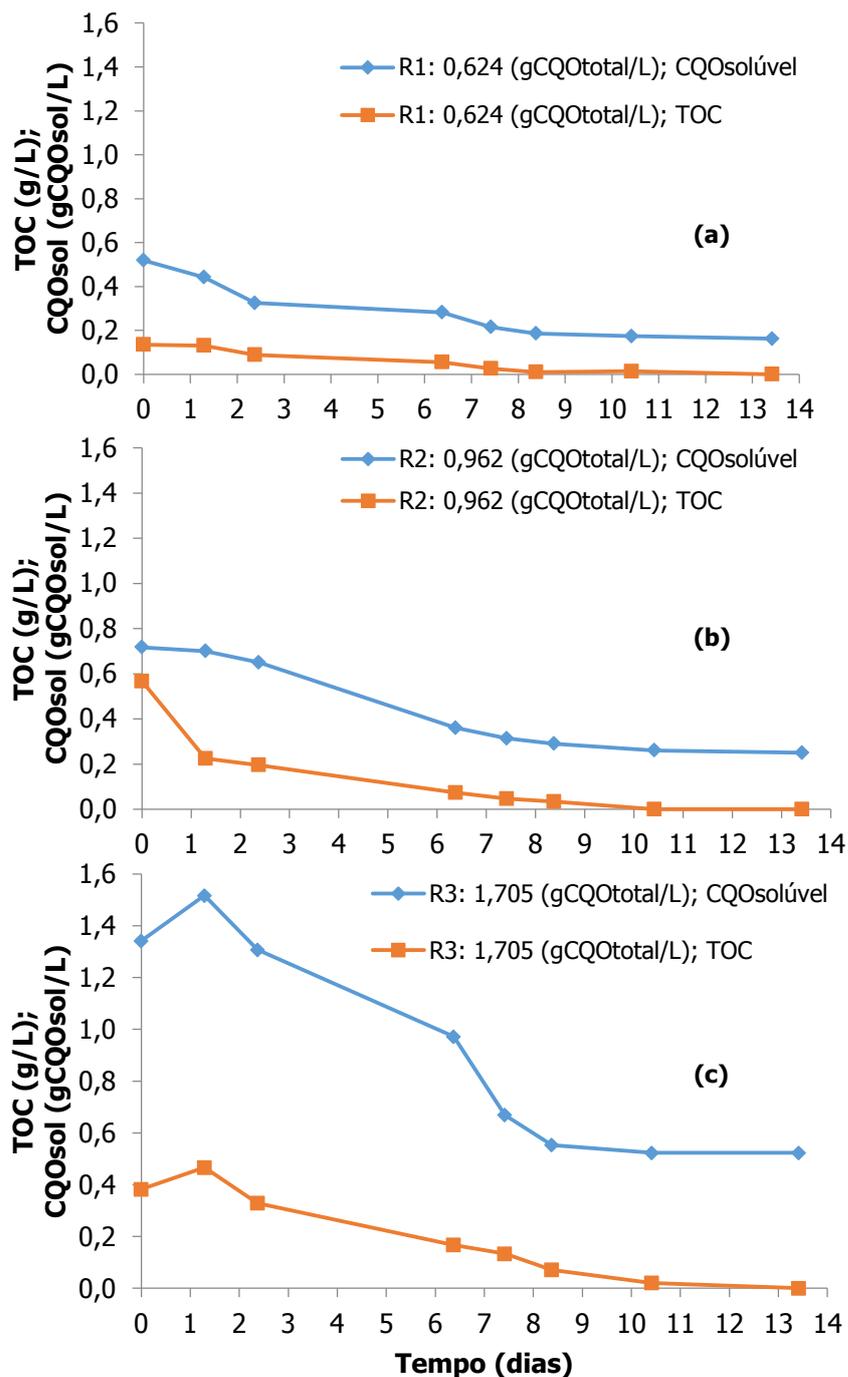
### 3.1.5. Carbono Orgânico Total (TOC)

Pela análise da Figura 9, a quantidade de carbono orgânico total presente no efluente dos 3 reatores vai diminuindo ao longo do tempo, conforme o consumo de substrato pelos microrganismos. No início a quantidade de carbono nos efluentes dos reatores 1, 2 e 3 era de 0,13, 0,56 e 0,38 g/L, respetivamente. A maior quantidade de carbono a consumir pelos microrganismos encontrava-se no reator 2, para a carga intermédia de 0,962 gCQOtotal/L, que como se verá na secção 3.1.6, corresponde à carga ótima determinada neste ensaio.



**Figura 9** Perfil de remoção da quantidade de carbono orgânico total na determinação da carga ótima.

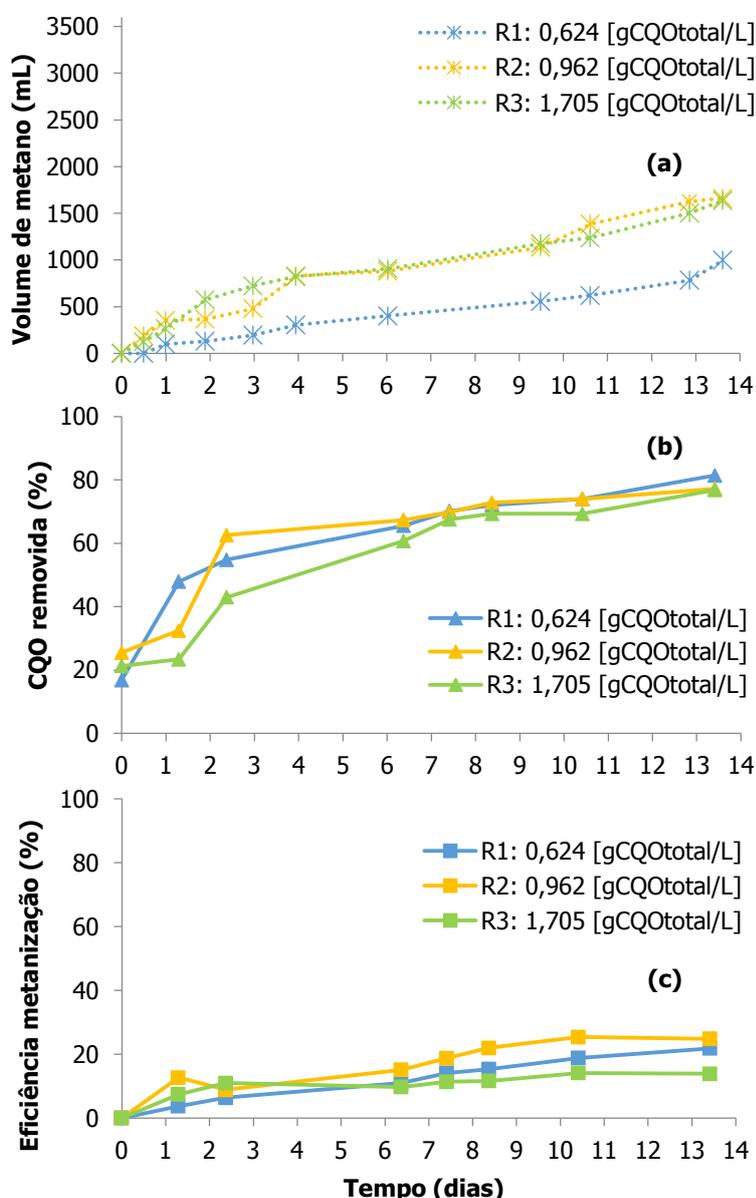
Pela Figura 10 e relacionando a CQO solúvel com o TOC no efluente de cada um dos reatores, observa-se que o comportamento de ambas as variáveis em estudo é idêntico ao longo dos 13 dias. Com a remoção da CQO solúvel a quantidade de carbono total disponível diminui, ou seja a matéria orgânica é removida. Pela análise dos dois métodos (CQO solúvel e TOC), o comportamento na remoção do carbono é efetuada de uma forma semelhante como pode ser observado pela Figura 10 (a;b;c). Quanto menor a carga orgânica aplicada a cada um dos reatores menor é a quantidade de CQO solúvel a remover e de carbono orgânico total.



**Figura 10** Remoção da CQO solúvel e carbono orgânico total para os reatores 1 (a), 2 (b) e 3 (c).

### 3.1.6. Eficiência de remoção da CQO e eficiência de metanização

Conforme apresentado na Figura 11, os volumes totais de metano obtidos para os reatores 1, 2 e 3 no primeiro ensaio, foram de 999 mL, 1503 mL e 1606 mL, respetivamente. A eficiência de remoção de CQO para os 3 reatores foi de aproximadamente 80%. Quanto às eficiências de metanização obtiveram-se os valores de 20%, 21% e 12% para os reatores 1, 2 e 3 respetivamente. Verifica-se, assim, que as duas cargas mais baixas resultaram em eficiências de metanização semelhantes mas a carga mais elevada resultou numa quebra significativa deste parâmetro. Este facto pode estar relacionado com a presença de compostos inibidores da metanogénese no efluente, conforme mencionado na revisão bibliográfica.



**Figura 11** Perfis de volume cumulativo de metano (a), CQO removida (b) e eficiência de metanização (c) na determinação da carga ótima.

Os valores de remoção da CQO variaram de 77% a 81% como os observados nos trabalhos de Santos *et al.* (2010) (60%-90%). Uma baixa eficiência de metanização nos reatores 1,2,3,4,5 e 6 pode ser devida a fenómenos de adsorção do substrato à superfície das partículas de biomassa (Santos, A. *et al.* 2010).

Comparando os resultados dos 3 reatores, R1, R2 e R3, verifica-se que para a temperatura de 35°C e um caudal de 0,5 L/h a carga orgânica que resultou em maiores eficiências de remoção de CQO e em maiores eficiências de metanização da CQO removida foi próxima de 1 gCQO<sub>total</sub>/L (0,962 gCQO<sub>total</sub>/L).

### 3.2. Influência do caudal

No segundo ensaio, com a duração de 13 dias, investigou-se o efeito do caudal de recirculação no desempenho dos reatores. Foram operados três reatores (R4, R5 e R6) com caudais diferentes (Tabela 3) e utilizando a carga ótima determinada no primeiro ensaio (aproximadamente 1 g CQO<sub>total</sub>/L).

**Tabela 6** Condições de operação dos reatores para o segundo ensaio.

	Carga orgânica [gCQO <sub>total</sub> /L]	Caudal [L/h]	Temperatura [°C]
R4	1,0	0,25	35
R5	1,0	0,75	35
R6	1,0	1,25	35

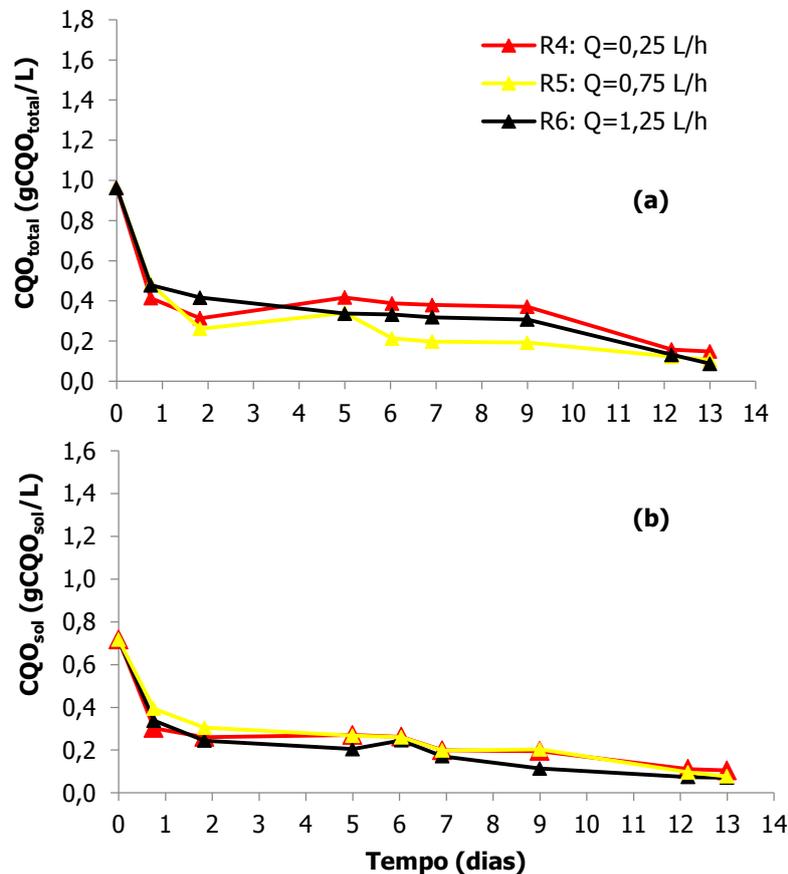
#### 3.2.1. CQO<sub>total</sub> e CQO<sub>solúvel</sub>

Na Figura 12, encontra-se a evolução da remoção da matéria orgânica para os três reatores, tanto de CQO total como de CQO solúvel.

Verifica-se que a tendência da CQO solúvel dos três reatores ao longo do tempo é semelhante, embora estes funcionem com diferentes caudais de recirculação, como foi referido na Tabela 3.

