



Relatório de Estágio

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Estudo e Monitorização do Processo da Fase Sólida da ETAR Norte

Joana Luísa da Silva Valente

Leiria, *Setembro* de 2013



Relatório de Estágio

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Estudo e Monitorização do Processo da Fase Sólida da ETAR Norte

Joana Luísa da Silva Valente

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação da Doutora Helena Pala Dias de Sousa, Professora da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria e co-orientação da Engenheira Sandra Jorge, Responsável pela Monitorização de Controlo das ETAR da SIMLIS.

Leiria, Setembro de 2013

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Agradecimentos

De uma forma geral, quero agradecer às pessoas, que me ajudaram a realizar este trabalho.

Em especial quero agradecer às minhas orientadoras de estágio, Eng.^a Sandra Jorge e Doutora Helena, por toda ajuda, paciência, experiência e conhecimento que me transmitiram.

Aos operadores da ETAR Norte, pelo auxílio e pelo conhecimento.

À minha família por estarem sempre ao meu lado e me apoiarem em todas as decisões.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Resumo

As lamas são um subproduto resultante dos processos de tratamento físicos, químicos e biológicos de uma ETAR, tendo de ser submetidas a tratamentos para reduzir a quantidade de água que contêm e, conseqüentemente, o seu volume; e para transformar a matéria orgânica em matéria inorgânica mais estável, originando um resíduo que cumpra as disposições legais para ser utilizado. O processamento da fase sólida pode representar até 50% dos gastos correntes de operação de uma ETAR, sendo por isso essencial otimizar o seu funcionamento.

As ETAR de grandes dimensões, em particular as que recebem águas residuais muito diversificadas como é o caso da ETAR Norte, requerem rotinas de monitorização intensivas para garantir essa otimização. Assim, e tendo como principal objetivo a otimização da linha de tratamento da fase sólida desta ETAR, o presente trabalho incluiu a monitorização diária de parâmetros capazes de detectar anomalias nos processos de tratamento existentes (espessamento e digestão anaeróbia), nomeadamente a % de matéria seca e a concentração de sólidos voláteis nas lamas geradas na estação; a temperatura e o potencial redox no digestor; e os gases presentes no biogás gerado no processo. Na tentativa de melhorar o desempenho na ETAR Norte, os resultados obtidos foram comparados com os parâmetros de operação da fase sólida da ETAR de Olhalvas, em funcionamento desde 2000, com um processo estável e eficiente.

A monitorização efetuada permitiu à SIMLIS uma tomada de decisão e intervenção mais rápidas para corrigir o processo, procedendo à alteração de caudais ou ao ajustamento do ar na compressão do biogás. Em complemento a esta monitorização, sugere-se a avaliação da salinidade e a identificação e quantificação da população bacteriana no digestor, uma vez que, sendo fatores que influenciam significativamente a eficiência do processo, se considera que a sua avaliação poderá ser uma mais-valia na sua otimização.

Palavras-chave: Fase sólida, espessamento, digestão anaeróbia, lama digerida

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Abstract

Sludge are the byproduct resultant of the physical, chemical and biological processes at a wastewater treatment plant and have to be submitted to a series of treatments to: reduce the quantity of water that they contain and subsequently their volume; and transform organic matter in a more stable inorganic matter, creating a residue that follows the legal requirements for being used as fertilizer. The handling of the solid matter may achieve up to 50% of the general operation costs at a wastewater treatment plant, therefore is crucial to optimize this process.

Large scale wastewater treatment plants, particularly those that process diverse waste waters such as the North's wastewater treatment plant, require intensive monitoring routines to ensure optimization. Having as main objective optimize de solid state processing line at this wastewater treatment plant, the present work included daily monitoring of parameters that enable the detection of anomalies on the existing treatment processes (thickening and anaerobic digestion) namely: percentage of dry matter and volatile solids concentration in the sludge generated on this station; temperature and redox potential in the digester; and recognition of the gases in the biogas produced in the process. Trying to enhance the performance of North's wastewater treatment plant, the results obtained were compared with the parameters of the solid phase operation of the Olhalvas wastewater treatment plant, running since 2000 with a solid and efficient process.

The performed monitoring helped SIMLIS to have a decision-making and a quicker intervention to implement corrective measures in the process, such as water-flows modification or air adjustments on the biogas compression. In addition to the performed motorization, the evaluation of other parameters should be considered, specifically salinity and identification and quantification of the bacterial population in the digester, since these are factors with a significant influence on the process efficiency and their evaluation complements the optimization plans.

Keyword: *Solid matter, thickening, anaerobic digestion, digested sludge*

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Mapa do Sistema Multimunicipal de Saneamento do Lis (SIMLIS, 2012)..... | 3 |
| Figura 2 – Vista 3D da ETAR Norte (SIMLIS, 2004) | 4 |
| Figura 3 – Diagrama de tratamento da Fase Líquida (SIMLIS, 2012)..... | 5 |
| Figura 4 – Diagrama do processo Fase Sólida (SIMLIS, 2012)..... | 5 |
| Figura 5 – Diagrama Fase gasosa (SIMLIS, 2012) | 6 |
| Figura 6 – Descarga de suinícolas | 7 |
| Figura 7 – Tamisação | 7 |
| Figura 8 – Entrada de efluente na ETAR | 8 |
| Figura 9 – Gradagem | 8 |
| Figura 10 – Desarenador/ Desengordurador..... | 8 |
| Figura 11 – Decantadores primários..... | 10 |
| Figura 12 – Tanque de lamas ativadas | 10 |
| Figura 13 – Decantadores secundários | 10 |
| Figura 14 – Filtros | 12 |
| Figura 15 – Raios U.V | 12 |
| Figura 16 – Saída de efluente tratado | 12 |
| Figura 17 – Espessamento | 13 |
| Figura 18 – Digestores anaeróbios | 13 |
| Figura 19 – Silo de lamas digeridas | 14 |
| Figura 20 – Centrifugas | 14 |
| Figura 21 – Gasómetros..... | 14 |
| Figura 22 – Grupo de co-geração | 14 |

| | |
|---|----|
| Figura 23 – Queima de biogás na <i>Flare</i> | 15 |
| Figura 24 – Diagrama do processo de tratamento da ETAR de Olhalvas (SIMLIS, 2013) | 16 |
| Figura 25 – Gradagem | 16 |
| Figura 26 – Decantação primária..... | 17 |
| Figura 27 – Tanque de lamas activadas..... | 17 |
| Figura 28 – Decantação Secundária | 17 |
| Figura 29 – Saída efluente final..... | 17 |
| Figura 30 – Espessador..... | 18 |
| Figura 31 – Digestor..... | 18 |
| Figura 32 – Desidratação | 19 |
| Figura 33 – Co-geração | 19 |
| Figura 34 – Flare | 19 |
| Figura 35 – Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de N. Ribeiro, 1999). | 27 |
| Figura 36 – Representação da Hidrólise de uma molécula (M. Sattler, 2011)..... | 28 |
| Figura 37 – Bactérias metanogénicas: (A) <i>Methanosarcina</i> ; (B) <i>Methanosaeta</i> (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008) | 32 |
| Figura 38 – Balanço de massa típico de um sistema de digestão anaeróbia (M. Gerardi, 2003)..... | 33 |
| Figura 39 – Relação entre a % de CH ₄ no biogás e o número de carbonos nas moléculas (adaptado de Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008)..... | 36 |
| Figura 40 – Esquema representativo do balanço ao espessador | 55 |
| Figura 41 – Esquema representativo do balanço ao digestor (caso específico da ETAR Norte)..... | 56 |
| Figura 42 – Esquema de monitorização do Biogás (SIMLIS, 2012)..... | 59 |
| Figura 43 – Relação entre a % de matéria seca nas lamas espessadas e a eficiência da digestão..... | 63 |
| Figura 44 – Caudais mássicos alimentados aos digestores anaeróbios | 64 |

| | |
|---|----|
| Figura 45 – Relação entre o tempo de residência, a temperatura e a eficiência do processo da digestão | 65 |
| Figura 46 – Razão AGV/Alcalinidade..... | 71 |
| Figura 47 - Relação entre os valores teórico, calculado e produzido do biogás..... | 72 |
| Figura 48 – Relação entre o biogás produzido e a alimentação de efluente suinícola | 73 |
| Figura 49 – Relação entre o pH, tempo de residência e temperatura e % de CH ₄ no biogás | 74 |
| Figura 50 – Relação entre a concentração de H ₂ S e a alimentação de efluente suinícola... | 77 |
| Figura 51 – Relação entre a % de matéria seca nas lamas espessadas e a eficiência da digestão anaeróbia | 79 |
| Figura 52 - Variação da carga mássica alimentada ao digestor da ETAR de Olhalvas | 80 |
| Figura 53 – Relação entre a tempo de residência e a eficiência da digestão anaeróbia | 81 |
| Figura 54 – Relação entre a temperatura e a eficiência da digestão | 82 |
| Figura 55 - Razão AGV/alcalinidade no digestor da ETAR de Olhalvas | 83 |
| Figura 56 - Relação entre os valores teórico, calculado e produzido do biogás..... | 84 |

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Exemplos de bactérias anaeróbias e importância no processo da digestão (adaptado de M. Gerardi, 2003)..... | 25 |
| Tabela 2 – Tipos de exoenzimas e substratos a degradar (adaptado de M. Gerardi, 2003) | 26 |
| Tabela 3 – Características gerais do biogás (adaptado de The Biogas, 2013; Cordebella et al., 2006)..... | 35 |
| Tabela 4 – Concentração de H ₂ S em função do substrato (adotado de J. Martin, 2008) | 37 |
| Tabela 5 – Requisitos ambientais para as fases de hidrólise/acidogénese e metanogénese (adaptado de Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008)..... | 38 |
| Tabela 6 - Concentração média de micronutrientes em bactérias metanogénicas (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008)..... | 44 |
| Tabela 7 – Plano de amostragem da ETAR Norte..... | 51 |
| Tabela 8 – Plano de amostragem da ETAR de Olhalvas..... | 52 |
| Tabela 9 – Efeitos do ião amónia e da amónia livre no digestor (M. Gerardi, 2003) | 54 |
| Tabela 10 – Valores médios mensais da % de Matéria seca das Lamas primárias, secundárias e espessadas e eficiência do espessamento | 61 |
| Tabela 11 – Relação entre as concentrações de NO ₃ ⁻ / NH ₄ ⁺ e o pH | 67 |
| Tabela 12 – Valores medidos de potencial Redox | 68 |
| Tabela 13 - Índice volumétrico das lamas | 69 |
| Tabela 14 - Valores relativos às médias mensais da alcalinidade e AGV das lamas digeridas | 70 |
| Tabela 15 – Relação entre variações de temperatura superiores a 0,6°C, a % de CH ₄ no biogás e a produção de biogás | 75 |
| Tabela 16 – Valores da % de matéria seca nas lamas primárias, em excesso e espessadas | 78 |

| | |
|---|----|
| Tabela 17 – Valores relativos às médias mensais da alcalinidade, AGV e pH das lamas digeridas | 83 |
|---|----|