Inicialmente verifica-se que um menor caudal promove uma maior remoção da CQO. No final do ensaio os valores da CQO total e solúvel encontram-se no mesmo

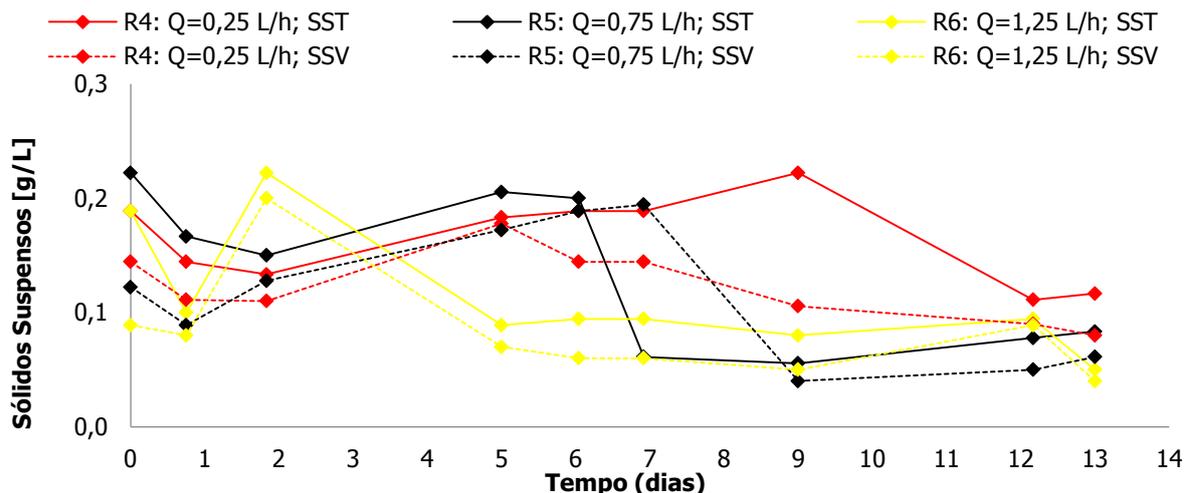
patamar, no valor de 0,2 gCQO/L, tendo a matéria orgânica sido removida quase na sua totalidade.



**Figura 12** Perfis de remoção da CQO total (a) e CQO solúvel (b) na determinação do caudal de recirculação ótimo.

### 3.2.2. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

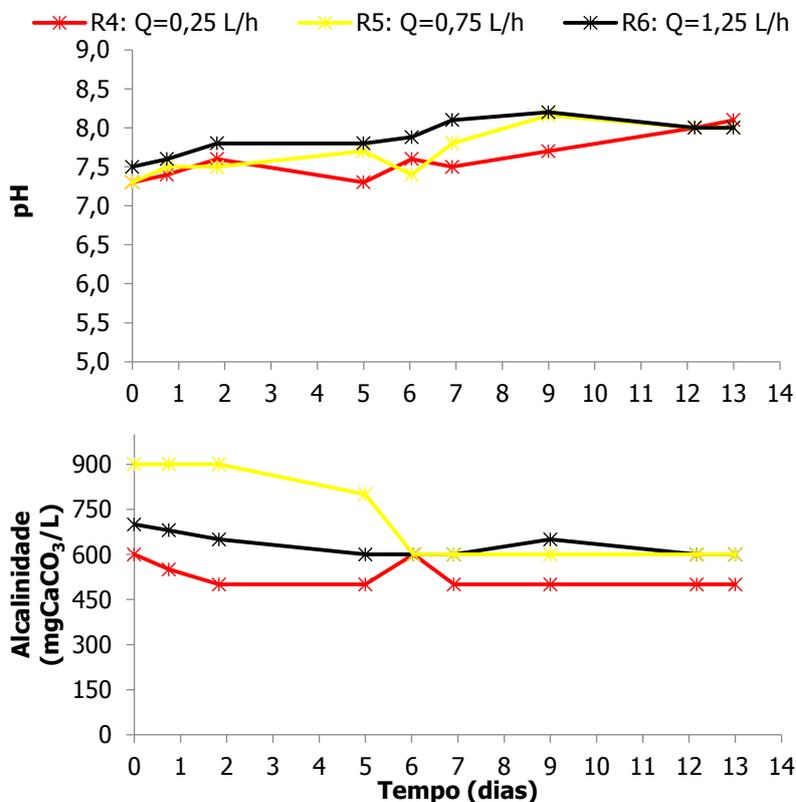
Tendo em conta o mesmo tipo de análise da secção 3.1.2, pela Figura 13 a partir do sétimo dia verifica-se que quanto maior o caudal utilizado menor é a quantidade de sólidos à saída do reator, ao contrário do que acontece na remoção da CQO onde um caudal elevado promove a remoção da matéria orgânica.



**Figura 13** Perfil de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) na determinação do caudal de recirculação ótimo.

### 3.2.3. pH e Alcalinidade

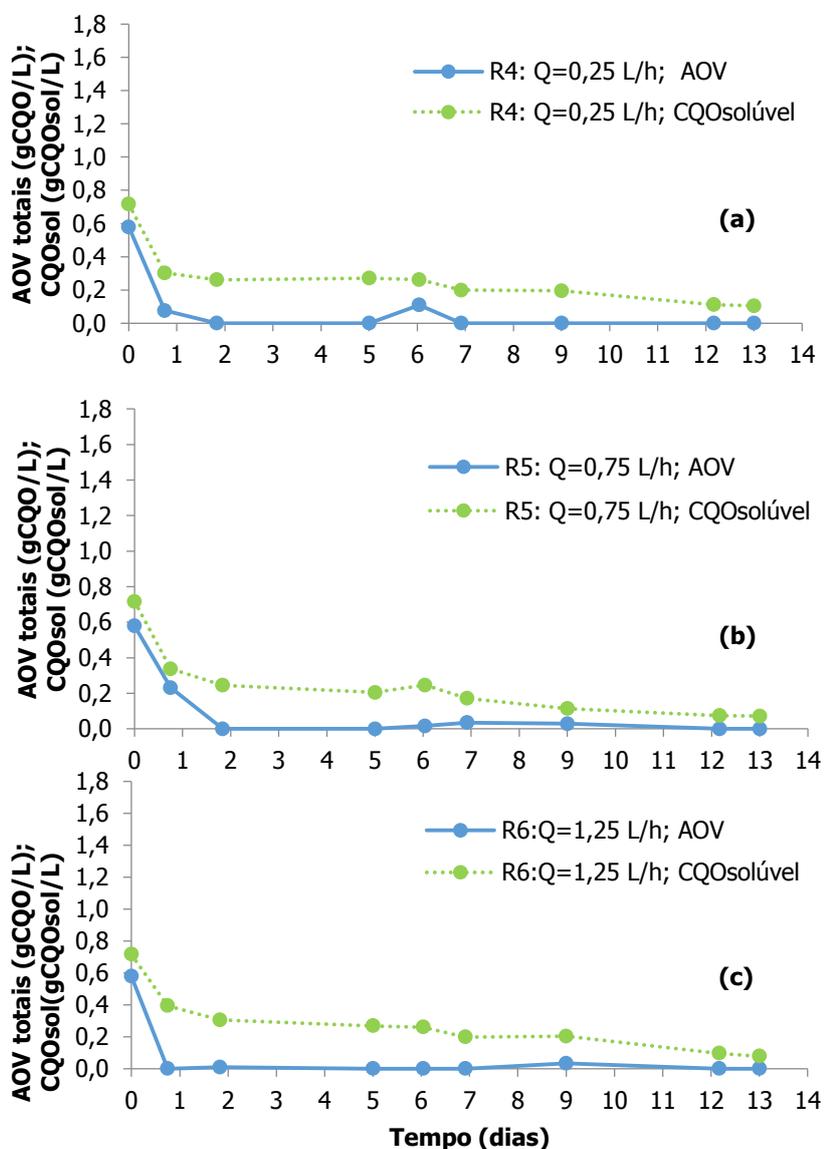
Na Figura 14 o valor médio de pH para os reatores é de 7,5 encontrando-se na gama de pH recomendado, para a produção de metano. A alcalinidade apresenta o mesmo comportamento referido na secção 3.1.3.



**Figura 14** Perfil de pH (a) e alcalinidade (b) na determinação do caudal de recirculação ótimo.

### 3.2.4. Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV)

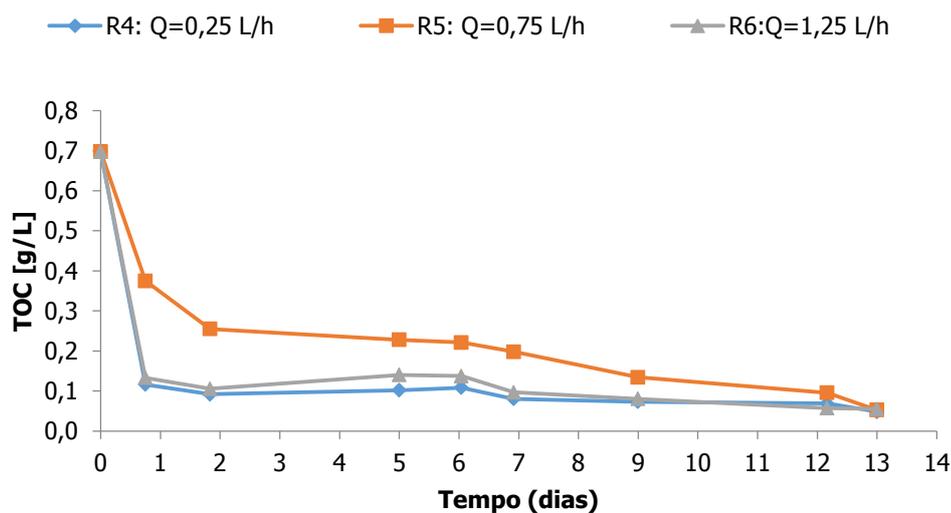
Pela análise da Figura 15 observa-se que a quantidade de AOV totais não é influenciada pelo caudal aplicado a cada reator. O maior pico na concentração dos AOV verifica-se nos dois primeiros dias, para o reator 5 com um caudal de 0,75 L/h. Com a remoção da CQO solúvel, não ocorre produção de AOV, pelo que a concentração destes para os reatores é de zero. As quantidades de AOV totais é de zero pois os reatores ao longo de todo o ensaio funcionam com um pH na gama dos 7,5, que é favorável à produção de metano. O uso de diferentes caudais de recirculação associados à carga orgânica ótima determinada na primeira bateria de ensaio, conduziu à diminuição dos AOV totais.



**Figura 15** Perfis de remoção da CQO solúvel e da quantidade de AOV totais para os caudais de recirculação de 0,25 L/h (a), 0,75 L/h (b) e 1,25 L/h (c).

### 3.2.5. Evolução do Carbono Orgânico Total (TOC)

Na Figura 16 observa-se que o TOC vai diminuindo ao longo do tempo, conforme o consumo de substrato pelos microrganismos. A maior quantidade de carbono a consumir pelos microrganismos encontrava-se no reator 5, correspondente a um caudal de 0,75 L/h, embora a CQO solúvel inicial ser igual para os reatores 4, 5 e 6.



**Figura 16** Perfil de remoção do carbono orgânico total na determinação do caudal de recirculação ótimo.

Pela Figura 17 e relacionando a CQO solúvel com o TOC de cada um dos reatores, observa-se que o comportamento de ambas as variáveis em estudo é idêntico ao longo dos 13 dias, ou seja quando das variações na CQO o TOC tinha um comportamento idêntico. Com a remoção da CQO solúvel a quantidade de carbono total disponível diminui, ou seja a matéria orgânica é removida.

O reator que no decorrer do ensaio manteve um perfil de TOC mais idêntico ao da CQO solúvel, foi o reator com um caudal de 0,75 L/h, que na fase inicial teve o maior valor absoluto de carbono orgânico total.