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Lista de Siglas

Cd – Concentração de sólidos no digestor

Cr – Concentração de sólidos no resíduo

ISV – Índice Volumétrico de Lamas

MI – Massa incinerada

MS – Matéria Seca

MT – Massa Total

Q – Caudal de efluente que entra por dia no digestor

Q_d - Caudal de lamas digeridas

Q_e – Caudal de Lamas em Excesso

Q_{ep} – Caudal de Lamas Espessadas

Q_p – Caudal de Lamas Primárias

Q_s – Caudal de efluente suinícola

SF – Sólidos Fixos

ST – Sólidos Totais

SV – Sólidos Voláteis

TA – Taxa de Alimentação

TRH – Tempo de Residência Hidráulico

TRS – Tempo de Retenção de Sólidos

V – Volume do Digestor

η – Eficiência

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Índice

| | |
|--|-------------|
| <i>Agradecimentos</i> | <i>i</i> |
| <i>Resumo</i> | <i>iii</i> |
| <i>Abstract</i> | <i>v</i> |
| <i>Índice de Figuras</i> | <i>vii</i> |
| <i>Índice de Tabelas</i> | <i>xi</i> |
| <i>Lista de Siglas</i> | <i>xiv</i> |
| <i>Índice</i> | <i>xvii</i> |
| <i>Introdução</i> | <i>1</i> |
| 1.1 Descrição da SIMLIS, S.A. | 2 |
| 1.2 Caracterização da ETAR Norte | 3 |
| 1.3 Caracterização da ETAR de Olhalvas | 15 |
| <i>Processos e condicionalismos da Fase Sólida</i> | <i>21</i> |
| 2.1 Processo de espessamento | 21 |
| 2.2 Processo de digestão anaeróbia | 22 |
| 2.2.1 Microrganismos | 23 |
| 2.2.2 Fases do processo da digestão | 26 |
| 2.2.3 Produtos da digestão anaeróbia | 33 |
| 2.2.4 Fatores que condicionam a digestão | 37 |
| <i>Metodologia</i> | <i>49</i> |
| 3.1 Monitorização da fase sólida | 50 |
| 3.1.1 Medição do pH, Potencial Redox e Temperatura | 52 |
| 3.1.2 Determinação dos ácidos gordos voláteis e alcalinidade | 53 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.3 Determinação de nutrientes NH_4^+ e NO_3^- | 54 |
| 3.2.4 Determinação da % matéria seca, SV, ST e SF | 55 |
| 3.2.5 Índice volumétrico das lamas | 57 |
| 3.2 Monitorização da fase gasosa | 58 |
| 3.3 Monitorização de caudais | 60 |
| <i>Discussão de Resultados</i> | <i>61</i> |
| 4.1 ETAR Norte | 61 |
| 4.2 ETAR de Olhalvas Vs ETAR Norte | 77 |
| <i>Conclusão</i> | <i>85</i> |
| <i>Bibliografia</i> | <i>89</i> |
| <i>Anexos</i> | <i>95</i> |

Esta página foi intencionalmente deixada em bran

Introdução

Nos dias de hoje surgem inúmeras pressões para o meio ambiente, que resultam na contaminação do ar, água e solos. Um dos principais problemas é a produção de resíduos, quer sejam sólidos, líquidos ou contaminantes atmosféricos. No caso das águas residuais domésticas e industriais, quando não é efetuado qualquer tipo de tratamento, os meios recetores vão sofrer contaminações bacteriológicas, físicas e químicas. Tendo isto presente, surgiu legislação específica que regulamenta o limite de concentração máximo admissível para a descarga de determinados poluentes libertados em meio aquático e tornou-se necessário acelerar os processos físicos, químicos e biológicos que naturalmente contribuem para a depuração das águas residuais. Para o efeito criaram-se Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), onde os afluentes brutos são tratados de forma controlada, sendo descarregados no meio recetor em cumprimento da legislação vigente.

A ETAR Norte, sob a responsabilidade da SIMLIS, S.A., é o exemplo de uma estação de tratamento que contribui de forma particular para a melhoria das condições ambientais do meio hídrico, nomeadamente da bacia hidrográfica do rio Lis, tratando 38.000 m³/dia de águas residuais domésticas e industriais, incluindo águas lixiviantes provenientes de um aterro sanitário e efluentes suínícolos. No entanto, a sua dimensão e as características diversificadas dos efluentes a tratar (caudal e carga orgânica), tornam a sua operação particularmente difícil e justificam um estudo de otimização dos seus processos depurativos.

Este trabalho aborda essencialmente o tratamento da fase sólida, nomeadamente os processos de espessamento e digestão anaeróbia. Uma vez que apresentam rendimentos abaixo do teoricamente esperado, este estudo foi desenvolvido com o objetivo principal de os otimizar. A ETAR de Olhalvas, com um processo mais estável e controlado que o da ETAR Norte, tanto a nível da fase sólida como da fase líquida, foi utilizada como caso de referência para o trabalho efetuado.

O presente relatório encontra-se organizado em 6 secções, nomeadamente: introdução, processo e condicionalismos da fase sólida, metodologia, discussão, conclusão e bibliografia.

Nesta secção, para além do enquadramento do trabalho realizado e identificação dos principais objetivos, são caracterizadas as ETAR estudadas e é apresentada a empresa responsável pelo seu funcionamento.

1.1 Descrição da SIMLIS, S.A.

A SIMLIS – Saneamento Integrado dos Municípios do Lis, constituída pelo Decreto-Lei n.º 543/99 de 13 de Dezembro, é uma sociedade anónima de direito privado e capitais públicos, responsável pela concessão para exploração e gestão do Sistema Multimunicipal de Saneamento do Lis por um período de 30 anos (2000-2029).

A SIMIS tem a seu cargo o tratamento e rejeição de efluentes de 5 municípios (Batalha, Leiria, Marinha Grande, Porto de Mós e Ourém). O seu objetivo é construir, gerir e explorar o Sistema Multimunicipal de Saneamento do Lis de modo a recuperar, valorizar e proteger os seus recursos hídricos, tendo em conta a sustentabilidade ambiental, económico-social e de desenvolvimento da região (SIMLIS,2012).

O Sistema Municipal de Saneamento do Lis inclui 9 Estações de Tratamento de Águas Residuais (Fátima, Juncal, Olhalvas, Pedreiras, Praia do Pedrogão, São Pedro de Moel, Vieira de Leiria, Zona Industrial da Marinha Grande e Norte) e 27 Estações elevatórias, com cerca de 345 Km de emissários, tendo uma área de intervenção de cerca de 1208 m² (Figura 1). Atualmente a população servida é de cerca de 200 mil habitantes, prevendo-se o aumento para 370 mil habitantes-equivalentes em 2029, com possibilidade de tratamento de um caudal máximo de 21 milhões de m³ por ano.



Figura 1 – Mapa do Sistema Multimunicipal de Saneamento do Lis (SIMLIS, 2012).

1.2 Caracterização da ETAR Norte

A ETAR Norte (Figura 2) é considerada a maior ETAR da região Centro e a mais importante infraestrutura do Sistema Multimunicipal de Saneamento do Lis. Localizada na freguesia de Coimbrão, Leiria, está dimensionada para receber os efluentes provenientes de cerca de 220 mil habitantes-equivalentes dos municípios da Batalha, Leiria, Marinha Grande e Porto de Mós. Com a entrada em funcionamento da ETAR Norte, em 2008, a SIMLIS reforça a sua capacidade diária de tratamento de águas residuais em cerca de 38 mil m³, dos quais 77% são domésticos, 18% são provenientes de indústrias e 5% são efluentes suínícolas (Águas de Portugal, 2008).



Figura 2 – Vista 3D da ETAR Norte (SIMLIS, 2004)

Existem à disposição diferentes processos/métodos de tratamento de águas residuais, os quais são selecionados tendo em conta os objetivos do tratamento, as características do afluente e os requisitos de qualidade do efluente tratado.

O processo de tratamento na ETAR Norte divide-se em três fases distintas: fase líquida, fase sólida e fase gasosa (Figuras 3, 4 e 5, respetivamente).

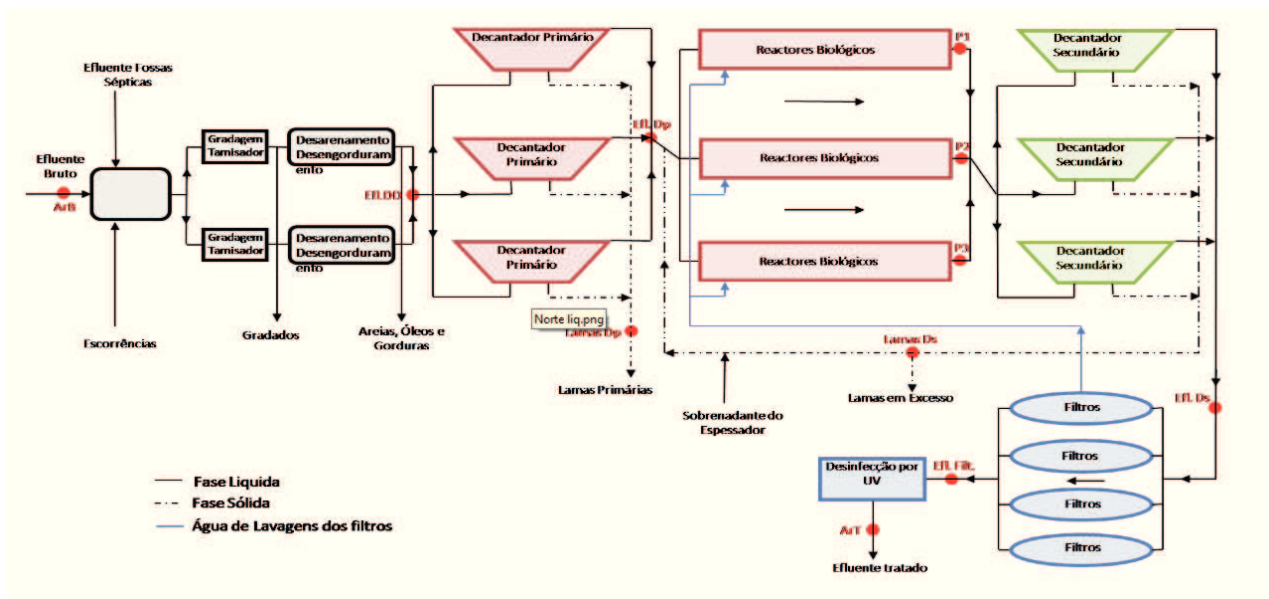


Figura 3 – Diagrama de tratamento da Fase Líquida (SIMLIS, 2012)

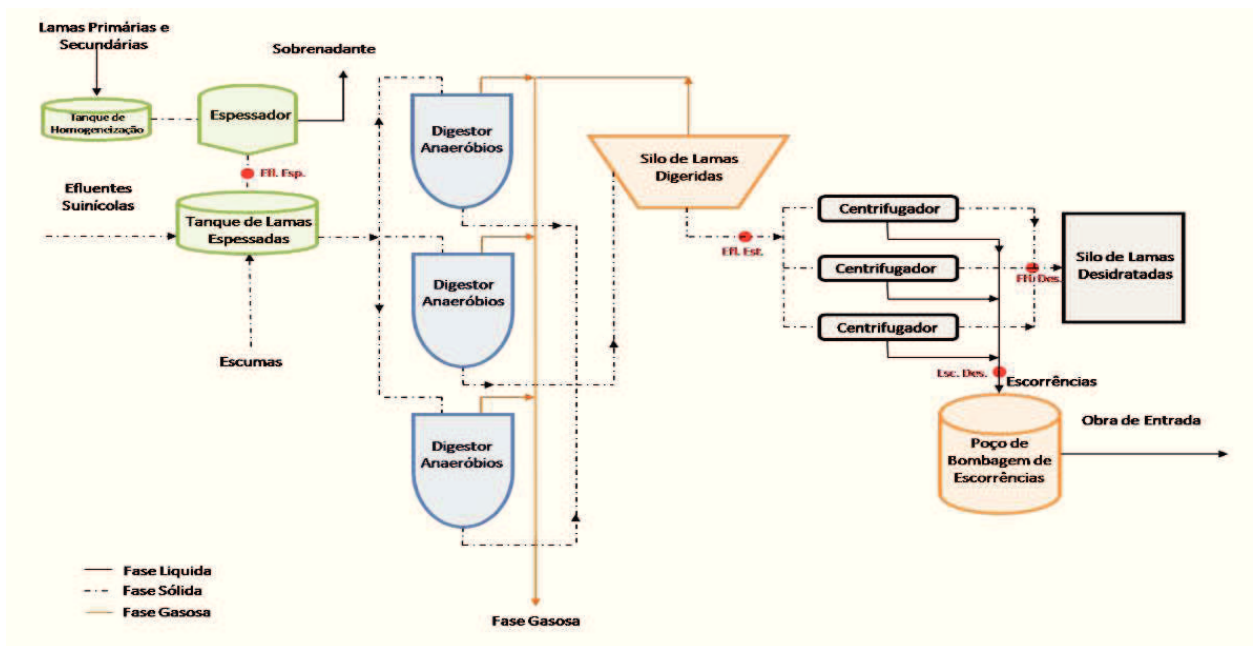


Figura 4 – Diagrama do processo Fase Sólida (SIMLIS, 2012)

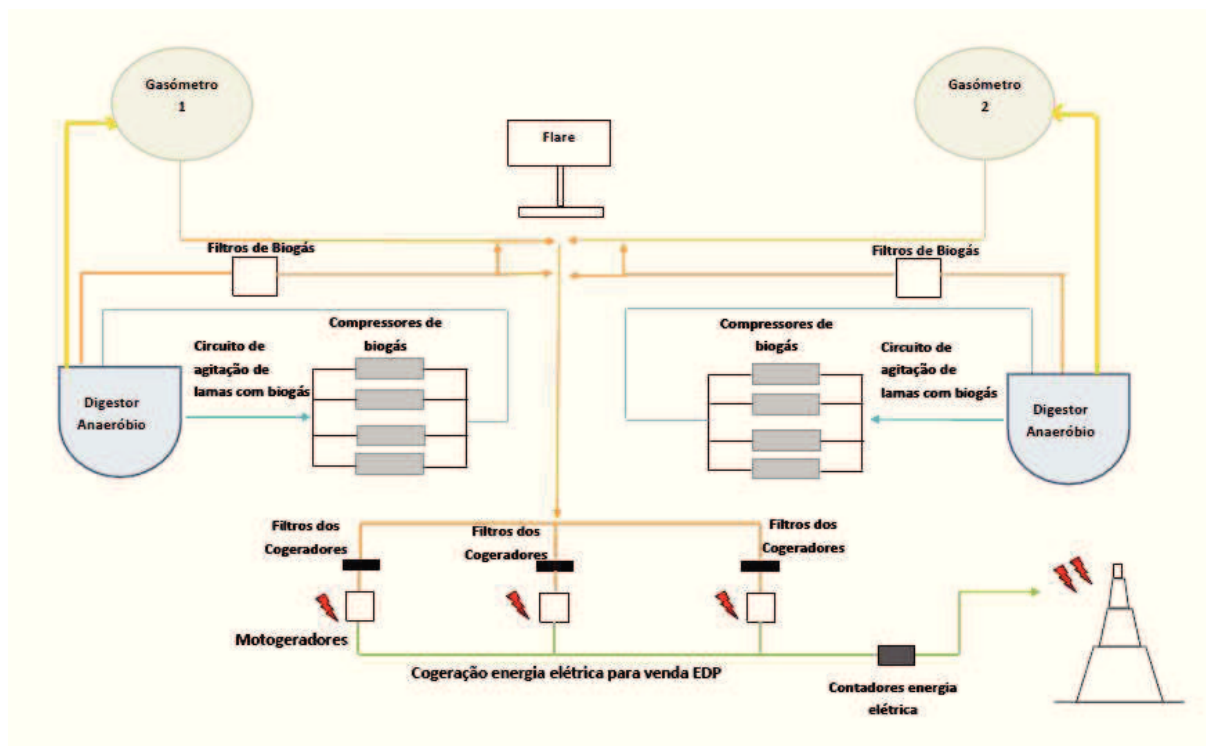


Figura 5 – Diagrama Fase gasosa (SIMLIS, 2012)

De acordo com as suas características, os efluentes são integrados em diferentes fases do processo. O afluente suinícola, proveniente de descargas de autotanques, passa por um processo de tamisação para remoção de sólidos e areias de maiores dimensões, e é armazenado na unidade compacta (Figuras 6 e 7). Esta unidade bombeia o afluente para o tanque de lamas espessadas, que alimenta os digestores anaeróbios de forma contínua.



Figura 6 – Descarga de suinícolas



Figura 7 – Tamisação

O afluente doméstico, proveniente de descargas de autotanques (fossas sépticas) e da estação elevatória B7, é recebido na obra de entrada, onde é submetido a uma operação de gradagem, onde são removidos os sólidos de maiores dimensões. Este processo tem como objetivo principal a remoção dos resíduos que podem causar danos nos materiais, tubagens e bombas da ETAR. Os gradados não têm uma consistência fluida, não sendo assim classificados como lamas (Izrail, S. T. & Mathai, P. K., 2006; Gray, N. F., 2005).

A etapa seguinte do pré-tratamento, a Desarenação/Desengorduramento, tem como objetivo remover as areias e gorduras. O sedimento removido é composto por areia e outros materiais, sendo relativamente estável à actividade biológica. Este resíduo é recolhido por camiões e direccionado para estações de tratamento de resíduos municipais e as gorduras são enviadas para o tanque de lamas espessadas (Figuras 8 a 10).

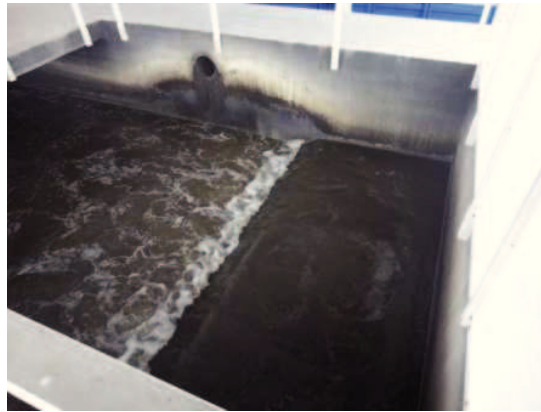


Figura 8 – Entrada de efluente na ETAR



Figura 9 – Gradagem



Figura 10 – Desarenador/ Desengordurador

Após o pré-tratamento, o afluente sofre um tratamento primário por sedimentação gravítica (Figura 11), cujo objetivo é a remoção de parte dos sólidos suspensos e da matéria orgânica presente na água residual. A decantação/sedimentação é um processo de tratamento físico que consiste na separação por gravidade das partículas suspensas mais densas que a água. O princípio de funcionamento deste processo baseia-se na estagnação do efluente durante um determinado período de tempo, de modo a que os sólidos sedimentáveis se depositem no fundo do decantador, formando as lamas primárias. Um decantador eficiente vai remover entre 50 a 70% de sólidos suspensos (Metcalf & Eddy, 2003).

Dependendo das características do afluente, as lamas primárias são compostas por partículas que sedimentam com facilidade, apresentando uma coloração que pode ser acastanhada, cinza ou preto, consoante o grau de **deterioração**. Estas lamas deterioram rapidamente devido ao elevado teor de matéria orgânica biodegradável (cerca de 70%), o que leva a que apresentem mau odor; e têm valores da percentagem da matéria seca que variam entre 3 e 8% (Valdez & Gonzalez, 2003; Metcalf & Eddy, 2003; Izrail, S. T. & Mathai, P. K., 2006).

A fase líquida segue para os tanques de lamas ativadas que operam em regime de média carga. O sistema biológico é do tipo Phoredox (A/O), ou seja, inclui dois reatores em série: o primeiro, que recebe o efluente, é anaeróbio e assegura a remoção biológica de fósforo; e o segundo, aeróbio, assegura a degradação da matéria orgânica (Figura 12). O objetivo deste tratamento secundário é converter a matéria orgânica dissolvida no efluente em flocos de material biológico e inorgânico, de maneira a que possam ser removidos no processo de decantação secundária. Neste processo é fundamental o arejamento mecânico, de modo a promover o contacto entre a matéria orgânica presente na água a tratar e os microrganismos, assim como permitir a suspensão dos flocos formados, a sua homogeneização e fornecer O₂ aos microrganismos para oxidação da matéria orgânica. As lamas ativadas são constituídas por flocos biológicos que resultam do processo de floculação de partículas coloidais orgânicas e inorgânicas e dos microrganismos. Estes flocos vão-se tornando mais consistentes à medida que decorre o processo de degradação (Metcalf & Eddy, 2003; Águas do Algarve, 2013).

Na decantação secundária remove-se a matéria em suspensão pela separação sólido-líquido (Figura 13). À fase sólida dá-se a designação de lamas secundárias, sendo que uma parte do caudal regressa às linhas do tratamento biológico (lamas recirculadas) e a outra parte segue para o tanque de homogeneização (lamas em excesso). A recirculação é fundamental para o bom funcionamento do processo de lamas ativadas, uma vez que permite a manutenção do sistema em equilíbrio para determinados valores de A/M, e acelera o processo de floculação das partículas, uma vez que os flocos recirculados servem de núcleos de floculação (Águas do Algarve, 2013; H. Pala, 2013).



Figura 11 – Decantadores primários



Figura 12 – Tanque de lamas ativadas



Figura 13 – Decantadores secundários

O efluente tratado é utilizado para a rega das zonas verdes da ETAR e para lavagem de alguns equipamentos ou descarregado junto à foz do rio Lis, próximo da praia da Vieira, sendo necessário assegurar parâmetros de qualidade mais exigentes durante a época balnear. Nesta época do ano, o efluente é sujeito a um tratamento terciário que consiste na passagem em filtros de areia e na desinfecção por radiação ultravioleta (Figuras 14 a 16).

Estes tratamentos, filtração e desinfecção por U.V., são considerados tratamentos adicionais necessários à remoção de sólidos suspensos (finos) e substâncias dissolvidas que se mantiveram no efluente após o tratamento secundário, assim como à eliminação de microrganismos patogénicos.

A filtração compreende duas fases: a filtração e a limpeza. Na filtração são removidos sólidos suspensos mediante a retenção de partículas de dimensões superiores aos poros do material filtrante; este processo pode também ser utilizado para a remoção de precipitados de fosfatos. Quando o nível de água no filtro indica que existe colmatação do material de enchimento é iniciada a fase de limpeza, que consiste na injeção de água no sentido contrário da filtração, o que vai permitir a remoção das partículas retidas nos poros.