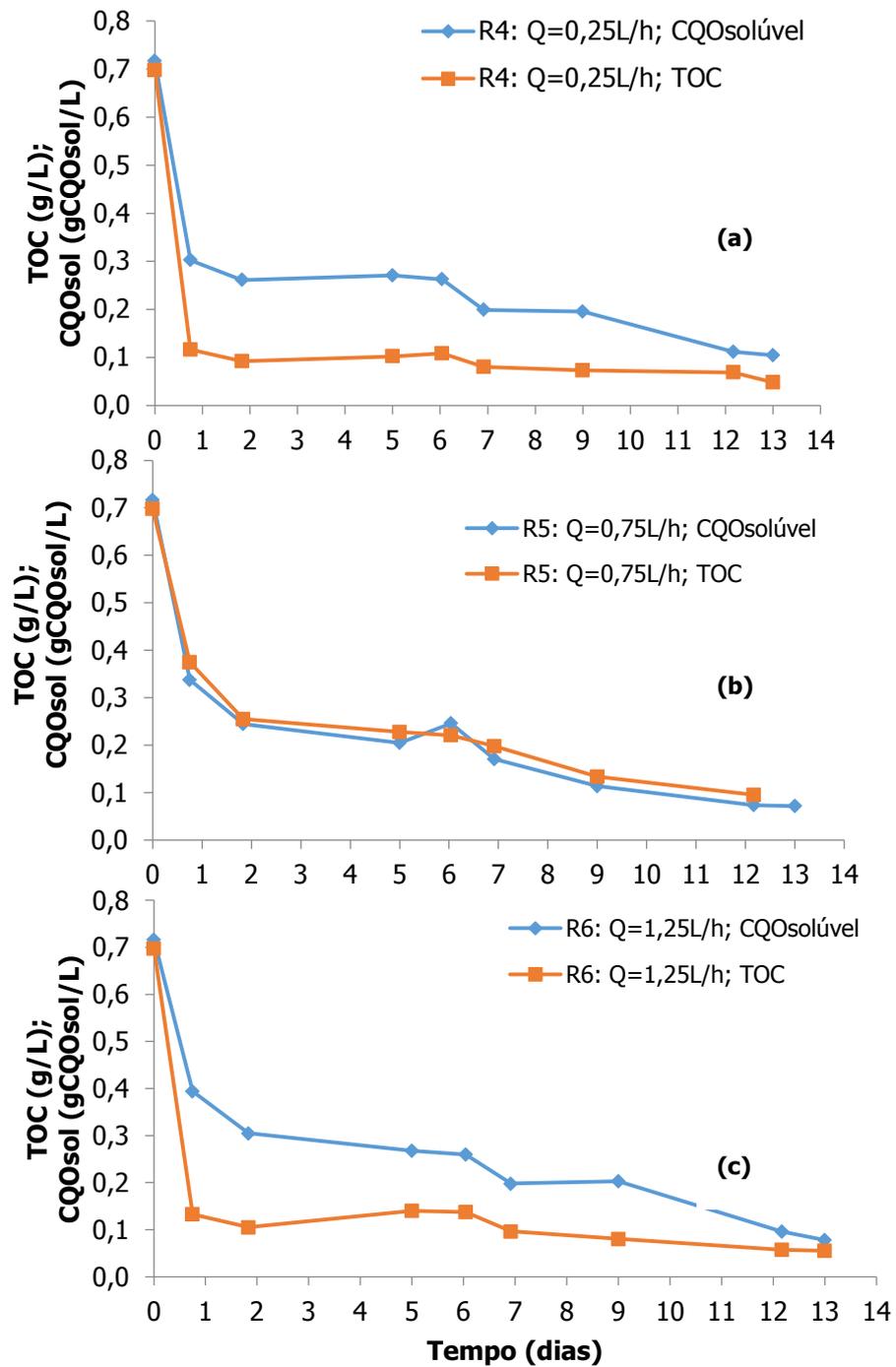


Figura 17 Remoção da CQO solúvel e carbono orgânico total para os reatores 4 (a), 5 (b) e 6 (c).

### **3.2.6. Eficiência da remoção da CQO e eficiência de metanização**

Pela Figura 18a verifica-se que quanto maior é o caudal menor é o volume cumulativo de metano, assim o facto de o caudal recircular mais lentamente promove a produção de metano, sendo possível distinguir de entre os caudais estudados qual corresponde a uma maior eficiência de metanização (Figura 18c). Para o reator 4 o volume cumulativo de metano obtido foi de 3005 mL, para reator 5 de 1420 mL e por fim para o reator 6 foi de 911 mL.

Nesta secção faz-se também uma análise ao reator 2 operado no primeiro ensaio, pois este corresponde a um caudal intermédio (0,5 L/h) sendo necessário também notar a sua influência em termos de produção de volume e eficiência de metanização, verificando-se que a evolução das curvas de produção de metano é idêntica. Este reator obteve um volume cumulativo de metano de 1661 mL.

No reator 4 a eficiência de metanização é de 39%, o reator 5 de 18% e o reator 6 de 12% (Figura 18c), no caso do reator 2 proveniente da escolha da carga ótima o valor obtido é de 25%. Estas eficiências de metanização são influenciadas pela baixa atividade microbiana da biomassa utilizada. O menor caudal (0,25L/h) favorece a eficiência de metanização.

De acordo com a Figura 18b, o reator que apresentou uma maior remoção de CQO foi o R5 (caudal=0,75 L/h). No entanto, o maior volume de metano obtido verifica-se no R4 (caudal=0,25 L/h), assim como a maior eficiência de metanização (39%) (Figura 18a e 18c, respetivamente). Estes resultados sugerem que um caudal elevado favorece a adsorção do substrato à superfície da biomassa mas não permite a sua degradação biológica completa. Pelo contrário, um caudal mais baixo resulta em menor remoção de CQO mas em maior grau de biodegradação. Em face dos resultados obtidos, concluiu-se que o caudal adequado para o tratamento anaeróbio deste tipo de efluentes será próximo de 0,25 L/h.

Da análise à eficiência de metanização verifica-se que o caudal ótimo para que a remoção da CQO seja maximizada é de 0,25 L/h, sendo este o valor a utilizar na avaliação da influência da temperatura na remoção da CQO.

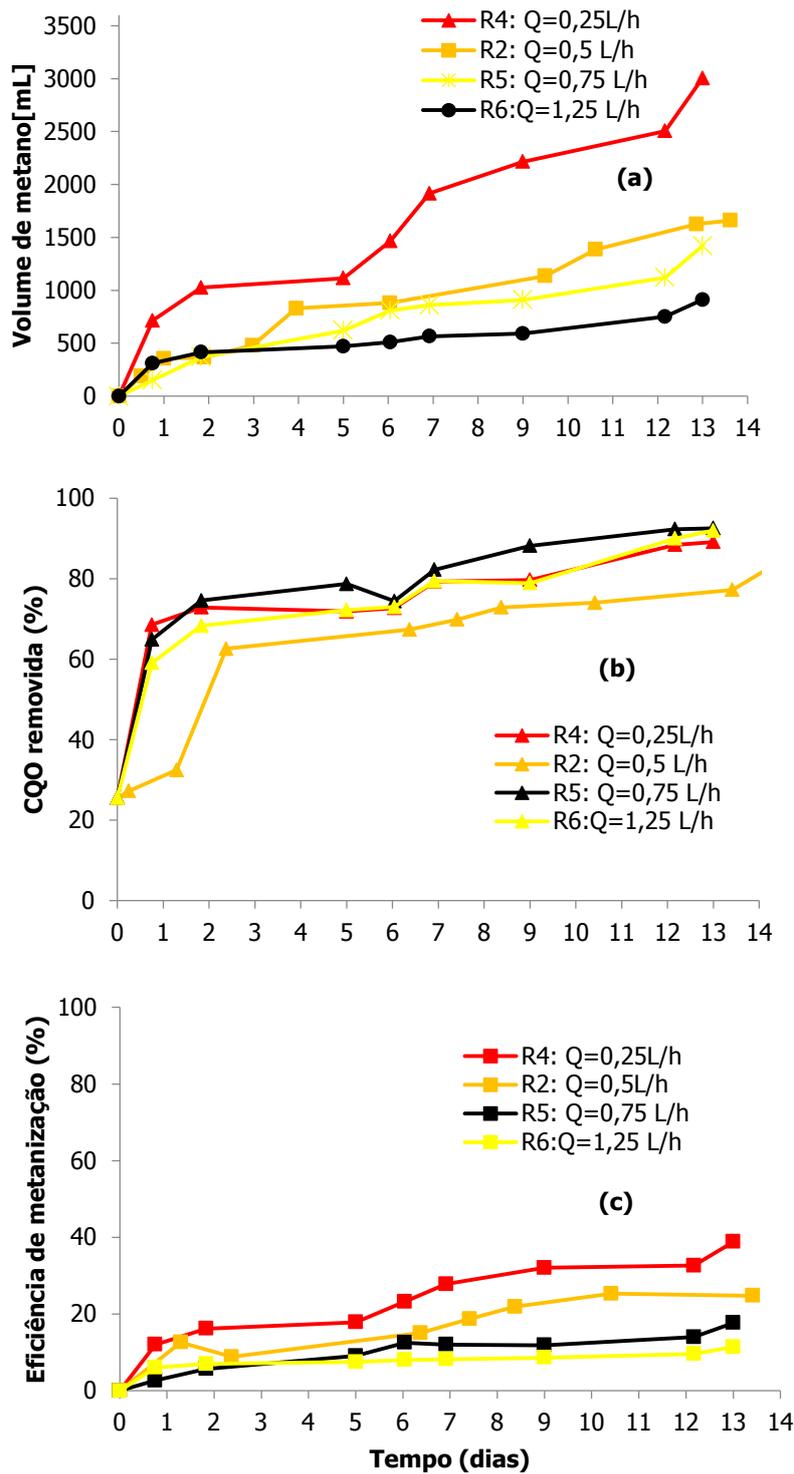


Figura 18 Volume cumulativo de metano (a), CQO removida (b) e eficiência de metanização (c) na determinação do caudal ótimo de recirculação.

### 3.3. Influência da temperatura

No terceiro ensaio, com a duração de 13 dias, investigou-se o efeito da temperatura no desempenho dos reatores. Foram operados três reatores (R7, R8 e R9) com temperaturas diferentes (Tabela 7), utilizando a carga ótima da primeira bateria de ensaio de aproximadamente 1 g CQO<sub>total</sub>/L e o caudal ótimo da segunda bateria de ensaio de 0,25 L/h.

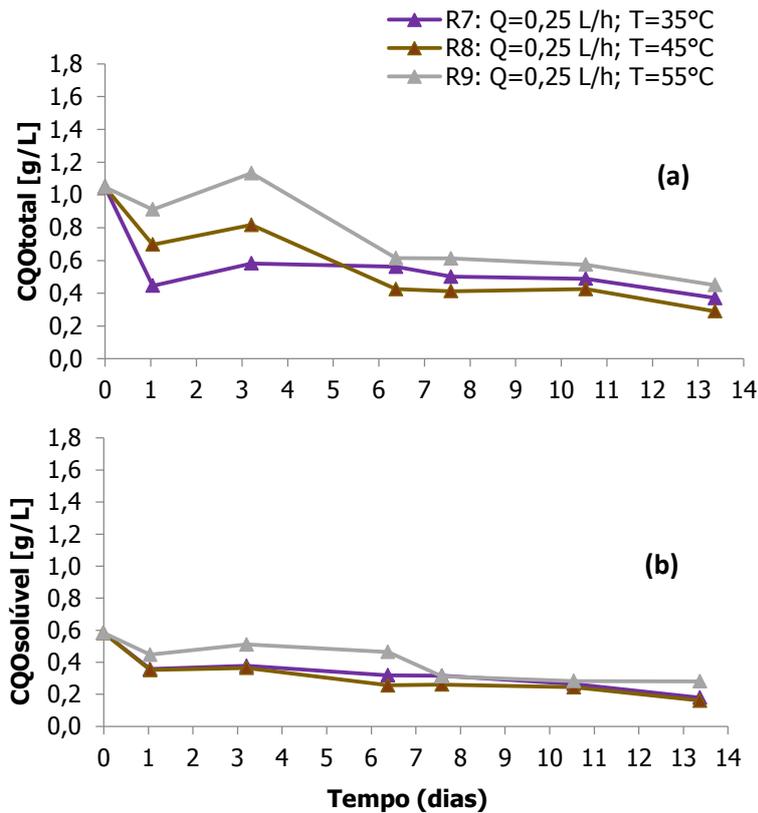
**Tabela 7** Condições de operação dos reatores para determinação da influência da temperatura na remoção da CQO.

	Carga orgânica [gCQO <sub>total</sub> /L]	Caudal [L/h]	Temperatura [°C]
R7	0,962	0,25	35
R8	0,962	0,25	45
R9	0,962	0,25	55

#### 3.3.1. CQO<sub>total</sub> e CQO<sub>solúvel</sub>

Pela Figura19 observa-se a evolução da remoção da matéria orgânica para os três reatores. Os reatores 7, 8 e 9 foram inoculados com uma CQO total ótima de 0,962 gCQO/L e o efluente recirculou em cada um dos reatores com um caudal de 0,25 L/h (caudal ótimo).

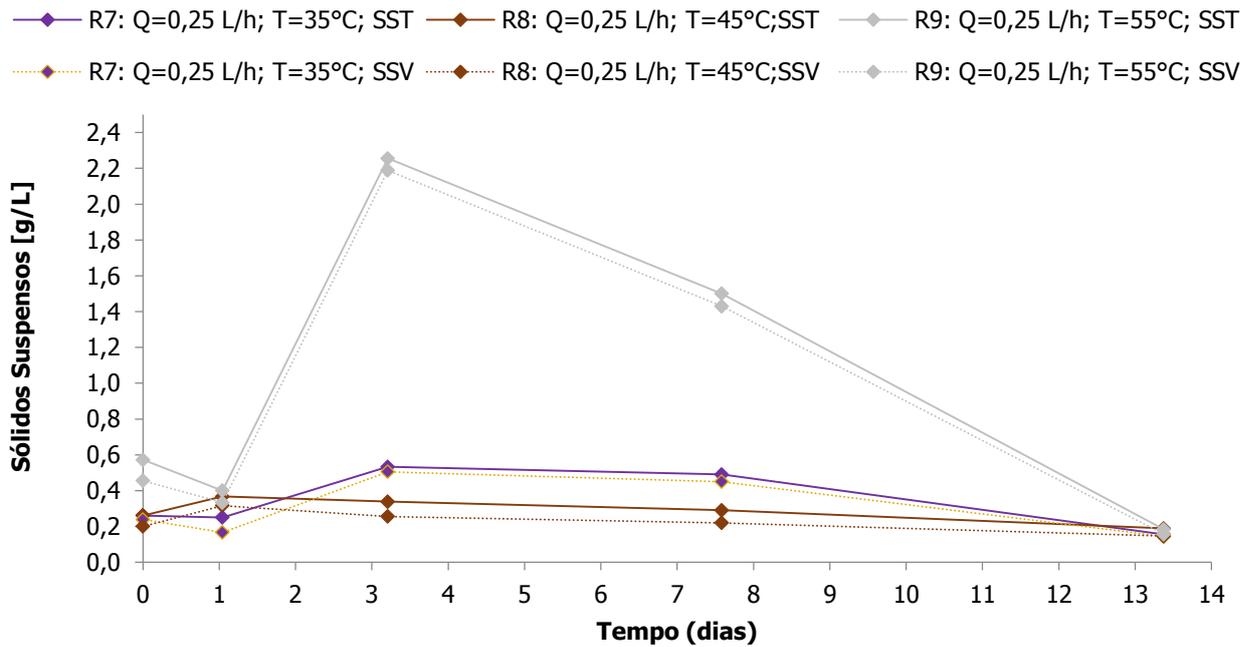
Ao longo do tempo a CQO total e solúvel é removida como se verifica pela análise da Figura 19 de uma forma semelhante, embora com diferentes temperaturas. No terceiro dia de ensaio a CQO total aumento ligeiramente tal facto pode dever-se a fenómenos de adsorção do substrato às partículas de biomassa. No final do ensaio a CQO é aproximadamente zero.