O tratamento por radiação U.V. (100-400nm) tem como objetivo a eliminação de microrganismos patogénicos, uma vez que neste espectro de comprimento de onda as radiações emitidas vão provocar lesões no material genético dos microrganismos, impedindo a sua reprodução (Metcalf & Eddy, 2003).

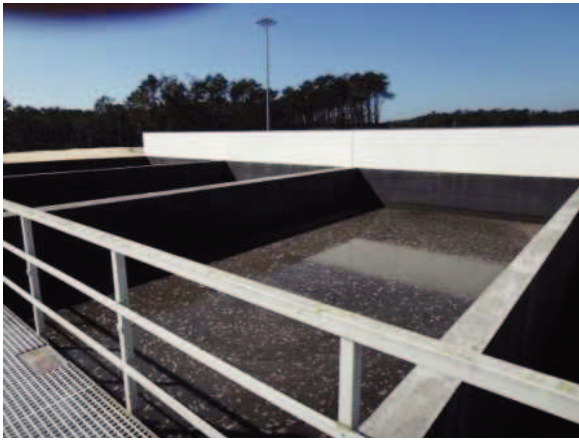


Figura 14 – Filtros



Figura 15 – Raios U.V



Figura 16 – Saída de efluente tratado

As lamas, resultantes da decantação primária (lamas primárias) e da decantação secundária (lamas em excesso), são enviadas para o poço de homogeneização de lamas e são bombeadas para o processo de espessamento. Esta fase origina lamas espessadas e escorrências: as escorrências regressam ao processo de lamas ativadas; as lamas espessadas seguem para o tanque de lamas espessadas, juntam-se ao efluente suinícola, e alimentam os digestores (Figura 17 e 18).

Os espessadores são de planta circular e estão equipados com ponte raspadora de fundo. Atendendo aos critérios de dimensionamento adotados, a concentração de sólidos esperada nas lamas espessadas é de 4,7% (SIMLIS, 2004).

Os digestores operam em regime mesófilo (33° a 35° C) e um tempo de retenção de 18 dias. A temperatura no interior dos reatores é assegurada pela recirculação de lamas aquecidas num sistema de permutadores de calor e a agitação é garantida pela recirculação de biogás. O caudal de lama do tanque de homogeneização que é elevado aos digestores está compreendido entre 27 a 30 m³/dia, a eficiência prevista para a degradação dos sólidos voláteis é de 50% e a produção estimada de biogás é de 0,9 m³/Kg SV convertidos (SIMLIS, 2004).



Figura 17 – Espessamento



Figura 18 – Digestores anaeróbios

Depois de digeridas, as lamas são armazenadas no silo de lamas digeridas, sendo posteriormente encaminhadas para um processo de desidratação mecânica por centrifugação (Figuras 19 e 20). As lamas desidratadas seguem para o silo ou parque de lamas e as escorrências das centrífugas retornam à obra de entrada.



Figura 19 – Silo de lamas digeridas



Figura 20 – Centrifugas

O biogás produzido no processo de digestão anaeróbia é armazenado nos gasómetros ou encaminhado diretamente para os grupos de cogeração para a produção de energia elétrica; a água de arrefecimento dos grupos vai para um reservatório de água quente que vai circular nos permutadores que aquecem as lamas digeridas. Antes de entrar na cogeração, o biogás é filtrado em filtros de carvão activado impregnado com hidróxido de potássio (KOH) para remover o gás sulfídrico (H_2S). Caso esteja em excesso ou não possua as características recomendadas para utilização nos grupos de cogeração, o biogás é queimado na *flare* (Figuras 21 a 23).



Figura 21 – Gasómetros



Figura 22 – Grupo de co-geração



Figura 23 – Queima de biogás na *Flare*

1.3 Caracterização da ETAR de Olhalvas

A ETAR de Olhalvas iniciou o seu funcionamento em 1999. Localizada na proximidade da confluência do Rio Lis com a Ribeira de Sirol, serve diversas zonas integradas nas bacias hidrográficas do Rio Lis e da Ribeira do Sirol, pertencentes aos concelhos de Leiria, Batalha, Porto de Mós e Ourém. Esta ETAR tem capacidade para receber os efluentes provenientes de cerca de 60 mil habitantes-equivalentes, sendo a maioria proveniente da rede doméstica (SIMLIS, 2012).

O processo de tratamento da ETAR de Olhalvas está dividido em três fases: líquida, sólida e gasosa (Figura 24).

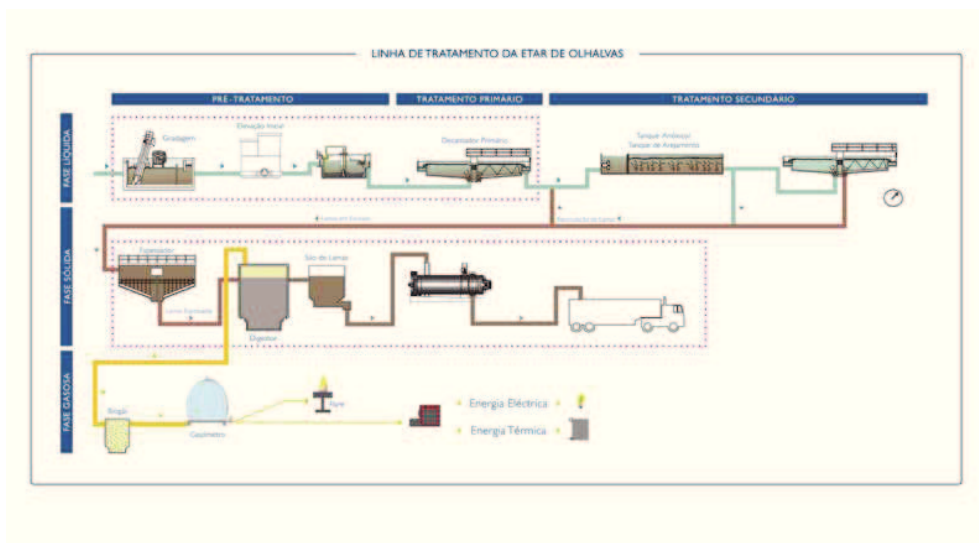


Figura 24 – Diagrama do processo de tratamento da ETAR de Olhalvas (SIMLIS, 2013)

O pré-tratamento da fase líquida consiste na passagem da água residual numa grade fina de limpeza automática, para a remoção dos sólidos de maiores dimensões (Figura 25).



Figura 25 – Gradagem

Após o pré-tratamento, o afluyente passa por um processo de decantação primária. A fase líquida segue para um sistema de lamas ativadas em regime de média carga e integra a decantação secundária. A linha de tratamento inclui um reator anóxico onde ocorre a remoção de azoto por nitrificação/desnitrificação e um reator aeróbico onde se dá a conversão de

matéria orgânica em dióxido de carbono, água, nitratos, fósforo e materiais orgânicos mais simples. Depois da deposição gravítica uma parte do caudal de lamas volta a entrar nas linhas do tratamento biológico (lamas recirculadas) e a restante segue para o espessamento (lamas em excesso). No final do tratamento, o efluente é descarregado no rio Lis ou reutilizado na rega dos espaços verdes da ETAR e lavagem de equipamentos (Figuras 26 a 29).



Figura 26 – Decantação primária



Figura 27 – Tanque de lamas activadas



Figura 28 – Decantação Secundária



Figura 29 – Saída efluente final

As lamas resultantes da decantação primária (lamas primárias) e da decantação secundária (lamas em excesso) são encaminhadas para o espessamento, juntando-se às lamas provenientes das ETAR do Juncal e da Zona Industrial da Marinha Grande, situação não contemplada na memória descritiva. As escorrências dos espessadores regressam ao tratamento biológico e as lamas espessadas alimentam o digestor (Figuras 30 e 31).

O espessador é circular e está equipado com ponte raspadora e coberto com laje de betão, com vista a eliminar os problemas de odores. Tendo em conta os caudais de lamas estimados, espera-se uma %MS de 4%.

O digestor opera em regime mesófilo, a uma temperatura de 35°C, a qual é mantida pela recirculação de lamas que passam através de um sistema de permutadores de calor. A agitação e homogeneização são garantidas através da recirculação de lamas. O digestor é alimentado continuamente com um caudal unitário que varia entre os 2 a 8 m³/h. De modo a promover a uniformização da temperatura no reator, antes de ser alimentado, as lamas vindas do espessamento são misturadas com as lamas de retorno do digestor. A conversão média de material volátil é de 45 % e a produção esperada de biogás é de 0,90 m³/Kg SV convertidos.



Figura 30 – Espessador



Figura 31 – Digestor

As lamas resultantes da digestão anaeróbia são armazenadas no silo de lamas, sendo posteriormente encaminhadas para um processo de desidratação mecânica por centrifugação (Figura 32).



Figura 32 – Desidratação

O biogás produzido na digestão anaeróbia é armazenado no gasómetro ou encaminhado diretamente para os grupos de cogeração para a produção de energia elétrica; a água de arrefecimento dos grupos vai para um reservatório de água quente, que vai circular nos permutadores que aquecem as lamas digeridas. Antes de entrar na cogeração, o biogás é filtrado em filtros de carvão cativado para remover o H_2S . Caso esteja em excesso ou não possua as características recomendadas para utilização nos grupos de cogeração, o biogás é queimado na *flare* (Figura 33 e 34).



Figura 33 – Co-geração



Figura 34 – Flare

Processos e condicionalismos da Fase Sólida

Apesar da fase sólida representar apenas 1% da água residual a tratar, os processos de tratamento que lhe estão associados são complexos e os custos de operação são elevados. Assim, é necessário estudar os sistemas envolvidos de maneira a que se consiga otimizar a operação (Izrail, S. T. & Mathai, P. K.,2006; EPA, 1979).

O objetivo deste trabalho é o estudo da fase sólida e a otimização dos processos de tratamento utilizados na ETAR Norte: o espessamento e a digestão anaeróbia. A presente secção inclui uma caracterização detalhada destas operações e identifica os parâmetros que influenciam a sua eficiência.

2.1 Processo de espessamento

O espessamento é um processo concebido para aumentar o teor de sólidos presentes nas lamas e reduzir o seu volume pela remoção de uma porção de água. O espessamento pode ser efetuado por processos físicos como gravidade, flutuação e centrifugação.

Os objetivos da redução de volume das lamas são o aumento da eficiência dos processos subsequentes, a redução da capacidade dos tanques e dos equipamentos necessários, a redução da quantidade de produtos químicos necessários ao acondicionamento das lamas e, acima de tudo, a redução dos requisitos de calor necessários ao aquecimento das lamas durante a digestão anaeróbia. Estes fatores têm vantagens económicas significativas, devido à poupança em recursos combustíveis e em produtos químicos, e na redução dos custos dos equipamentos e da mão-de-obra necessária à sua manutenção (Metcalf & Eddy, 2003; Izrail, S. T. & Mathai, P. K.,2006).

A percentagem de sólidos nas lamas é inicialmente cerca de 0,8%, sendo possível aumentá-la até 4% através do espessamento; esta operação reduz o volume das lamas em cerca de 1/5 (Metcalf & Eddy, 2003).

A eficiência do processo do espessamento depende das características da lama, nomeadamente: da sua proveniência, concentração de sólidos, carga da superfície das partículas e grau de hidratação.

As lamas a espessar podem **ser provenientes** da decantação primária e/ou secundária. As lamas primárias sedimentam com mais facilidade que as secundárias, uma vez que estas têm uma maior resistência à compactação, tendo tendência a estratificar devido à produção de gás resultante da continuidade da atividade biológica (Izrail, S. T. & Mathai, P. K., 2006; C.H. Knight, 1973).

As lamas provenientes das águas residuais municipais contêm partículas coloidais e aglomerados. Quando as lamas apresentam uma baixa **concentração** de sólidos, as partículas vão ter pouca interação, necessitando de adjuvantes (coagulantes, como por exemplo polímero e cloreto férrico) para superar as cargas da superfície e auxiliar a aglomeração. Quando a concentração de partículas é maior, aglomeram-se com mais facilidade.

Em consequência da **hidratação** ou **efeitos de carga**, a maioria dos sólidos presentes nas lamas repelem-se. Quando a partícula está hidratada tem na sua superfície uma membrana de água, o que provoca um efeito tampão e evita a aproximação dos sólidos; a carga negativa das partículas é responsável pela sua repulsão (Izrail, S. T. & Mathai, P. K.; 2006).

2.2 Processo de digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia serve à estabilização das lamas (mineralização), tendo como principais objetivos: a redução de microrganismos patogénicos, a eliminação de maus odores e a inibição/redução/eliminação das condições para a putrefação. A chave para alcançar estes objetivos está relacionada com o efeito da estabilização da fração de sólidos voláteis presentes na lama. Este processo ocorre em tanques fechados, nos quais uma percentagem da matéria orgânica é digerida pela ação de microrganismos anaeróbios, com a exceção dos materiais lenhosos (Valdez e Gozales, 2003).

É um processo biológico em que as lamas espessadas, na ausência de oxigénio e mediante a ação de um grupo de bactérias anaeróbicas específicas, decompõem a matéria orgânica em biogás (CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2S , entre outros), em produtos minerais (N, P, K, Ca) e em compostos de difícil degradação. A produção e o aproveitamento do biogás ajuda a reduzir os custos energéticos da ETAR e a emissão de gases de efeito de estufa, nomeadamente de CH_4 (que produz um efeito estufa 20 vezes superior ao CO_2) e de CO_2 (por redução do recurso às energias fósseis) (IDAE, 2007).

Para melhor compreensão do processo e seus condicionalismos, abordam-se de seguida os aspetos mais relevantes no âmbito das características da fauna microbiológica existente nos reatores anaeróbios (Subsecção 2.2.1); as fases em que se divide o processo de digestão, descrevendo-se a sequência das reações que ocorrem para a degradação do substrato (Subsecção 2.2.2); os produtos resultantes dessa degradação (Subsecção 2.2.3) e os principais fatores que afetam o processo de digestão (Subsecção 2.2.4).

2.2.1 Microrganismos

A digestão anaeróbia é um processo complexo uma vez que dispõe de uma enorme variedade de caminhos metabólicos possíveis para a degradação da matéria orgânica a CO_2 , CH_4 e formação de novas células bacterianas. Para que o processo seja eficaz, é necessário uma cadeia sequencial de percursos metabólicos, que requerem a ação combinada e coordenada de diferentes grupos tróficos de bactérias (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008; Metcalf & Eddy, 1995).

As bactérias que se encontram nas ETAR's podem ser classificadas consoante a sua **resposta ao oxigénio livre** e à sua **capacidade enzimática para degradar o substrato** no digestor anaeróbio.

Quanto à **resposta ao oxigénio dissolvido**, as bactérias podem ser divididas em três grupos, nomeadamente, aeróbias obrigatórias, facultativas e anaeróbias (M. Gerardi, 2003).

As bactérias aeróbias obrigatórias degradam o substrato somente na presença de oxigênio, desempenhando um papel importante na degradação dos resíduos orgânicos no processo de lamas ativadas; a necessidade da presença oxigênio para a sua sobrevivência torna-as inviáveis nos digestores anaeróbios (M. Gerardi, 2003).

As bactérias facultativas conseguem degradar o substrato quer na presença quer na ausência de oxigênio. A existência de oxigênio conduz à sua utilização nas reações enzimáticas; a sua ausência implica a utilização de outra molécula, como por exemplo o ião nitrato (NO_3^-), na degradação dos resíduos. Durante a digestão anaeróbia, as bactérias facultativas, como por exemplo a *Enterobacter spp.*, produzem uma variedade de ácidos, álcoois, CO_2 e H_2 a partir de hidratos de carbono, lípidos e proteínas (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008; M. Gerardi, 2003).

As bactérias anaeróbias são sensíveis à presença de oxigênio e podem ser divididas em dois subgrupos: bactérias tolerantes ao oxigênio e bactérias intolerantes ao oxigênio ou anaeróbias obrigatórias (Tabela 1). Algumas bactérias anaeróbias, como a *Desulfomarculum spp.*, reduzem o sulfato (SO_4^{2-}) a sulfureto de hidrogênio (H_2S), como representado na Equação 1. As bactérias tolerantes ao oxigênio conseguem sobreviver num meio aeróbio, no entanto não têm a sua atividade metabólica normal, incluindo a sua capacidade para degradar o substrato. As anaeróbias obrigatórias (onde se integram as bactérias metanogénicas) morrem na presença de O_2 (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008; M. Gerardi, 2003).

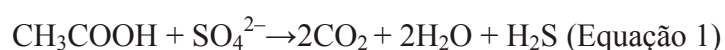


Tabela 1 – Exemplos de bactérias anaeróbias e importância no processo da digestão (adaptado de M. Gerardi, 2003).

| Grupo | Exemplo de bactérias | Importância |
|--------------------------------|--------------------------------------|--|
| Tolerantes ao O ₂ | <i>Desulfovibrio sp.</i> | Reduz o SO ₄ ²⁻ a H ₂ S |
| | <i>Desulfomarculum sp.</i> | |
| Intolerantes ao O ₂ | <i>Methanobacterium formicium</i> | Produz CH ₄ |
| | <i>Methanobacterium propionicium</i> | |

Atendendo às características descritas, as condições de funcionamento do digestor vão afetar a diversidade das bactérias presentes, resultando em variações nas concentrações de álcoois e ácidos formados no processo da fermentação em função das condições de anaerobiose. Esta situação vai afetar a atividade das bactérias metanogénicas e, por sua vez, a eficiência do processo (M. Gerardi, 2003).

A degradação dos substratos presentes no meio de reação é realizada na presença de enzimas (proteínas que servem de catalisadores a reações bioquímicas) pelo que, para obter uma degradação efetiva, é necessário que as bactérias que se desenvolvem estejam também associadas a uma **capacidade enzimática** diversificada. A capacidade enzimática traduz-se no tipo de enzimas produzidas, endoenzimas (encontram-se no interior da célula bacteriana) ou exoenzimas (são libertadas da célula e degradam o substrato no exterior); e na sua afinidade por diferentes tipos de substrato (lípidos, proteínas, polissacarídeos) (Tabela 2) (M. Gerardi, 2003).

Todas as bactérias têm capacidade para produzir endoenzimas mas nem todas têm a capacidade de produzir exoenzimas, reforçando-se a necessidade de existir uma população bacteriana diversificada. A presença de exoenzimas é importante uma vez que substratos de maiores dimensões não conseguem entrar na célula bacteriana e têm de ser degradados no exterior; só os substratos mais simples conseguem ser degradados pelas endoenzimas (M. Gerardi, 2003).

Tabela 2 – Tipos de exoenzimas e substratos a degradar (adaptado de M. Gerardi, 2003)

| Substrato a degradar | Exemplo de exoenzima necessária | Bactéria | Produtos formados |
|-----------------------------|--|----------------------|--------------------------|
| Polissacarídeos | Celulase | <i>Cellulomonas</i> | Açúcares simples |
| Proteínas | Protéase | <i>Bacillus</i> | Aminoácidos |
| Lípidos | Lípase | <i>Mycobacterium</i> | Ácidos gordos |

Num processo eficiente, a abundância relativa das bactérias no digestor anaeróbio deve ser de 10^{16} células por mililitro, incluindo bactérias sacarolíticas (10^8 células/ml), proteolíticas (10^6 células/ml), lipolíticas (10^5 células/ml) e metanogénicas (10^8 células/ml) (M. Gerardi, 2003).

2.2.2 Fases do processo da digestão

Embora alguns autores consideram apenas três fases (hidrólise, acidogénese e metanogénese), o processo da digestão anaeróbia pode ser dividido em quatro fases principais: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese (Figura 35) (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008; Metcalf & Eddy, 2003; M. Gerardi, 2003; N. Ribeiro, 1999).

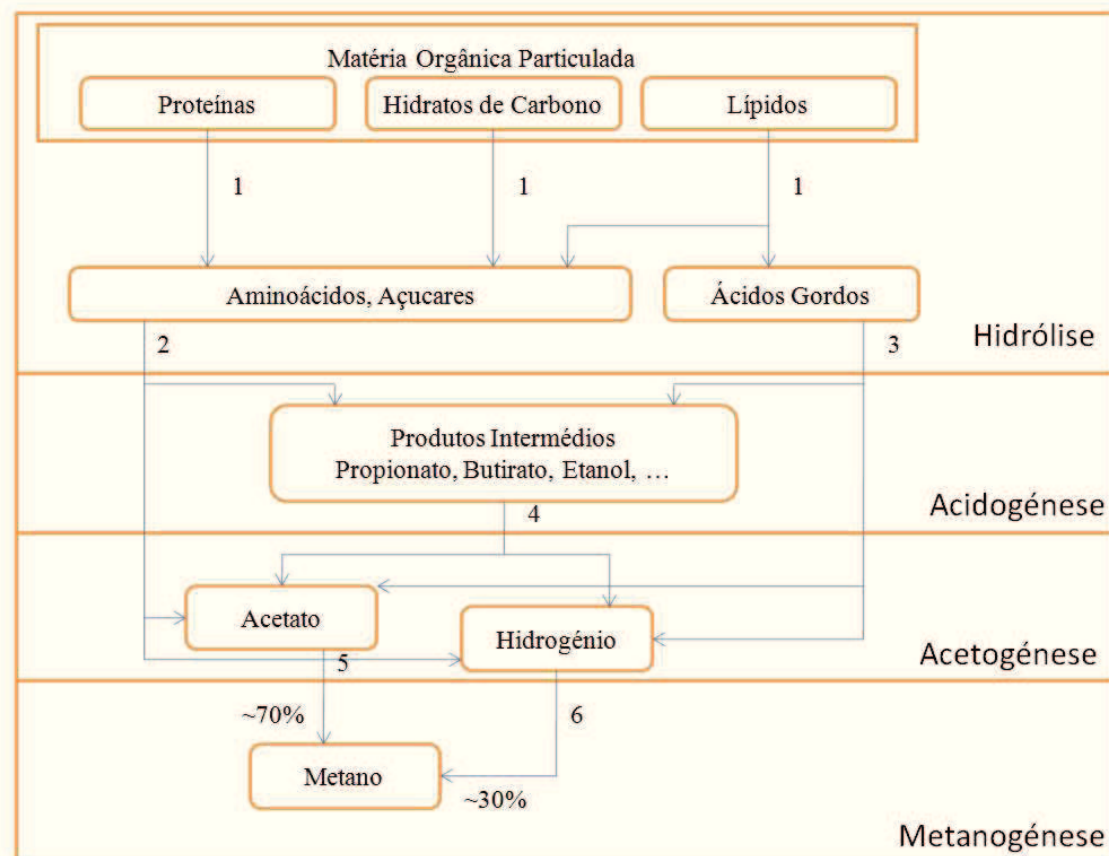


Figura 35 – Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de N. Ribeiro, 1999)

Ponto 1 – Hidrólise de biopolímeros; Ponto 2 – Fermentação de aminoácidos e açúcares; Ponto 3 – Oxidação anaeróbia de ácidos gordos de cadeia longa; Ponto 4 – Oxidação anaeróbia dos produtos intermediários a acetato e hidrogénio; 5 – Conversão de acetato a metano pelas bactérias acetoclásticas; Ponto – 6 Conversão de hidrogénio pelas bactérias hidrogénotróficas

A hidrólise consiste na degradação de compostos como a celulose, proteínas e gorduras, pela ação de exoenzimas (hidrólases) responsáveis pela quebra das cadeias longas em monómeros (fragmentos simples e solúveis em água), produzidas por bactérias facultativas e anaeróbias obrigatórias. As mais comuns são as dos géneros *Lactobacillus* (anaeróbias facultativas) e *Bacteroides*, *Propionibacterium*, *Sphingomonas*, *Sporobacterium*, *Megasphaera* e *Bifidobacterium* (bactérias anaeróbias estritas) (M. Sattler, 2011).