**Figura 19** Perfil de CQO total (a) e CQO solúvel (b) na determinação da temperatura ótima.

### 3.3.2. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

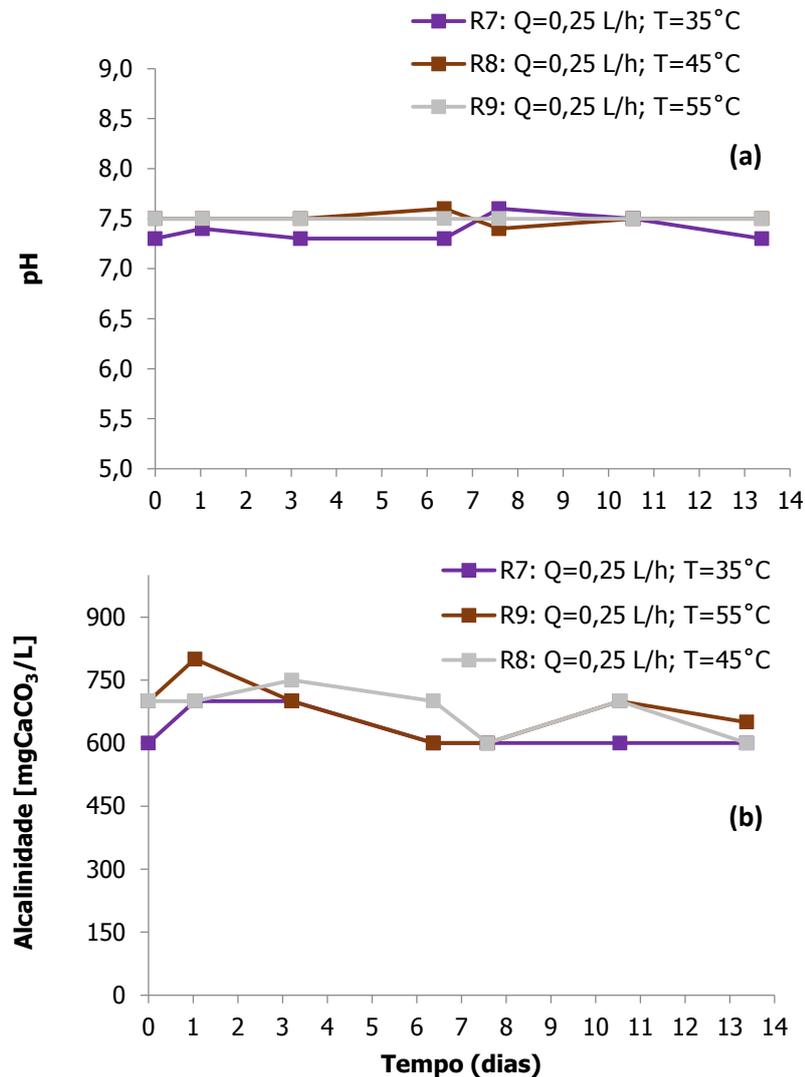
Tendo em conta o mesmo tipo de análise da secção 3.1.2 e 3.1.2, através da Figura 20 no terceiro dia de ensaio verifica-se um aumento da quantidade de sólidos suspensos para os reatores 7 e 9. Como mencionado na secção 3.3.1 tal facto pode dever-se muito provavelmente aos fenómenos de adsorção. No final dos 13 dias a quantidade de sólidos presente é de aproximadamente 0,2 g/L.



**Figura 20** Perfil de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis na determinação da temperatura ótima.

### 3.3.3. pH e Alcalinidade

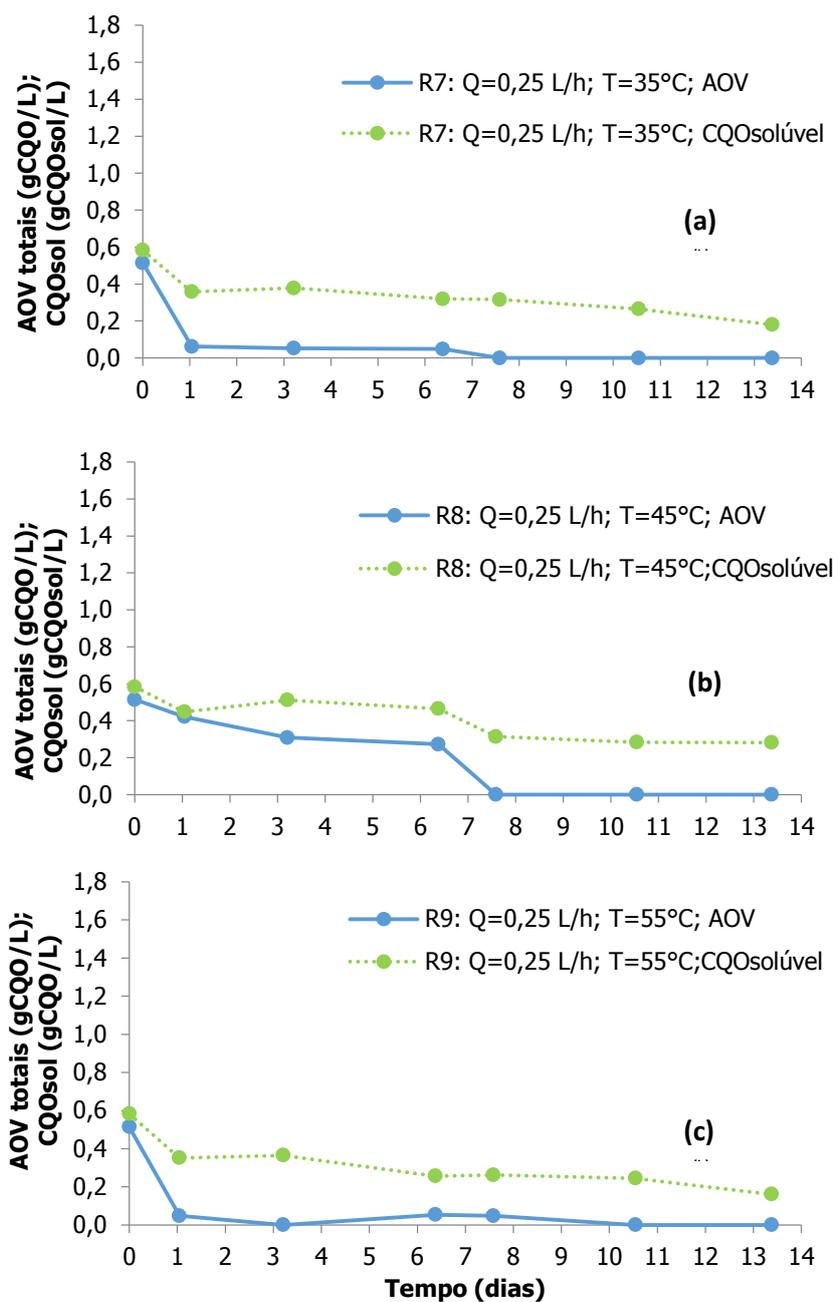
Na Figura 21 o valor médio de pH para os reatores é de 7,5 encontrando-se na gama de pH recomendado, para a produção de metano. A alcalinidade apresenta o mesmo comportamento referido nas secções 3.1.3 e 3.2.3.



**Figura 21** Perfil de pH (a) e alcalinidade (b) na determinação da temperatura ótima.

### 3.3.4. Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV)

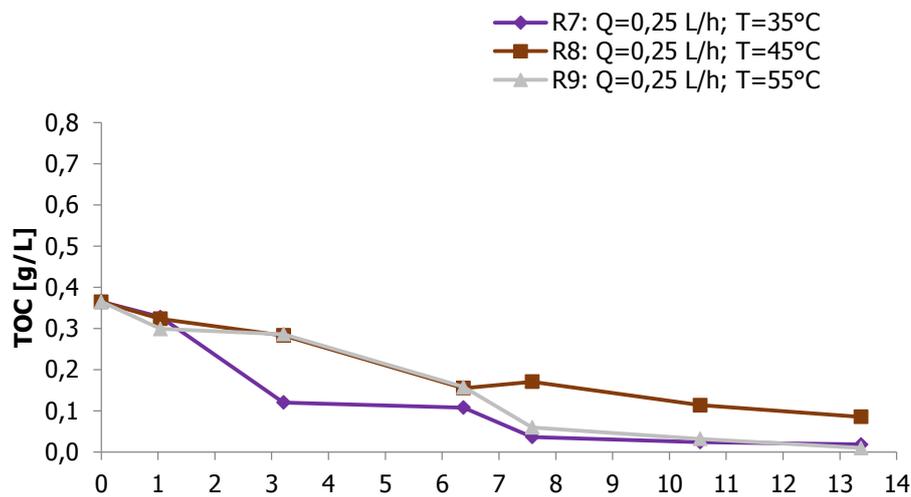
Pela análise da Figura 22 observa-se um aumento da quantidade de AOV totais no reator 8 para uma temperatura de 45°C. Para os restantes reatores com a diminuição da CQO solúvel não ocorre produção de AOV. No final da bateria de ensaio todos os reatores desta série têm uma quantidade de AOV totais de zero.



**Figura 22** Perfis de remoção da CQO solúvel e da quantidade de AOV totais para a temperatura de 35°C (a), 45°C (b) e 55°C (c).

### 3.3.5. Evolução do Carbono Orgânico Total (TOC)

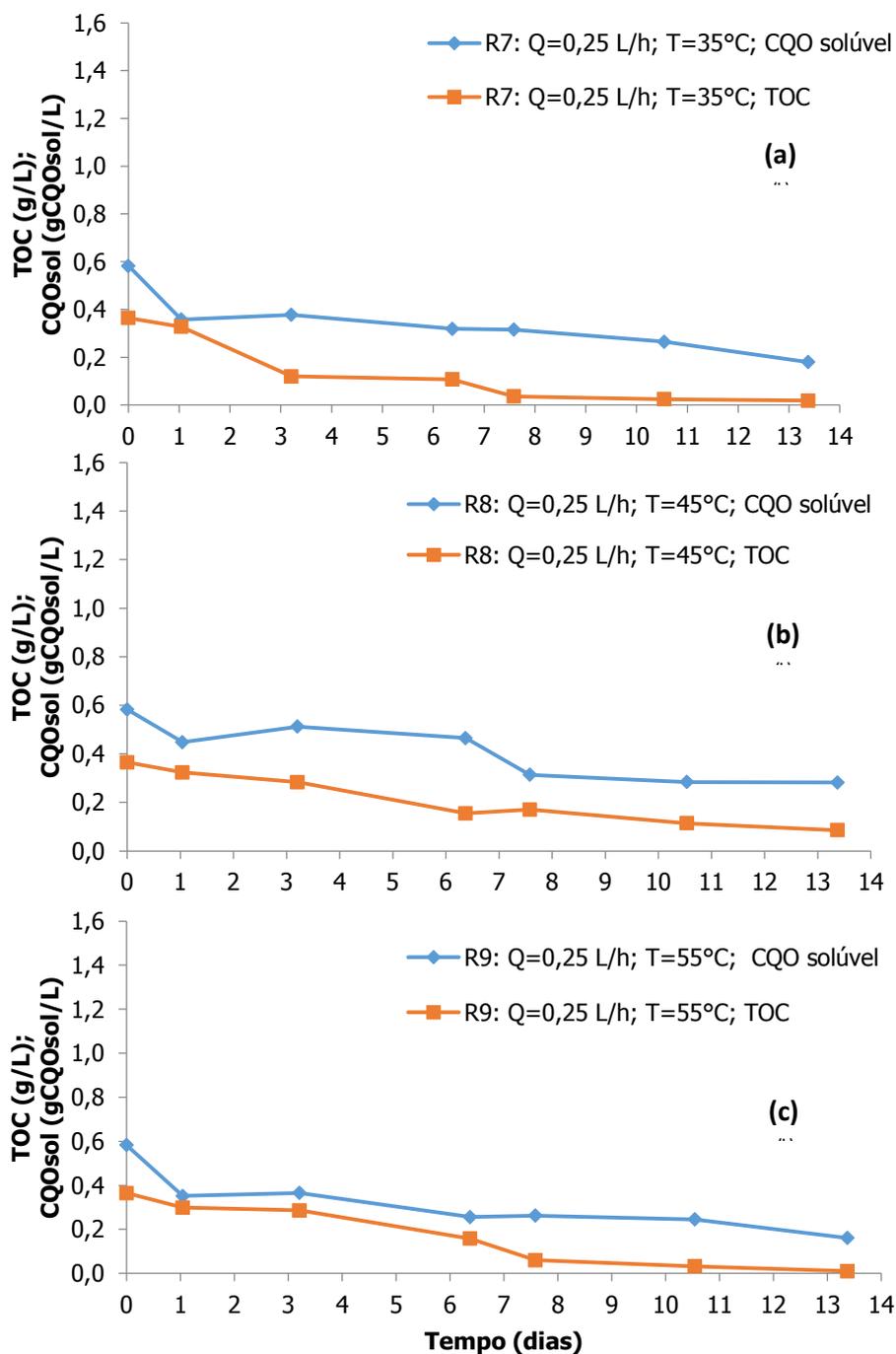
Na Figura 23 observa-se que o TOC vai diminuindo ao longo do tempo, conforme o consumo de substrato pelos microrganismos. Ao longo do tempo a quantidade de carbono orgânico total na fase solúvel foi consumido.