As ligações covalentes são quebradas numa reação química com a água (Figura 36). Esta fase é normalmente lenta, sendo a degradação dos lípidos um processo mais moroso que a degradação das outras macromoléculas. O período de tempo estimado para a degradação dos hidratos de carbono é de algumas horas, enquanto que para a degradação de proteínas e de

gorduras é de alguns dias. A presença de substratos mais complexo, mais difíceis de degradar, vai afetar a velocidade da hidrólise, podendo limitar o processo de digestão anaeróbia (N. Ribeiro,1999; M.M.S. Alves, 1998).

Os microrganismos anaeróbios facultativos que participam nesta etapa vão utilizar o oxigênio dissolvido na água e vão diminuir o potencial redox, tornando as condições de reação mais favoráveis à atividade das bactérias anaeróbias obrigatórias (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008).

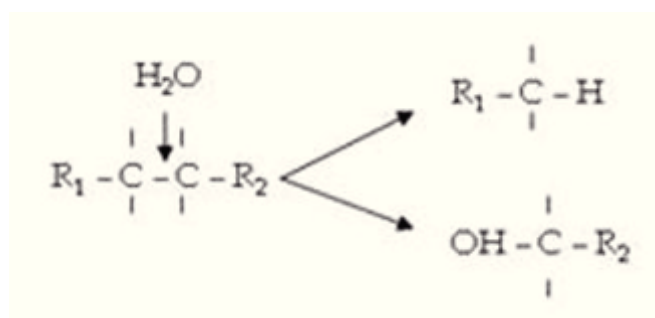


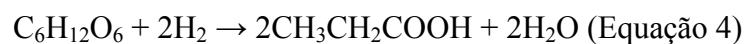
Figura 36 – Representação da Hidrólise de uma molécula (M. Sattler, 2011)

Os monómeros resultantes da hidrólise servem de substrato às bactérias que participam na fase da acidogênese, sendo transportados através da membrana celular até ao interior da célula e transformados através de um processo fermentativo numa variedade de produtos, nomeadamente em ácidos gordos de cadeia curta (ácidos propiónico, valérico, láctico e butírico), álcoois, e compostos inorgânicos, como dióxido de carbono (CO₂), hidrogénio (H₂), amónia (NH₃) e sulfureto de hidrogénio (H₂S) (Cheng, 2009; Nuno R., 1999). De uma maneira geral, as bactérias fermentativas representam cerca de 90% da população bacteriana dos digestores e podem ser anaeróbias facultativas e obrigatórias, incluindo as espécies *Clostridium spp.*, *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium spp.*, *Desulphovibrio spp.*, *Corynebacterium spp.*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus*, e *Escherichia coli*. O número e a diversidade de espécies envolvidas no processo depende da composição do substrato e o comportamento da fase acidogénica afeta a metanogénese. O tempo de duplicação das bactérias acidogénicas é relativamente curto pelo que não se considera que esta fase seja limitante para o processo global da digestão (M. Sattler, 2011; N. Ribeiro,1999; M.M.S Alves, 1998).

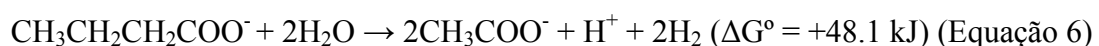
Na acidogénese, o H₂ tem um papel importante na distribuição dos produtos. Quando a pressão parcial de H₂ é baixa (inferior a 10⁻⁴ atm) forma-se acetato e H₂ (Equação 2), verificando-se que este percurso metabólico, com um balanço de 4 moles de ATP por 1 mole de glucose degradada, é o mais rentável em termos energéticos (M.M.S Alves, 1998).



Se a pressão de H₂ for superior a 10⁻⁴ atm, estabelecem-se outros percursos metabólicos, que envolvem a formação de butirato e propionato (Equações 3 e 4). Estas reações estão associadas à produção de 2 moles de ATP por 1 mole de glucose degradada e a produção/consumo de H₂ (Equações 3 e 4) contraria claramente o aumento da concentração de hidrogénio (M.M.S Alves, 1998).



Na terceira fase, a acetogénese, os produtos resultantes da fermentação são utilizados por bactérias sintróficas ou produtoras obrigatórias de hidrogénio. Estas bactérias vão converter os ácidos gordos voláteis (AGV) (por exemplo, propionato (CH₃CH₂COO⁻) e butirato (CH₃CH₂CH₂COO⁻)) e o etanol (CH₃CH₂OH), em ácido acético (CH₃COOH)/acetato (CH₃COO⁻), H₂ e CO₂ (Equações 5 a 7).



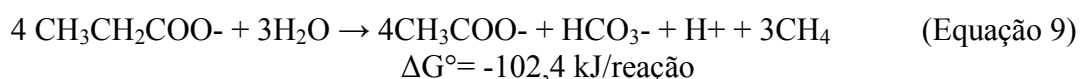
As alterações na energia livre de Gibbs (função termodinâmica da espontaneidade de uma reação química, ΔG°) são positivas, pelo que, em condições normais, estas reações são termodinamicamente desfavoráveis, sendo apenas possíveis com uma contínua remoção de hidrogénio (M. Sattler, 2011).

A remoção de hidrogénio é assegurada na última fase, a metanogénese, pela ação das bactérias metanogénicas ou hidrogénotróficas. As bactérias metanogénicas têm uma grande afinidade pelo H_2 e, juntamente com o CO_2 , transformam-no em CH_4 , de acordo com a Equação 8 (M. Sattler, 2011; N. Ribeiro, 1999).



Assim, no caso da degradação do propionato a metano, por exemplo, o balanço global da equação de degradação é termodinamicamente favorável ($\Delta G^\circ = -102,4 \text{ kJ/reação}$) (Equação 9), uma vez que a degradação do propionato na acetogénese ($\Delta G^\circ = +76,1 \text{ kJ/reação}$) (Equação 5) é compensada pela degradação do acetato a metano ($\Delta G^\circ = -135.6 \text{ kJ/reação}$) (Equação 8). Resumidamente, a energia para a conversão anaeróbia de ácidos gordos e álcoois vem da fase da metanogénese (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008; N. Ribeiro, 1999; M.M.S Alves, 1998).

No caso de existir sulfato no meio, a remoção de H_2 é também assegurada pelas bactérias sulfato-redutoras. Este processo designa-se por “transferência de hidrogénio inter-espécies” e é conseguido por uma relação sintrófica entre os microrganismos que produzem hidrogénio e os que o consomem.

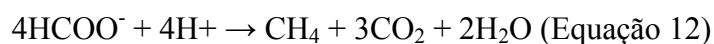
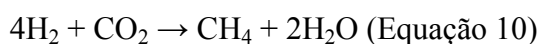


As bactérias acetogénicas e as metanogénicas vivem em simbiose. As primeiras são responsáveis pela produção de H_2 , garantindo condições de pressão parcial de hidrogénio alta, favoráveis à sobrevivência das bactérias metanogénicas; as segundas, removem o H_2 do substrato e mantêm a pressão parcial de H_2 em níveis favoráveis às bactérias acetogénicas (M. Slater, 2011; Metcalf & Eddy, 2003; M. Gerardi, 2003).

Quando a pressão parcial de H₂ é baixa, o CO₂ e o acetato são os principais produtos formados na acetogénese. Quando os níveis de H₂ são altos, predomina a formação de ácido butírico, propiónico, valérico, caprónico e etanol. As bactérias metanogénicas só conseguem formar CH₄ a partir do H₂ e CO₂. A degradação dos ácidos e do etanol necessita da intervenção de outro grupo de bactérias para posteriormente poder ser degradado a CH₄ pelas bactérias metanogénicas (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008).

É possível verificar a transferência direta de H₂ dos microrganismos acetogénicos para os metanogénicos, pela análise da produção de CH₄ na digestão anaeróbia: cerca de 30% de toda a produção é resultado da redução do CO₂ pelo H₂ e apenas 5-6% é atribuída ao H₂ dissolvido (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008).

A metanogénese é a última fase da digestão anaeróbia, sendo considerada, na maioria dos casos, a fase que controla o processo, já que envolve o grupo de bactérias mais sensível a alterações das condições do meio. As bactérias metanogénicas são anaeróbias estritas e requerem potenciais redox entre os -250 e -300 mV para o seu desenvolvimento. Contêm coenzimas específicas (F420, F430, coenzima M, Metanopterina e Metanofurano) e apenas degradam um número limitado de compostos com baixo número de carbonos, tais como: acetato, metanol, metilaminas, formato e hidrogénio + dióxido de carbono (Equações 10 a 13) (N. Ribeiro, 1999; M.M.S Alves, 1998).



As bactérias produtoras de metano estão divididas em dois grupos: acetoclásticas e hidrogenofílicas. As primeiras incluem bactérias do género *Methanosarcina* e *Methanosaeta*,

apresentando morfologias distintas. As *Methanosarcina* apresentam morfologia em agregados de cocos, crescem em 24 horas, sendo mais versáteis metabolicamente e para concentrações altas de substrato. As *Methanosaeta* apresentam a morfologia de feixes filamentosos, têm maior afinidade para o acetato, no entanto têm um crescimento que pode durar entre 3 a 9 dias. As bactérias acetoclásticas são as mais sensíveis a alterações do meio, o que é problemático uma vez que estas são responsáveis pela produção de 70% do CH₄ formado na metanogênese (N. Ribeiro, 1999; M.M.S Alves, 1998; A.P.C.P.Flor, 2006).



Figura 37 – Bactérias metanogénicas: (A) *Methanosarcina*; (B) *Methanosaeta* (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008)

O processo de metanogênese considera-se estável quando se formam os produtos finais do processo da digestão, metano e dióxido de carbono. O metano é um gás insolúvel e consegue dissociar-se bem da solução de reação. No entanto, tendo em conta que o dióxido de carbono é solúvel em água, nem todo é libertado no gás, reagindo em parte com o ião hidroxilo (OH⁻) e formando bicarbonato (HCO₃⁻) (Equação 14) (N. Ribeiro, 1999; M. Slater, 2011; Metcalf & Eddy, 2003).



A concentração de bicarbonato formado vai depender da alcalinidade, da temperatura e da presença de outras matérias na fase líquida. Condições que favoreçam a produção de bicarbonato vão diminuir a percentagem de CO₂ na fase gasosa, o que leva a um aumento da

percentagem de metano; como o bicarbonato funciona como tampão da solução, vai manter o pH em níveis mais elevados. Quando se verifica a situação inversa, ou seja o aumento de CO₂ e a diminuição de pH, é provável a ocorrência de distúrbios no processo de digestão (M. Slater, 2011).

2.2.3 Produtos da digestão anaeróbia

Os produtos resultantes da digestão anaeróbia são lamas digeridas e biogás (Figura 37). O **produto digerido** poderá ser utilizado como fertilizante/condicionante, através do espalhamento direto em solo agrícola. A sua aplicação deve respeitar critérios específicos em relação ao tipo de solo, à cultura, à época de espalhamento, às quantidades a aplicar, ao modo de aplicação, entre outros, de acordo com a legislação (Decreto-Lei n.º 276/2009). O produto digerido apresenta normalmente uma percentagem de matéria seca inferior à exigida por lei (DL n.º 276/2009), pelo que é submetido a uma separação sólido-líquido, de modo a que lama a aplicar nos terrenos cumpra os requisitos impostos (MADRP, 1997).

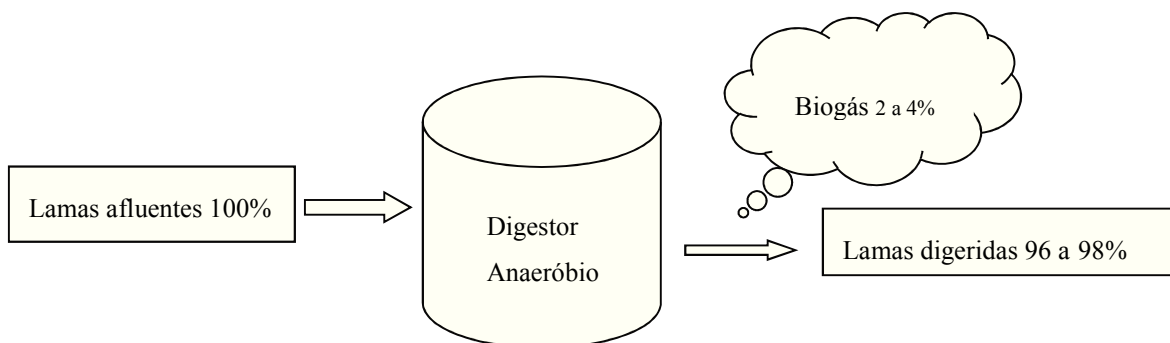


Figura 38 – Balanço de massa típico de um sistema de digestão anaeróbia (M. Gerardi, 2003)

O **biogás** gerado numa instalação de digestão anaeróbia é uma mistura gasosa composta maioritariamente por CH₄ e CO₂ e por quantidades mais ou menos residuais de outros componentes como H₂, N₂, H₂S, monóxido de carbono (CO) e amoníaco (NH₃) (Tabela 3) (Cordebella *et al.*, 2006). O biogás tem poder calorífico, pelo que representa um recurso energético potencialmente valorizável, sendo considerado uma fonte de energia renovável. A

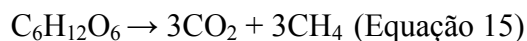
empresa tem benefícios na produção de biogás com qualidade pois, para além de este ser convertido em energia elétrica, que pode ser vendida à rede ou utilizada para consumo interno; pode, caso esta transformação esteja associada a um sistema de cogeração, promover o aproveitamento da energia térmica gerada no processo para o aquecimento das lamas que alimentam a digestão ou para aquecimento de instalações da unidade da digestão anaeróbia, indústrias e/ou habitações próximas, não sendo necessário recorrer a outras fontes de energia (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008). O biogás pode ser também utilizado como combustível veicular, em células de combustível e em redes de gás natural, embora estas utilizações sejam pouco comuns (ADENE, 2003). Em função da participação percentual do CH_4 na composição do biogás, o valor energético deste pode oscilar entre $20,9 \text{ MJ/m}^3$ a $29,3 \text{ MJ/m}^3$ (Cervi et al., 2010; Arati, 2009). O teor de CH_4 leva a que o biogás seja importante a nível energético, mas prejudicial para o meio ambiente pelo seu contributo para o efeito de estufa. Assim, caso não seja valorizado, o biogás deve ser queimado e convertido em CO_2 (ADENE, 2003). Os teores de H_2S e NH_3 conferem características corrosivas ao biogás, pelo que é geralmente necessário proceder à sua remoção, para evitar que origine danos nos componentes mecânicos dos motores (Durão, 2009).

Tabela 3 – Características gerais do biogás (adaptado de The Biogas, 2013; Cordebella et al., 2006)

| Composição | Valores |
|--|-------------------------------|
| Metano (CH₄) | 55-70% |
| Dióxido de Carbono (CO₂) | 30-45% |
| Azoto (N₂) | < 1% |
| Oxigênio (O₂) | < 0,5 % |
| Sulfureto de hidrogênio | 1000 – 4000 mg/m ³ |
| Vapor de água | 6 % a 40°C |
| Poder energético | 6,0-6,5 kWh/m ³ |
| Limite de explosividade | 6-12% de biogás no ar |
| Ponto de ignição | 650-750 °C ^{a)} |
| Ponto crítico de pressão | 75 – 89 bar |
| Ponto crítico de temperatura | 82.5 ° C |
| Densidade | 1,2 kg/m ³ |
| Massa molar | 16,043 kg/mol |

a) Para teores de metano indicados na tabela

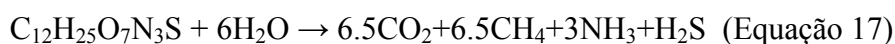
A composição e quantidade do biogás gerado variam em função do substrato degradado (Equações 15 a 17), da quantidade de substrato utilizado e das condições de operação do processo, dependendo de fatores climáticos, das dimensões do digestor, entre outros (Cervi *et al.*, 2010). No caso de um funcionamento adequado do processo, o biogás obtido apresenta aproximadamente 50 – 80% de CH₄ e 20 – 40% de CO₂ (Cordebella *et al.*, 2006; GTI, 1988).



(Hidratos de carbono)



(Gorduras)



(Proteínas)

A **razão dióxido de carbono/metano**, em particular, pode ser parcialmente controlada, sabendo-se que depende de determinados fatores, nomeadamente: do aumento da quantidade água na lama, que origina uma maior concentração de CO₂ na fase líquida (e reduz a percentagem presente na fase gasosa); e do aumento de temperatura, que conduz a uma menor concentração de CO₂ na fase líquida (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008).

Segundo Deublein, Dieter & Steinhauser (2008), a adição de hidrocarbonetos de cadeia longa, nomeadamente de gorduras, ajuda a melhorar a qualidade do gás, uma vez que a percentagem de metano aumenta com o aumento do número de átomos de carbono nas moléculas (Figura 39).

O tempo de residência também é um facto determinante, verificando-se que a decomposição microbiológica da biomassa aumenta em função dessa condição de operação e, consequentemente, a percentagem de metano gerado. Verifica-se, geralmente, que no final do período de reação, o conteúdo em metano aumenta, especialmente quando o CO₂ é libertado há uma diminuição das reações de degradação (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008).

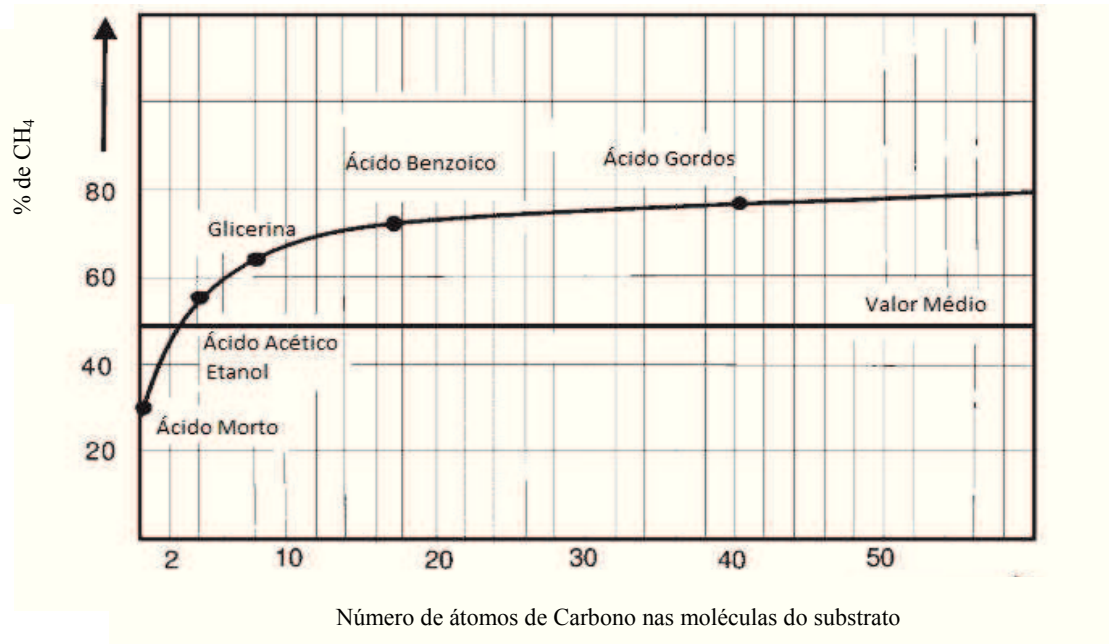


Figura 39 – Relação entre a % de CH₄ no biogás e o número de carbonos nas moléculas (adaptado de Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008)

O conteúdo de **sulfureto de hidrogénio** no biogás depende do processo e do substrato a degradar (Tabela 4). O H₂S é um gás incolor, muito venenoso, inflamável, com um odor a ovos podres e que, combinado com água forma ácido sulfúrico, que é corrosivo. Face às suas características, e tal como já foi referido, a sua remoção é indispensável para manter o desempenho dos equipamentos (Huynh, Q. *et al*, 2008).

Note-se ainda que o sulfureto de hidrogénio é tóxico para alguns grupos de bactérias envolvidas no processo da digestão, uma vez que, sendo absorvido pela membrana celular, dá-se a ligação dos sulfitos e dissulfitos às cadeias polipeptídeas, desnaturando as proteínas das bactérias (J. Martin, 2008; Chen, 2007).

Tabela 4 – Concentração de H₂S em função do substrato (adotado de J. Martin, 2008)

| Substrato | H ₂ S (ppm) |
|--------------------|------------------------|
| Efluente suinícola | 600 – 4000 |
| Efluente bovino | 600 – 7000 |
| Águas residuais | 0 – 2000 |

2.2.4 Fatores que condicionam a digestão

Como em todos os processos biológicos, a manutenção das condições ambientais e operatórias adequadas ao desenvolvimento dos microrganismos associados à digestão anaeróbia é de extrema importância.