**Figura 23** Perfil de remoção do carbono orgânico total na determinação da temperatura ótima.

Pela Figura 24 e relacionando a CQO solúvel com o TOC de cada um dos reatores, observa-se que o comportamento de ambas as variáveis em estudo é idêntico ao longo dos 13 dias, ou seja aquando das variações na CQO o TOC tinha um comportamento idêntico. Com a remoção da CQO solúvel a quantidade de carbono total disponível diminui, ou seja a matéria orgânica é removida.

O reator que no decorrer do ensaio se observa um menor decréscimo do valor de TOC é o reator 8, para uma temperatura de 45°C, tendo a mesma tendência do perfil de remoção da CQO solúvel.



**Figura 24** Remoção da CQO solúvel e TOC para os reatores 7 (a), 8 (b) e 9 (c).

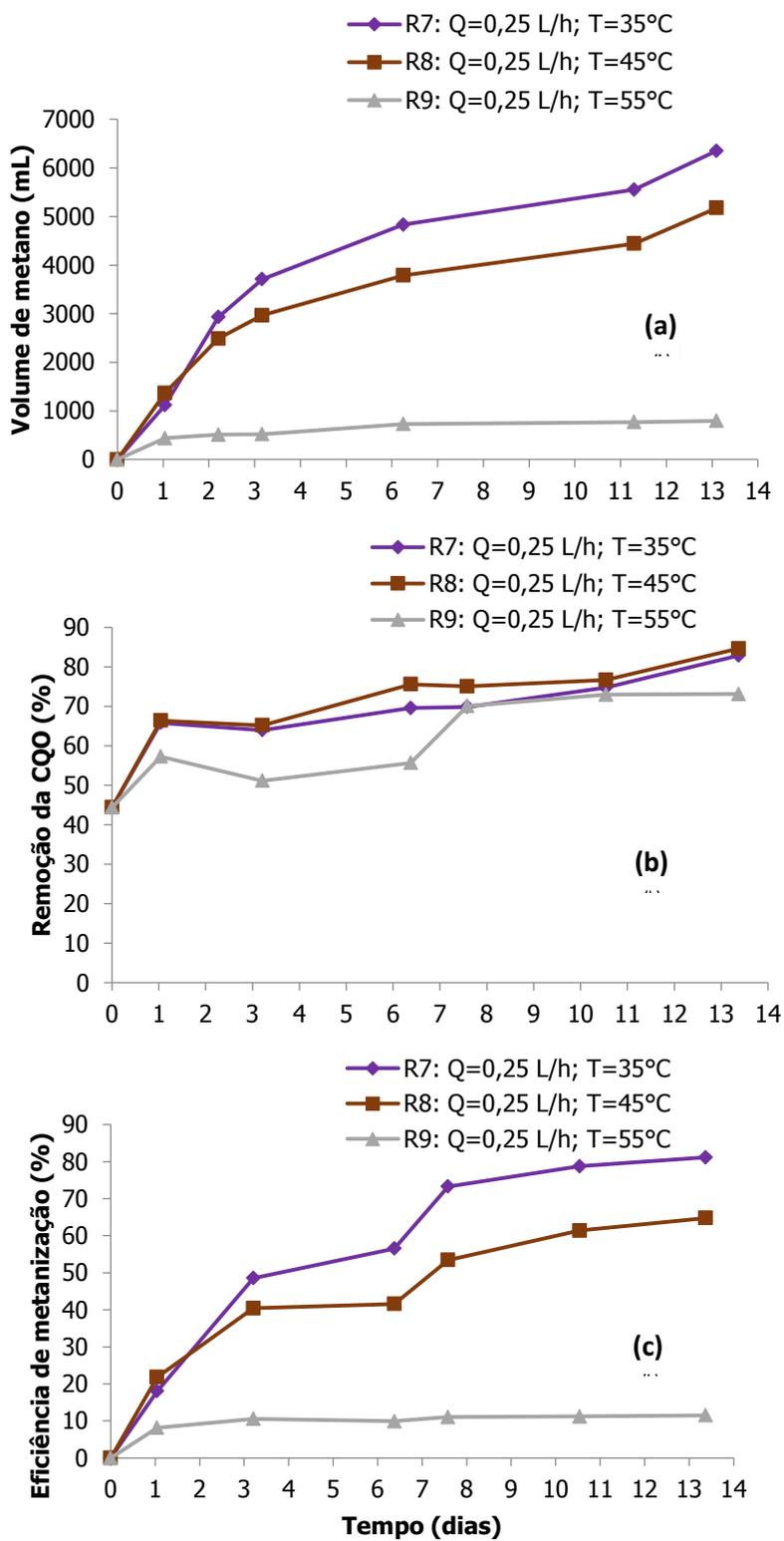
### **3.3.6. Eficiência de metanização**

Pela Figura 25a verifica-se que quanto menor é a temperatura maior é o volume cumulativo de metano, assim temperaturas mais baixas promovem maiores eficiências de metanização (Figura 25c). Para o reator 7 o volume cumulativo de metano obtido foi de 6352 mL, para reator 8 de 5179 mL e por fim para o reator 9 foi de 795 mL.

No reator 7 a eficiência de metanização é de 81%, o reator 8 de 65% e o reator 9 de 12% (Figura 25c). Estas eficiências de metanização são influenciadas pela elevada atividade microbiana da biomassa utilizada. Neste ensaio verificou-se um crescimento da biomassa pela visualização do aspeto da mesma no interior dos reatores 7 e 8. De acordo com Santos *et al.* (2010), quanto se visualiza nos reatores UASB uma ascensão da biomassa, verifica-se o crescimento da mesma. A temperatura de 35°C favorece a produção de metano e respetiva eficiência de metanização.

De acordo com a Figura 25b, o reator que apresentou uma maior remoção de CQO foi o R8 (temperatura de 45°C). No entanto, o maior volume de metano obtido verifica-se no R7 (temperatura de 35°C), assim como a maior eficiência de metanização (81%) (Figura 25a e 25c, respetivamente). Este ensaio permitiu verificar-se que uma temperatura de 55°C (reator 9) impede a produção de metano e por sua vez a eficiência de metanização é baixa, embora a remoção da CQO seja muito semelhante aos reatores 7 e 8.

Da análise à eficiência de metanização verifica-se que a temperatura ótima é de 35°C, associada à carga ótima de 1 gCQOtotal/L e um caudal ótimo de 0,25 L/h.



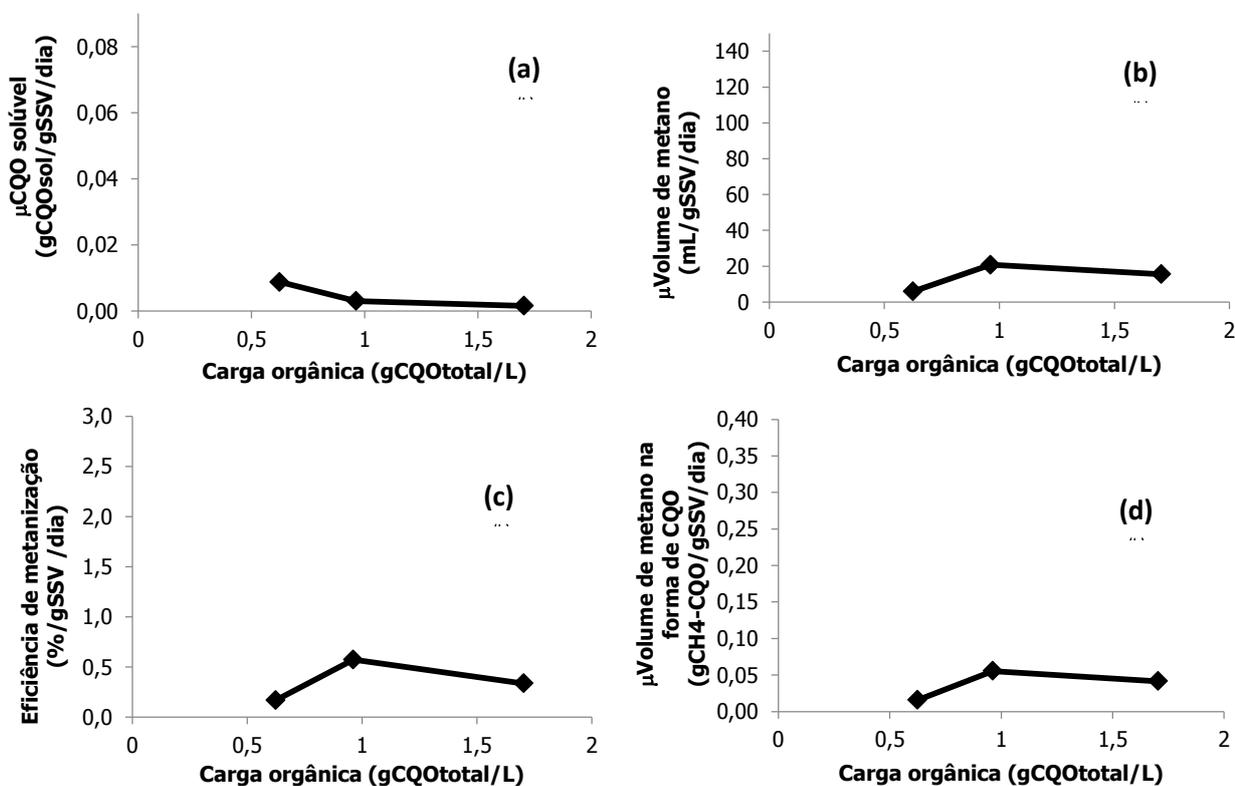
**Figura 25** Volume cumulativo de metano (a), CQO removida (b) e eficiência de metanização (c) na determinação da temperatura ótima.

### 3.4. Velocidades específicas ( $\mu$ ) de remoção da CQO e produção de metano

Com a determinação dos declives da evolução temporal dos parâmetros da CQO solúvel, volume cumulativo de metano, eficiência de metanização e volume de metano na forma de CQO, pretende-se analisar a velocidade específica de metano. Para cada ensaio, respetiva secção 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3, os declives obtidos para cada parâmetro foram divididos pela biomassa utilizada em cada ensaio (gSSV/L) (Tabela 2).

#### 3.4.1. Influência da carga orgânica nas velocidades específicas ( $\mu$ ) de remoção de CQO e produção de metano e na eficiência de metanização

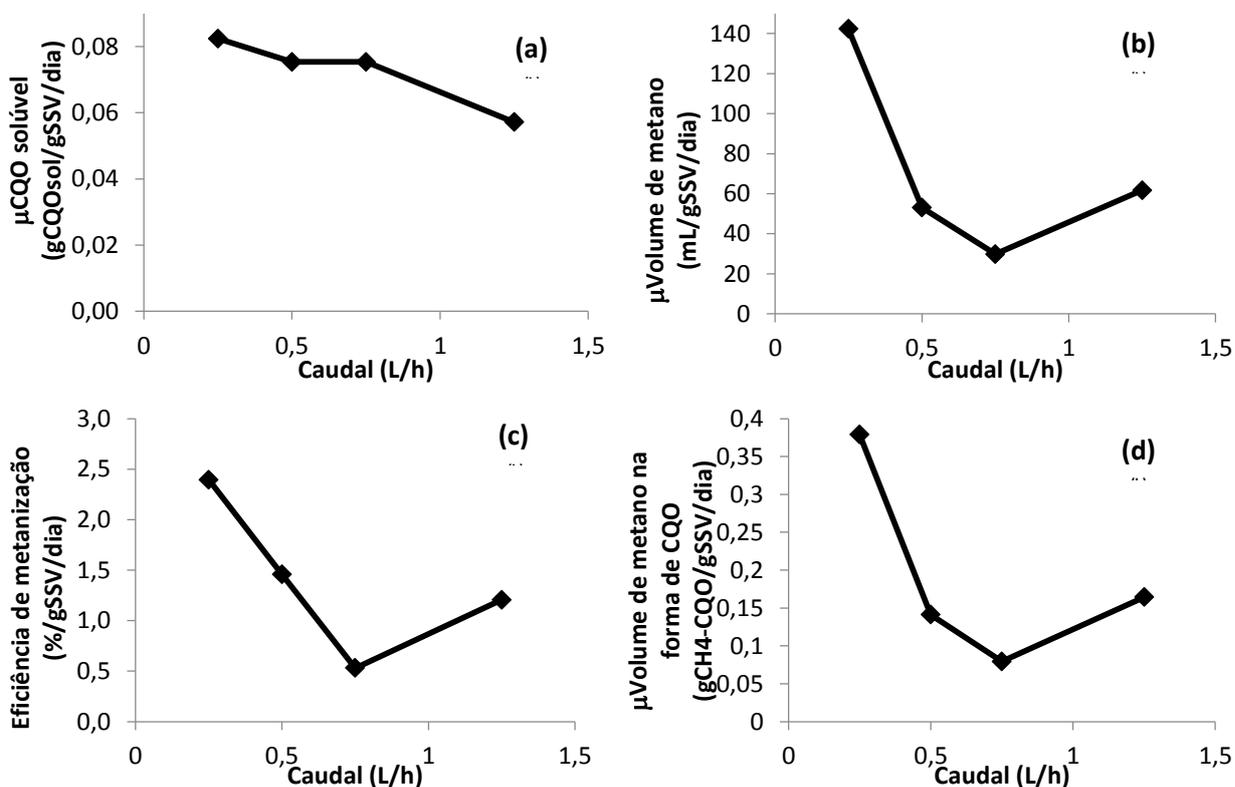
Pela análise da Figura 26a verifica-se que o aumento da carga orgânica aplicada a cada reator diminui a remoção da CQO solúvel. Uma carga orgânica mais elevada favorece uma maior remoção da CQO. O maior índice volumétrico de metano (Figura 26b) obtém-se para a carga intermédia próxima de 1gCQOtotal/L, assim com a maior eficiência de metanização (Figura 26c) e respetivo volume de metano na forma de CQO solúvel (Figura 26d).



**Figura 26** Velocidade específica de remoção da CQO solúvel (a), de volume cumulativo de metano (b), eficiência de metanização (c) e de volume cumulativo de metano na forma de CQO solúvel em função da carga orgânica aplicada a cada um dos reatores.

### 3.4.2. Influência do caudal de recirculação nas velocidades específicas ( $\mu$ ) de remoção de CQO e produção de metano e na eficiência de metanização

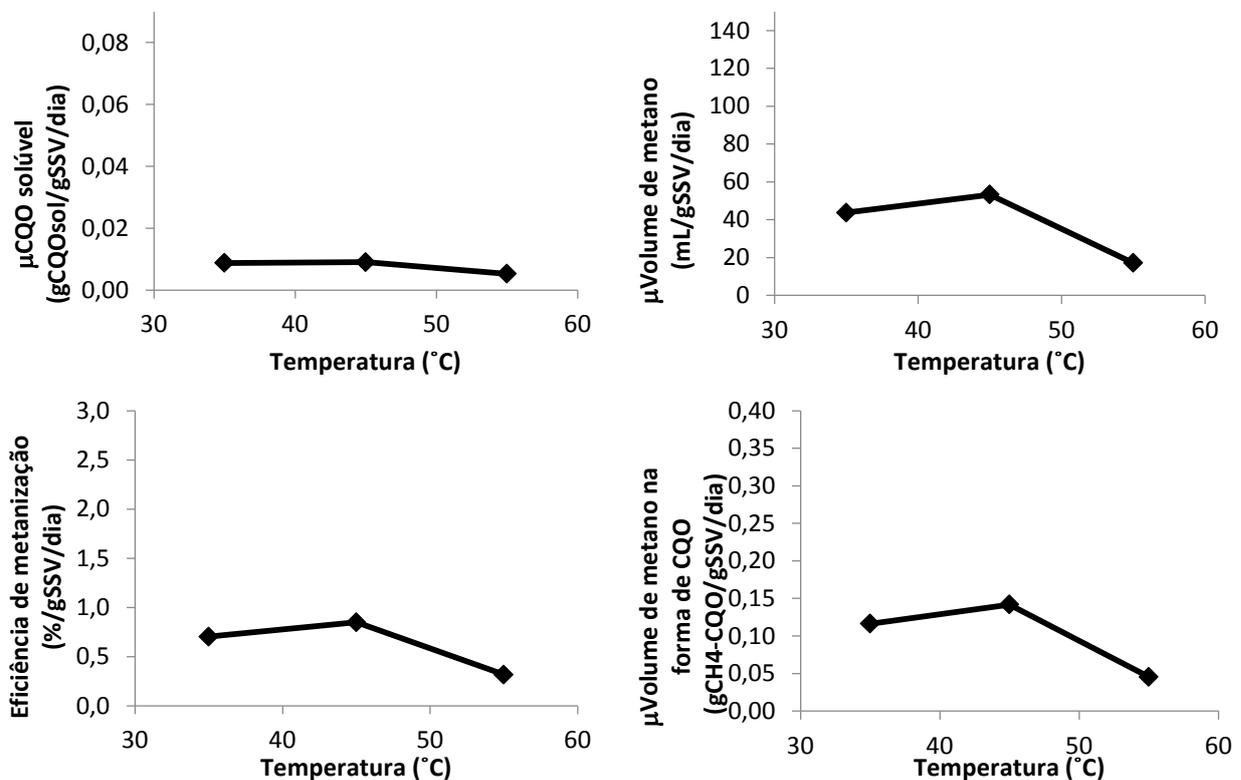
Na Figura 27a observa-se que com o aumento do caudal se obtém uma remoção da CQO solúvel mais rapidamente. Contudo a maior produção de metano (Figura 27b) verifica-se para o reator com o menor caudal de recirculação (0,25 L/h), assim como a maior eficiência de metanização (Figura 27c) e respetivo volume de metano na forma de CQO (Figura 27d). O aumento do caudal de recirculação favorece a velocidade específica de remoção da CQO solúvel e prejudica a produção de metano. Para o caudal de 0,75 L/h verifica-se um pico pela observação da Figura 27, sendo este devido à diferença da biomassa utilizada para um caudal de 0,5 L/h.



**Figura 27** Velocidade específica de remoção da CQO solúvel (a), de volume cumulativo de metano (b), eficiência de metanização (c) e de volume cumulativo de metano na forma de CQO solúvel em função do caudal de recirculação para cada um dos reatores.

### 3.4.3. Influência da temperatura nas velocidades específicas ( $\mu$ ) de remoção de CQO e produção de metano e na eficiência de metanização

Pela Figura 28a a variação da temperatura não permite determinar pela análise do gráfico (a) qual a mais indicada para uma maior remoção da CQO solúvel. A produção de metano (Figura 28b) atinge um máximo para a temperatura de 45°C, sendo que a temperatura de 35°C tem também uma produção de metano elevada. Uma análise semelhante poderá ser efetuada para a eficiência de metanização (Figura 28c) e a produção de metano na forma de CQO (Figura 28d). Temperaturas de 35°C e 45°C favorecem a produção de metano.



**Figura 28** Velocidade específica de remoção da CQO solúvel (a), de volume cumulativo de metano (b), eficiência de metanização (c) e de volume cumulativo de metano na forma de CQO solúvel em função da temperatura para cada um dos reatores.

---

# Conclusões

---



## 4. Conclusões

Na Tabela 8 apresentam-se os parâmetros de operação para os ensaios realizados, assim como os respetivos valores de eficiência de remoção de CQO, produção cumulativa de metano e eficiência de metanização.

A velocidade ascensional máxima foi de 0,17 m/h, para o caudal de 1,25 L/h à semelhança do valor obtido por Santos *et al.* (2010), encontrando-se este valor abaixo do recomendado para o tratamento anaeróbio em reatores UASB.

O primeiro ensaio, com a duração de 13 dias, teve por objetivo avaliar a influência da carga aplicada aos reatores UASB sobre a remoção de CQO e a produção de metano. A gama de cargas testada teve por base os valores de carga orgânica presente no efluente em estudo. Na Figura 11b apresenta-se a evolução da eficiência de remoção de CQO ao longo do tempo. Verifica-se que quanto menor a carga orgânica aplicada, maior a eficiência de remoção de CQO. Os valores de remoção atingidos encontram-se na gama de valores reportados por Santos *et al.* (2010) para o tratamento de efluentes das indústrias de mobiliário de madeira em reatores UASB (60%-90%). Contudo, nos três reatores utilizados neste ensaio (R1, R2 e R3) a eficiência de metanização foi muito baixa (Fig.11c), não se atingindo valores superiores a 30%. A diferença entre os valores de metanização e os valores de remoção de CQO, também observada no trabalho de Santos *et al.* (2010), pode ser devida a fenómenos de adsorção do substrato à superfície das partículas de biomassa. A carga orgânica utilizada foi a intermédia também por questões do efluente utilizado nos ensaios seguintes.

**Tabela 8** Parâmetros operacionais dos ensaios realizados, com respetivos valores de eficiência de remoção de CQO, produção cumulativa de metano e eficiência de metanização.

	<b>Carga orgânica [gCQO<sub>total</sub>/L]</b>	<b>Caudal [L/h]</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>pH</b>	<b>CQO<sub>removida</sub> (%)</b>	<b>V<sub>CH4</sub> cum [mL]</b>	<b>Eficiência de metanização (%)</b>
<b>R1</b>	0,624	0,5	35	7,5	81	999	22
<b>R2</b>	0,962	0,5	35	7,5	77	1661	25
<b>R3</b>	1,705	0,5	35	7,5	77	1636	14
<b>R4</b>	0,962	0,25	35	7,5	89	3005	39
<b>R5</b>	0,962	0,75	35	7,5	93	1420	18
<b>R6</b>	0,962	1,25	35	7,5	92	911	12
<b>R7</b>	0,962	0,25	35	7,5	83	6352	81
<b>R8</b>	0,962	0,25	45	7,5	85	5179	65
<b>R9</b>	0,962	0,25	55	7,5	73	795	12

O segundo ensaio, com duração de 13 dias, teve por objetivo avaliar a influência do caudal de recirculação aplicado aos reatores UASB sobre a remoção da CQO e a produção de metano, utilizando a carga ótima de 1 gCQO<sub>total</sub>/L determinada a partir do reator 2 da primeira bateria de ensaio. Pela análise da Tabela 8 verifica-se que a remoção da CQO é semelhante para os diferentes caudais estudados, 0,25, 0,75 e 1,25 L/h. Contudo em termos de eficiência de metanização verifica-se que quanto menor o caudal de recirculação maior é a eficiência de metanização (39%) assim como o volume cumulativo de metano. As altas eficiências de remoção da CQO e as baixas eficiências de metanização pode dever-se a fenómenos de adsorção do substrato à superfície da biomassa como reportado na literatura e à presença de compostos tóxicos no efluente utilizado provenientes das tintas e vernizes (Santos, A. *et al.* 2010). O caudal adequado para o tratamento anaeróbio deste tipo de efluentes será próximo de 0,25 L/h.

O terceiro ensaio, com duração de 13 dias, teve por objetivo avaliar a influência da temperatura sobre a remoção da CQO e a produção de metano. Uma temperatura de 45°C promove uma maior eficiência de remoção da CQO (85%) mas uma menor eficiência de metanização (65%), relativamente à temperatura de 35°C que se obteve uma eficiência de remoção da CQO de 83% e uma eficiência de metanização de 81%. O reator com maior produção de metano foi o reator 7, para uma temperatura de 35°C, um caudal de 0,25 L/h e uma carga orgânica próxima de 1 gCQO<sub>total</sub>/L.

Assim verifica-se que a carga orgânica próxima de 1 gCQO<sub>total</sub>/L, um caudal de 0,25 L/h e uma temperatura de 35°C são as condições ótimas para que a

biodegradabilidade do efluente seja máxima (68%). Embora a velocidade ascensional se encontrar abaixo do valor recomendado obteve-se uma eficiência de remoção da CQO de 85% e uma eficiência de metanização de 81%. A razão de C:N:P obtida (350:4,7:3,8) contribuiu também para a maximização da biodegradabilidade atendendo a que a quantidade de carbono, azoto e fósforo são as ideais.

#### **4.1. Sugestões de trabalho futuro**

No futuro poderá ser efetuado um estudo da atividade metanogénica específica (AME) de vários tipos de substratos para determinar as várias populações inibidoras. A AME das lamas (inicial e final) permitirá determinar o grau de toxicidade do efluente.

Os UASB poderão ser operados de forma contínua. Neste trabalho tal não foi possível por questões de quantidade de efluente disponível, atendendo à distância da empresa que forneceu o mesmo.

O estudo de outras estratégias de operação que permitam otimizar as estruturas das populações microbiológicas.

Outra estratégia de valorização do efluente seria o estudo focalizado na oscilação do pH, permitindo verificar se valores de pH mais baixos neste tipo de substrato, conduzem à produção de AOV. O estudo da influência do pH nas velocidades específicas de remoção da CQO e produção de metano poderá ser um bom complemento para o estudo do perfil da evolução na eficiência de metanização obtida nos reatores.



---

# Bibliografia

---



## **5. Bibliografia**

- AIMMP (Associação das Indústria de Madeira e Mobiliário de Portugal), (2007), Estudo Estratégico das Indústrias de Madeira e Mobiliário.
- Albuquerque, E., Eiroa, M., Torres, C., Nunes, R., Reis, M. 2007. Strategies for the development of a side stream process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sugar cane molasses. *Journal of Biotechnology*, 130, p.411–421.
- Alexiou I. 1998. A study of pre-acidification reactor design for anaerobic treatment of high strength industrial wastewaters. Tese de Doutoramento. Universidade de Newcastle upon tyne, London England.
- Alonso, M. 1996. Stability of anaerobic filters packed with different support materials. *Biotechnology Letters*, 18(3):315-320.
- Alphenaar, P., Lettinga, G., e Visser, A. 1993. The effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating waste water with a high sulfate content. *Bioresource Technology*, 43:249-258.
- Alves, M.M., Mota, M.M., Novais, J.M. 1995. Técnicas de caracterização e estudo de digestores anaeróbios. *Boletim de Biotecnologia*, 52, 25-39.
- Annachhatre, A. (1996) Anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Resources, Conservation and Recycling*, 16, p.161-166.
- Anderson G., Kasapgil, B. e Ince O. 1994. Comparison of porous and non-porous media in upflow anaerobic filters when treating dairy wastewater. *Water Research*, 28(7):1619-1624.
- Anderson, G. e Saw, C. 1986. Applications of anaerobic biotechnology to waste treatment and energy production. Proc. Symposium "Effluent treatment and disposal", Bradford, 15-17 April 1986, EFCE Series 53, *Pergamon Press*, 137-149.
- APHA, AWWA, WEF, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, nineteenth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, *Water Environment Federation*, Washington DC, USA.
- Beal, L. 1995. Avaliação de processo anaeróbio em duas fases tratando efluente de curtume. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

- Bengtsson, S. Werker, A., Christensson, M., Welander, T., 2008. Production of polyhydroxyalkanoates by activated sludge treating paper mill wastewater. *Bioresource Technology*, 99, pp.509-516.
- Carrondo, T., Reis, M. 1987. Fixed Film Anaerobic Digestion in Global Bioconversions, *CRC Press*, 101-129.
- Chen, Y., Cheng, J., Creamer, K. 2008 Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99, pp.4044-4064.
- Chernicharo, L. 2007. "Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Reatores anaeróbios". Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais. Vol.5, pp246.
- Chong, S., Sen, T., Kayaalp, A., Ang, H. 2012. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment- A State-of-the-art review, *Water Research*, 46, pp. 3434-3470.
- Coates, D., Coughlan, F., Colleran, E. 1996. Simple method for the measurement of the hydrogenotrophic methanogenic activity of anaerobic sludges. *J. Microbiol. Meth.*, 26, 237-246.
- Confederation of European Waste-to-Energy Plants. Retrieved dezembro 10, 2013, from <http://www.cewep.eu/information/recycling/index.html>
- Córdoba, P., Sanchez, F. e Sineriz, F. 1988. Temperature effects on upflow anaerobic filter performance. *Environmental Technology Letters*,9:769-774.
- Dague, R., McKinney, R. e Pfeffer, J. 1966. Anaerobic activated sludge. *Journal WPCF*, 38(2): 220-226.
- de Zeeuw, W. e Lettinga, G. 1980. Acclimation of digested sewage sludge during start-up of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Proc. 35th Purdue Industrial Waste Conference*, 39-47.
- de Zeeuw, W. 1987. Granular sludge in UASB-reactors, in "Granular Anaerobic Sludge; Microbiology and Technology", Proc. GASMAT-workshop, Lettinga, G, Zhender, A., Grotenhuis, J. e Hulshoff Pol, L., (eds), Lunteren, The Netherlands, 25 -27 October 1987, *Pudoc Wageningen*, 132-146.

- Deublein, A., 1975 Biogas Achievement and Challenges Association of Voluntary Agencies and Rural Development, New Delhi: A multidisciplinary Reviewed by Andrew Barnett, Leo Pyle and Subramanian, The Biogas Technology in the third world.
- Dolfing, J. 1987. Microbiological aspects of granular methanogenic sludge. Ph.D Thesis. Agricultural University of Wageningen, Wageningen, The Netherlands.
- Eastman, J.A., Ferguson, J.F. 1981. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 53:3, 352-366.
- Fang, H., Chui, H-K. e Li, Y-Y. 1994. Microbial structure and activity of UASB granules treating different wastewaters. *Water Science and Technology*, 30(12):87-96.
- Fang, H., Chui, H-K. e Li, Y-Y. 1995. Effect of degradation kinetics on the microstructure of anaerobic biogranules. *Water Science and Technology*, 32(8):165-172.
- Fonseca, M., Teixeira, J., (2007), "Reatores biológicos. Fundamentos e aplicações", *Lidel edições técnicas*, pp 373-390.
- Fuentes M., Scenna N., Aguirre P.; Mussati M. 2008. Application of two anaerobic digestion models to biofilm systems. *Biochemical Engineering Journal*, 38, p.259-269.
- Gerardi, H. 2003. The microbiology of anaerobic digesters, John Wiley & Sons, New Jersey, USA.
- Grady, L., Daigger, T., Lim, C. 1999. Biological wastewater treatment, 2nd edition; *Mareei Dekker, Inc.*, NewYork.
- Guerrero, L., Omil, F., Mendez, R., Lema, J. 1999. "Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewater from food industries with high content of organic solids and protein". *Water Res.*, Vol. 33, No. 15, pp 3281-3290.
- Guiot, S.R., van den Berg, L. Performance of an Upflow Reactor Combining a Sludge Blanket and a Filter Treating Sugar Waste, *Biotechnol. Bioeng.*, 27, 800-806, 1985.
- Gujer, W., Zehnder, A.J.B. 1983. Conversion processes in anaerobic digestion, *Wat. Sci. Technol.*, 15, 127-167.
- Harremoes, P. 1978. Biofilm kinetics. Water pollution microbiology, R. Mitchell, ed., *John Wiley and Sons*, New York, pp. 82-109.

- Hazourli, S., Ziati, M., Benredjem, Z., Delimi, R., Boudiba, L. 2012. Analysis of Wastewater Loaded with Paint Before and After Treatment of Coagulation-Flocculation. *Arab J Sci Eng.*, 37, 897-903.
- Hickey, R., Wu, M., Veiga, M., Jones, R. 1991. Start-up, operation, monitoring and control of high rate anaerobic treatment systems. *Water Science and Technology*, 24(8):207-255.
- Hulshoff Pol, L. e Lettinga, G. 1986. New technologies in anaerobic wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 18(12):41-53.
- Hulsoff Pol, L., de Zeeuw, W., Velzeboer, C. e Lettinga, G. 1983. Granulation in UASB reactors. *Water Science and Technology*, 15(8/9):291-304.
- INETI (Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial) 2000. Guia técnico sectorial- Indústria da madeira e do mobiliário.
- Jeris, J., McCarty, L. 1965. The Biochemistry of Methane Fermentation Using C14 Tracers, *J. Wat Poll. Control Fed.*, 37:2, 143-148.
- Kansal, A., Rajeshwari, K., Balakrishnan, M., Lata, Kusum e Kishore, V. 1998. Anaerobic digestion technologies for energy recovery from industrial wastewater – a study in Indian context. *TERI Information Monitor on Environmental Science*, 3(2):67-75.
- Kim, M., Ahn, Y., Speece, E. 2002. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs. thermophilic. *Water Research*, 36, p.4369-4385.
- Lau, I.W.C., Fang, H.H.P. 1997. Effect of temperature shocks to thermophilic granules. *Wat. Res.*, 31, 10, 2626- 2632.
- Lawrence, A.A. 1971. Application of process kinetics to design of anaerobic processes. *Adv. Chem. Ser.*, 105, 163-189.
- Lema, J., Méndez, R., Iza, J., Garcia, P., Fernández-Polanco, F. 1991. "Chemical reactor engineering concepts in design and operation of anaerobic treatment processes". *Wat. Sci. Technol*, Vol. 24, No. 8, pp 79-86.
- Lettinga G., Van Velsen A. F. M., Hobma S. W., De Zeeuw W., Klapwijk A. 1980. Use of upflow sludge blanket (UASB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnol. Bioeng.*, 22, 699-734.

- Lettinga, G., Roersma, R., Grin, D., de Zeeuw, W., Hulsoff Pol, L., van Velsen, A., Hobma, S. e Zeeman, G. 1981. Anaerobic treatment of sewage and low strength waste waters. Hughes, D. E., D. A. Stafford, B. I. Wheatley, W. Baader, G. Lettinga, E. J. Nyns, W. Verstraete, and R. L. Wentworth (eds), *Elsevier biomedical Press*, Amsterdam. Anaerobic Digestion 1981, 271-291.
- Lettinga, G., Hobma, S., Hulshoff Pol, L., de Zeeuw, W., de Jong, P., Grin, P. e Roersma, R. 1983. Design operation and economy of anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, 15:177-195.
- Lettinga, G., Hulsoff Pol, L., Koster, I., Wiegant, W., de Zeeuw, W., Rinzema, A., Grin, D., Roersma, R. e Hobma, S. 1984. High rate anaerobic wastewater treatment using the UASB reactor under a wide range of temperature conditions. *Biotechnology and Genetic Energy Reviews*, 2:253-284.
- Lettinga, G., de Zeeuw, W., Hulsoff Pol, L., Wiegant, W. e Rinzema, A. 1985. Anaerobic wastewater treatment based on biomass retention with emphasis on the UASB process. In: Anaerobic Digestion 1985, *China State Biogas Association (ed)*, Guangzhou, China, 279-301.
- Lettinga, G. e Hulshoff Pol, L. 1986. Advanced reactor design, operation and economy. *Water Research*, 18(12):99-108.
- Lettinga, G. 1995. Anaerobic digestion and wastewater treatment. *Antonie van Leeuwenhoek*, 67, 3-28.
- Lettinga, G. 1996. Sustainable integrated biological wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 33(3):85-98.
- Lettinga, G., Hulshoff Pol, L. e Zeeman, G. 1998. Lecture notes on Biological Wastewater Treatment – Part I Anaerobic Wastewater Treatment, Agricultural University of Wageningen, Sub-Department of Environmental Technology, Wageningen, The Netherlands.
- Lettinga, G., Field, J., Van Lier, J. B., Zeeman, G., Hulshoff Pol, L. W. 2007. "Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future". *Wat. Sci. Technol.*, Vol. 35, No. 10, pp 5-12.
- McCarty, P.L. 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals. Part 3. *Public Works*, 91-
- McCarty P.L. 2001 "The development of anaerobic treatment and its future". *En: Water Science and Technology*, 21: 1857-60.

- Morgan, J., Evison, L. e Forster, C. 1991. Changes in the microbial ecology in anaerobic digesters treating ice cream wastewater during start-up. *Water Research*, 25(6):639-653.
- O'Flaherty V., Collins G., Mahony T. 2006. The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5, p.39-55.
- Peña-Varon, R. 2002. Advanced primary treatment of domestic wastewater in tropical countries: development of high-rate anaerobic ponds, Ph.D thesis, School of Civil Engineering, University of Leeds, UK.
- Pohland F. 1992. Anaerobic treatment: fundamental concepts, applications and new horizons. In Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes, Malina J., Pohland F. Pensilvânia; EUA. Volume 7, Cap 1.
- Rajeshwari K., Balakrishnan M., Kansal A., Lata K., Kishore V. 2000. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, p.135-156.
- Santana, P. (2008). Indústrias transformadoras de madeira, Inspeção-geral do ambiente e ordenamento do território.
- Santos, A.R.L., Aquino, S.F., Carvalho, C.F., Vieira, L.A., Gontijo, E.S.J. 2010. "Characterization and treatability of wastewater from a dying hood of a furniture industry", *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Vol. 15, No. 4, pp 357-366.
- Sathianathan, A., 1975 Biogas Achievement and Challenges Association of Voluntary Agencies and Rural Development, New Delhi: A multidisciplinary Reviewed by Andrew Barnett, Leo Pyle and Subramanian, The Biogas Technology in the third world.
- Siebel, M. 1991. Modeling the UASB reactor, Series on anaerobic wastewater treatment, Ed No. SC06/002, Agricultural University of Wageningen, Wageningen, The Netherlands.
- Soto, M., Méndez, R., Lema, J.M. 1992. Characterization and comparison of biomass from mesophilic and thermophilic fixed bed anaerobic digesters. *Wat. Sci. Technol.*, 25:7, 203-212.
- Speece, E. 1996. Toxicity response. In: Anaerobic Biotechnology For Industrial Wastewaters, R.E. Speece (Ed.), Vanderbilt University, *Archae Press*, USA, 245-286.

- Thaveesri, J., Gernaey, K., Kaonga, B., Boucneau, G. e Verstraete, W. 1995. Organic and ammonium nitrogen and oxygen in relation to granular sludge growth in lab-scale UASB reactors. *Water Science and Technology*, 30(12):43-53.
- Titjen C., 1975 "From Biodung to Biogas: Historical review of European experience". En: Energy, agriculture and waste management" W.J. Jewell ed. *Ann Arbor Science*, 347-59.
- Totzke, D. 2001 Anaerobic treatment technology overview. *Applied Technologies*, Inc. detotzke@ati-ae.com
- van Haandel, C., Lettinga, G. 1994. Anaerobic Sewage Treatment – A practical guide for regions with a hot climate, John Wiley & Sons, UK.ruiz
- van Lier, J., Boersma, F., Debets, M. e Lettinga, G. 1994. 'High-rate' thermophilic anaerobic wastewater treatment in compartmentalized upflow reactors. *Water Science and Technology*, 30(12):251-261.
- van Lier, J., Groeneveld, N. e Lettinga, G. 1996. Characteristics and development of thermophilic methanogenic sludge in compartmentalized upflow reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 50:115-124.
- van Lier, B., Rebac, S., Lens, P., van Bijnen, F., Elferink, S., Stams, M. e Lettinga, G. 1997, Anaerobic treatment of partly acidified wastewater in a two-stage expanded granular sludge bed (EGSB) system at 8 degrees C., *Water Science and Technology*, Vol. 36, No. 6-7, pp. 317-324, 0273-1223.
- Wang, Z., Chen, Z. e Qian, Z. 1985. Status quo and prospects on the study of anaerobic disposal for industrial wastewater. In: Anaerobic Digestion 1985, China State Biogas Association (ed), Guangzhou, China: 259-277.
- Weiland, P., e Rozzi, A. 1991. The start-up, operation and monitoring of high-rate anaerobic treatment systems: a discussor's report. *Water Science and Technology*, 24(8):257-277.
- Wheatley, A., Fisher, M., e Grobicki, A. 1997. Application of anaerobic digestion for the treatment of industrial wastewaters in europe. *Journal CIWEM* 11:39-46.
- Yang, J. e Anderson, G. 1993. Effects of wastewater composition on stability of UASB. *Journal of Environmental Engineering*, 119(5):958-977.

- Yoda, M. e Nishimura, S. 1997. Controlling granular sludge flotation in UASB reactors. *Water Science and Technology*, 36(6/7):165-173.
- Young, J., Dahab, M. 1983. Effect of media design on the performance of fixed-bed anaerobic reactors. *Water Science and Technology*, 15(8/9):369-376.
- Young, J.C., McCarty, P.L. 1967. The anaerobic filter for waste treatment. In: Proc 22nd. Ind. Waste Conf., *Purdue University*, 559-575.
- Young, J.C., Yang, B.S. 1989. Design considerations for full-scale anaerobic filters. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 61:9, 1576-1587.
- Yu, Q., Fang, P. 2003. Acidogenesis of gelatine-rich wastewater an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water Research*, 37, p.55-66.
- Zehnder, A.J.B., Stumm, W. 1988. Geochemistry and biogeochemistry of anaerobic bacteria. In *Biology of Anaerobic Microorganisms*, Alexander J. B. Zehnder (Ed.), *John Wiley & Sons*, New York, 1-38.

---

# Apêndice

---



## 6. Apêndice

### Perspetiva histórica

A digestão anaeróbia é um processo de degradação biológica, com uma diversidade microbiológica elevada, onde os substratos são degradados na ausência de oxigénio. Ao longo deste processo de digestão, a matéria orgânica é convertida em metano, dióxido de carbono e biomassa. O físico italiano Alessandro Volta (1776) foi o primeiro a descobrir o processo biológico de conversão da matéria orgânica em metano.

Em 1856, Reiset descobriu que o metano também era produzido através do estrume, proveniente de atividades agropecuárias. Bechamp, em 1868, avançou mais um passo na compreensão da digestão anaeróbia, conseguindo explicar que o processo de produção de metano derivava da atividade de microrganismos, e em 1875 Popoff, investigou a formação de metano a partir de vários substratos.

Van Sensus em 1890, verificou que a decomposição da matéria orgânica ocorria devido a várias estirpes de microrganismos e Omeliansky isolou os que produziam hidrogénio, ácido acético e butírico a partir da celulose, conseguindo explicar que a produção de metano ocorria devido à redução do dióxido de carbono pelo hidrogénio, descobrindo a existência de microrganismos metanogénicos.

Sohngen (1910) analisou que a fermentação da matéria orgânica produzia compostos como o hidrogénio, ácido acético e dióxido de carbono, demonstrando que a ocorrência da redução do dióxido de carbono para a formação de metano e verificando que o ácido acético era descarbonizado para produzir metano.

Em 1914, Thum e Reichle concluíram que o processo de digestão ocorria em duas fases, a ácida e a metanogénica.

Em 1940, quando Barker investigava sedimentos aquáticos identificou um bacilo formador de metano a partir do etanol, o qual denominou-o de *Methanobacillus omelianskii*. No mesmo ano, Barker isolou para estudos a *Methano Bacterium Omelianskii* que oxida etanol, a acetato e acetato a metano. Mais tarde já em 1956 identificou três espécies de microrganismos metanogénicos. Jerris verificou que 70% do metano produzido era originado do acetato.

Em 1967, Briant comunicou que existem duas espécies de microrganismos que convertem matéria orgânica em metano. Uma a partir da utilização de acetato e outra a partir da utilização de hidrogénio.

O processo de digestão anaeróbio foi durante muitos anos utilizado nas atividades agrícolas para produção de fertilizantes, partindo do estrume do gado, obtendo-se também biogás.

O começo da história do biogás remonta a uns 5000 anos atrás, contudo por volta de 3000 anos antes de Cristo, os sumérios já utilizavam filtros anaeróbios para limpeza de resíduos (Deublein e Steinhauser, 2008). Existem também dados baseados nos relatos de Marco Polo à China (1278-1295) no livro "Divisament du monde", posteriormente conhecido como "O livro das maravilhas do mundo", em que se descrevem tanques cobertos que armazenam as águas residuais na China antiga, porém não é claro se já capturavam o gás daí produzido ou se lhe davam algum tipo de utilidade.

Outras fontes citam que o primeiro uso de biogás provém do calendário da água dos banhos públicos da Assíria, por volta do século X antes de Cristo. Nos tempos modernos, existe uma disputa entre cidades para determinar quem ostenta a honra de ter o primeiro digestor anaeróbio para produção de biogás, já que numerosos autores citam que a primeira unidade de digestão anaeróbia para a obtenção de biogás a partir de águas residuais foi construída na Índia em 1859, no asilo-hospital dos leprosos em Matunga, perto de Mumbai (Sathianathan, 1975; Deublein e Steinhauser, 2008), sendo que se dedicava à purificação das águas residuais e fornecia luz e potência para o hospital em caso de emergência. Existem também evidências da construção de um biodigestor na cidade de Otago na Nova Zelândia, quase 20 anos antes, em 1840.

A primeira citação sobre o biogás deve-se a Jan Baptista Van Helmont, na primeira metade do século XVII (1630), determinando que da decomposição da matéria orgânica se obtinham gases que eram inflamáveis.

Em 1682 Robert Boyle e o seu assistente Denis Papin, previram a possibilidade de obter o biogás a partir de resíduos de origem animal e vegetal em decomposição. Já em 1728, Stephen Hales publica a sua obra "Staticks vegetal" sobre esta matéria. A partir desta informação Joseph Priestly na Inglaterra, em 1790 publicou as suas próprias experiências com o que designou por "ar inflamável" (Titjen, 1975).

John Dalton, em 1804, descreve a estrutura química e associa o metano ao biogás. Em 1808, Humphry Davy, químico Inglês, produz gás metano em laboratório a partir de estrume bovino. É assim que em 1821 Avogadro pela primeira vez deduz a estrutura química atual do metano (CH<sub>4</sub>).

A primeira aplicação da digestão anaeróbia para o tratamento de água residual vem com o desenvolvimento de uma câmara-de-ar hermética simples por Mouras na França (McCarty, 2001).

No início de 1866, Antoine Béchamp, biólogo francês, que tivera sido aluno de Pasteur, demonstrou de forma conclusiva que a formação de metano era um processo biológico.

Mais tarde, em 1868, Béchamp identificou que uma população mista de microrganismos convertia o etanol a metano, e alguns dos produtos finais formados durante a fermentação dependia do tipo de substrato.

Louis Pasteur em 1884 tentou produzir biogás a partir de estrume de cavalo coletado nas ruas de Paris. No mesmo ano, juntamente com o seu aluno Ulysse Gayon obteve 100 litros de biogás por metro cúbico de mistura de estrume e água a 35°C sem a presença de oxigênio. Nesse mesmo ano, outro cientista francês, Pastnier, apresenta à Academia de Ciências francesa o primeiro trabalho sobre a produção de metano a partir de resíduos agrícolas.

Em 1894, ao apresentar os trabalhos de Gayon acerca da digestão anaeróbia, Pasteur considerou que a fermentação deveria ser estudada mais profundamente, ressaltando que o gás obtido poderia ser uma fonte para iluminação e aquecimento. Pasteur, indicou que a taxa de produção de biogás obtido pelas suas experiências poderia ser suficiente para cobrir as necessidades energéticas de iluminação das ruas de Paris. Porém a proposta de iluminação das ruas de Paris e como fonte energética para os táxis, através da fermentação de estrume de cavalo, foi tomada como piada pelo jornal "Le Figaro" e desta forma não se expandiu o estudo deste trabalho.

Entre 1895-1896, na cidade de Exeter (Inglaterra) as lâmpadas de iluminação pública começaram a ser alimentadas pelo gás coletado nos digestores que fermentavam o esgoto, sendo constituído o primeiro passo do uso de gás obtido da fermentação.

Omeliansky em 1895-1897, deu continuidade ao trabalho de Propoff, usando frascos de inóculo contendo lodo de rio e uma solução inorgânica e celulose como fonte

de energia, mostrando que a fermentação da celulose ocorreu num curto período de tempo, formando-se ácido e gás. No final do século XIX, foi demonstrada a presença de microrganismos envolvidos no processo de fermentação do metano.

Em 1906, o técnico Imhoff iniciou a construção das unidades de tratamento anaeróbio de águas residuais em Ruhr (Alemanha). A instalação é assim designada de "tanque Imhoff" com espaços separados para a sedimentação e a digestão, onde o tempo de residência do bioresíduo é de cerca de 60 dias.

Apesar do tanque Imhoff operar a temperatura ambiente com bons resultados, o arranque dos primeiros digestores contínuos aquecidos deu-se em 1926, na Alemanha.

Por volta da II Guerra Mundial, na Alemanha, desenvolveu-se um grande número de instalações de digestão anaeróbia, a fim de se obterem novas fontes de energia. Em torno dos anos 40 do século passado, nos Estados Unidos, adota-se o termo "digestão anaeróbia", como parte do tratamento de águas residuais, gerando-se metano que era utilizado para gerar eletricidade para as instalações.

Na década dos anos 70 na China, impulsiona-se a construção de digestores, mediante programas de âmbito nacional.

Até a "crise do petróleo" o processo anaeróbio foi considerado por estes países como um tratamento para reduzir os elevados encargos com alguns tipos de resíduos, mas sem aproveitamento das lamas como fertilizante ou metano como fonte de energia.

Os sistemas anaeróbios permitem a estabilização de materiais com elevada carga orgânica, como lamas provenientes de processos biológicos de tratamento de ETAR. Os sistemas tradicionais tinham períodos de arranque muito elevados, tornando-se economicamente inviáveis no tratamento de águas residuais com baixas cargas orgânicas. Estes problemas, associados à dificuldade de operação do processo anaeróbio pelas falhas constantes no seu processo de funcionamento, levaram a que durante os anos 50 e 60, este tipo de sistemas fossem considerados onerosos. Só passado alguns anos e após o reconhecimento da importância do dimensionamento e operação de digestores anaeróbios, a par do desenvolvimento da bioquímica microbiana, fisiologia e ecologia do processo, é que este processo teve um maior desenvolvimento.

Os fatores limitantes do processo de digestão anaeróbia foram assim reduzidos, nomeadamente no que diz respeito aos tempos de arranque, dos longos tempos de retenção hidráulicos, sensibilidade a compostos tóxicos e à instabilidade do sistema.

Com o final dos anos sessenta, com o surgimento do filtro anaeróbio de fluxo ascendente, até à atualidade, surgiram novas configurações de digestores, tais como os filtros anaeróbios de fluxo descendente, reatores anaeróbios de leito fluidizado, reatores de fluxo ascendente de manto de lamas (UASB), reatores híbridos (UASB + Filtro) e EGSB (UASB com leito expandido) e por fim reatores segmentados em vários andares.

**Tabela 9** Nutrientes utilizados nos reatores UASB na determinação das condições ótimas de operação. (Adaptado de: van Lier, B., Rebac, S., Lens, P., van Bijnen, F., Elferink, S., Stams, M. e Lettinga, G. 1997. Anaerobic treatment of partly acidified wastewater in a two-stage expanded granular sludge bed (EGSB) system at 8 degrees C., *Water Science and Technology*, Vol. 36, No. 6-7, pp. 317-324, 0273-1223).

MACRONUTRIENTES ANAERÓBIOS		M (g/mol)	M (g/mol)	% elemento	[ ] <sub>final</sub> (mg/L)	Adicionar por L:	Pesar:	Volume a preparar (L)
						2 mL	(g)	5
<b>NH<sub>4</sub>Cl</b>	53,5	14,00672	0,26	86,802	43,4	<b>828,8712</b>	<b>NH<sub>4</sub>Cl</b>	
<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	136,1	30,9737622	0,23	16,456	8,228	<b>180,7709</b>	<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	
<b>CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	147	40,0784	0,27	4,248	2,124	<b>38,9522</b>	<b>CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	
<b>MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>	246,5	24,30506	0,10	1,733	0,867	<b>43,9399</b>	<b>MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>	
		32,0655	0,13	2,282				
MICRONUTRIENTES ANAERÓBIOS						Adicionar por L:	Pesar:	Volume a preparar (L)
						2 mL	(g)	5
<b>FeCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	270,3	55,8452	0,21	0,403	0,202	<b>4,8765</b>	<b>FeCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	
<b>CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	237,9	58,9331955	0,25	0,483	0,242	<b>4,8744</b>	<b>CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	
<b>MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O</b>	197,9	54,9380455	0,28	0,135	0,068	<b>1,2158</b>	<b>MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O</b>	
<b>CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	170,5	63,5463	0,37	0,011	0,006	<b>0,0738</b>	<b>CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	136,4	65,382	0,48	0,023	0,012	<b>0,1200</b>	<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	61,8	10,8117	0,17	0,009	0,005	<b>0,1286</b>	<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O</b>	1235,8	95,962	0,08	0,048	0,024	<b>1,5454</b>	<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O</b>	
<b>Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O</b>	263	78,963	0,30	0,029	0,015	<b>0,2415</b>	<b>Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O</b>	
<b>NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	237,7	58,69344	0,25	0,012	0,006	<b>0,1215</b>	<b>NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	
<b>EDTA</b>	1	1	1,00	0,976	0,488	<b>2,4400</b>	<b>EDTA</b>	