O processo está por isso dependente de vários fatores, sendo os principais **fatores que condicionam** o processo da digestão anaeróbia: o tempo de retenção, a taxa de alimentação ao digestor, a agitação, a desintegração, a temperatura, o tipo de substrato, a presença de macro e micronutrientes, a pressão parcial de H₂, o pH, a concentração de ácidos gordos voláteis, a alcalinidade e o potencial de oxidação redução (M. Gerardi, 2003).

No caso do processo de digestão anaeróbia ocorrer num só reator, a eficiência estará ainda mais condicionada pelas condições ambientais, pois as comunidades microbianas responsáveis pelas diferentes fases de degradação (hidrolise, acidogénese e metanogénese)

são diferentes em termos de fisiologia, necessidades nutricionais, cinéticas de crescimento e sensibilidade às condições do meio. Os requisitos para o bom funcionamento da hidrólise e acidogênese são diferentes dos da metanogênese (Tabela 5), sendo o equilíbrio entre estes dois grupos facilmente quebrado por qualquer causa de instabilidade no reator (Chen, 2007).

Tabela 5 – Requisitos ambientais para as fases de hidrólise/acidogênese e metanogênese (adaptado de Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008)

| Parâmetro | Hidrólise/acidogênese | Metanogênese |
|--------------------|-----------------------|-------------------------|
| Temperatura °C | 25-32 | 32-42 (regime mesófilo) |
| pH | 5.2-6.3 | 6.7-7.5 |
| Razão C/N | 10-45 | 20-30 |
| Potencial redox mV | 400 a – 300 | <- 250 |
| Elementos | Sem necessidades | Ni, Co, Mo e Se |

Segundo D. Deublein & A. Steinhauser (2008), para que existam boas condições ambientais para todos os microrganismos envolvidos no processo de digestão, é aconselhado uma degradação em dois reatores (um para as fases da hidrólise e acidificação e outro para as fases da acetogênese e metanogênese). Quando o processo de digestão ocorre só num reator biológico, devem de ser cumpridos prioritariamente os requisitos para o bom funcionamento da metanogênese, uma vez que, face às suas características, os microrganismos metanogénicos são os mais sensíveis e por isso os que têm menos hipótese de sobreviver.

O **tempo de retenção** é o número de dias em que a matéria orgânica permanece no digestor. Na digestão anaeróbia podem considerar-se dois tempos de retenção distintos, o tempo de retenção hidráulico (TRH) e o tempo de retenção de sólidos (TRS) (M.F.C. Moreira, 2011; M. Geraldi, 2003)

O tempo de retenção hidráulico é o tempo médio que as lamas espessadas permanecem no digestor (Equação 18); e o tempo de retenção de sólidos é o tempo médio que os

microrganismos (sólidos) permanecem no digestor (Equação 19) (M.F.C. Moreira, 2011; M. Geraldi, 2003).

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad (\text{Equação 18})$$

Onde:

TRH – Tempo de retenção hidráulico (dias)

V – Volume do Digestor (m³)

Q – Caudal de efluente que entra por dia no digestor (m³/dia)

$$TRS = \frac{V \times Cd}{Qr \times Cr} \quad (\text{Equação 19})$$

Onde:

TRS – Tempo de retenção de sólidos (dias)

V – Volume do digestor (m³)

Cd – Concentração de sólidos no digestor (Kg/m³)

Qr – Caudal diário de resíduo digerido (m³/dia)

Cr – Concentração de sólidos no resíduo (kg/m³)

O TRH e o TRS podem ser iguais para um digestor que não tem recirculação. Se os sólidos recirculáveis são incorporados na operação do digestor, os TRH e TRS podem ter variações significativas.

É importante que o TRS seja elevado para permitir que as bactérias permaneçam por um período mais longo, prevenindo assim a saída da biomassa, pois a taxa de remoção tem de compensar o crescimento bacteriano. No caso específico das bactérias metanogénicas, a utilização de um TRS elevado é necessária pois estas apresentam uma taxa de crescimento lento, e só assim se consegue assegurar uma maior produção de biogás e um efeito tampão adequado à presença de cargas tóxicas inesperadas. Este modo de operação facilita a estabilidade do processo, traduzindo-se numa degradação efetiva de ácidos gordos voláteis

pela presença de uma concentração adequada de bactérias metanogénicas. Face ao período de regeneração das bactérias metanogénicas, o tempo de retenção no digestor deve ser pelo menos de 18 dias (L. Appels *et al.*, 2008).

Na verdade, os resultados obtidos num estudo efetuado à escala laboratorial permitiram verificar que a relação obtida entre a produção de biogás e o TRS, indica que para períodos de tempo inferiores a 5 dias não é possível estabilizar a digestão, tendo em conta que as concentrações de ácidos gordos voláteis são elevadas devido à remoção das bactérias metanogénicas do meio. As concentrações de AGV são ainda relativamente elevadas para tempos de retenção entre 5 a 8 dias, uma vez que vai haver uma quebra incompleta dos compostos, especialmente dos lípidos. A estabilidade do processo da digestão é obtida para tempos de retenção entre 8 a 10 dias, onde a concentração de AGV diminui, ocorrendo a quebra de lípidos. Para períodos superiores a 10 dias, a produção de biogás estabiliza uma vez que todos os constituintes das lamas sofrem uma redução significativa (L. Appels *et al.*, 2008).

A capacidade do digestor em converter a matéria orgânica em biogás depende, não só dos tempos de retenção, mas também da **taxa de alimentação** ao reator. A taxa de alimentação é definida pela quantidade de sólidos voláteis (SV) que dão entrada no digestor por unidade de volume e por dia ($\text{kg}/\text{m}^3/\text{d}$), podendo ser calculados se o TRH e a concentração de lamas de entrada forem conhecidos (Equação 20) (M.F.C. Moreira, 2011).

$$TA = \frac{1}{TRH} \times Cr \text{ (Equação 20)}$$

Onde:

TA – Taxa de alimentação ($\text{kg}/\text{m}^3/\text{d}$)

TRH – Tempo de retenção hidráulico dias

Cr – Concentração de sólidos voláteis no resíduo (kg/m^3)

Os sólidos voláteis (SV) são uma determinação da quantidade de matéria orgânica presente nas lamas que alimentam os digestores e permitem quantificar os sólidos que são reduzidos

nas lamas digeridas. Por regra, como a produção do biogás é proporcional à redução de SV no digestor, quanto mais elevados forem os teores de SV, mais biogás é produzido. Em contrapartida, o aumento da taxa de alimentação traduz-se na diminuição do tempo de retenção diminui e, conseqüentemente, na redução da % de SV convertidos a biogás (M.F.C. Moreira, 2011).

A **agitação** dos conteúdos do digestor anaeróbio promove a estabilidade do processo, pois minimiza a produção de espuma e homogeneiza a distribuição de sólidos a degradar, otimizando um contato maior entre os microrganismos e a lama a degradar; prevenindo estratificações térmicas no digestor; e promovendo uma dispersão rápida dos produtos da digestão e dos materiais tóxicos, o que reduz o efeito da toxicidade. Para além disso, a agitação ajuda a prevenir a acumulação de espumas na superfície (o que dificulta a libertação do biogás) e a acumulação de escumas (dificultam a agitação do processo) (N. Massart *et al*, 2008; M.F.C. Moreira, 2011).

A **desintegração** é a destruição da estrutura celular por ação de um impacto energético forte. Nos dias de hoje é recomendada a instalação de um desintegrador em ETAR que produzam biogás através da fermentação das lamas, pelas seguintes razões: a desintegração das partículas vai proporcionar o aumento da decomposição das lamas e da produção de biogás e, no caso de as lamas serem de difícil degradação, a digestão torna-se mais fácil. Assumindo um tempo de residência de 15 dias no reator pode esperar-se um aumento de eficiência de cerca de 10-30% na degradação, pelo fato de se reduzir o tempo da hidrólise (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008).

As variações de temperatura e as diferenças no substrato a degradar podem causar um desequilíbrio ecológico que pode levar à cessão da produção de biogás, podendo demorar entre três a quatro semanas, até se restabelecer o equilíbrio ecológico (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008).

A **temperatura** tem um efeito importante nas propriedades físico-químicas dos componentes do substrato; e influência a taxa de crescimento e o metabolismo dos microrganismos.

Na digestão anaeróbia podem ser consideradas três gamas de temperatura para o funcionamento do processo: psicrófila (< 20 °C), mesófila (20-45 °C) e termófila (> 45 °C).

A operação a temperaturas mais elevadas facilita a solubilidade dos compostos orgânicos, melhora as reações biológicas e químicas, e contribui para a eliminação de microrganismos patogênicos. Em contrapartida, aumenta a fração livre da amônia, inibindo alguns microrganismos.

A gama de temperatura geralmente usada num digestor anaeróbio mesofílico é de 32-42°C. A maioria dos organismos metanogênicos pertence ao grupo de bactérias mesófilas. As variações na temperatura afetam as bactérias, principalmente as metanogênicas, por isso as condições de temperatura no digestor devem ser controladas de modo a manter uma temperatura estável durante o seu funcionamento. Sabe-se que o processo pode falhar com variações de temperatura de 1 °C, sendo já de evitar as variações superiores a 0,6 °C (L. Appels *et al*, 2008).

O **substrato** que alimenta o digestor deve conter hidratos de carbono, proteínas, gorduras e substâncias minerais. De acordo com a composição do substrato, os produtos intermédios da decomposição podem limitar a degradação. Por exemplo, a degradação de gorduras aumenta a concentração de ácidos gordos, limitando as reações seguintes; a decomposição de proteínas pode limitar a metanogénese uma vez que origina concentrações elevadas de amônia e de sulfureto de hidrogénio (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008).

Os **macronutrientes** como o ião amónio, carbono, fósforo e enxofre são importantes para o bom funcionamento do processo. O ião amónio é a fonte de azoto preferencial das bactérias metanogénicas; a deficiência em azoto pode levar a uma diminuição do processo hidrolítico e acetoclástico em 50 a 60%. O carbono e o fósforo estão presentes na composição elementar da biomassa das bactérias do grupo acetotróficas; uma deficiência na disponibilidade de fósforo pode diminuir a eficiência do processo entre 10 a 50%, uma deficiência de carbono vai afetar o crescimento da biomassa.

O enxofre é requerido pela maior parte das bactérias por ser um elemento presente nas coenzimas envolvidas nas reações metanogénicas. No entanto, em concentrações superiores a 100 mg/L na forma não ionizada (H₂S) pode ser tóxico e contribui para a precipitação de

alguns metais essenciais como ferro, níquel e cobalto, reduzindo a sua disponibilidade no meio.

As necessidades de adição de azoto, fósforo e enxofre podem ser estimadas pela composição e pela taxa de crescimento da população bacteriana.

Uma vez que a metanogénese é a etapa limitante do processo, é necessário satisfazer as necessidades nutricionais desta fase. A falta de nutrientes pode ser um fato condicionante do crescimento destes microrganismos, restringindo assim esta etapa do processo (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008; M.M.S Alves, 1998).

Os **micronutrientes** estão presentes na composição das bactérias metanogénicas, sendo por isso necessários ao seu crescimento (Tabela 6). Com base na sua composição média nas bactérias e na cinética de crescimento bacteriana é possível estimar as necessidades nutricionais para o processo (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008; M.M.S Alves, 1998).

Tabela 6 - Concentração média de micronutrientes em bactérias metanogénicas (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008)

| Elemento | µg/g (peso seco) |
|-----------------|-------------------------|
| C | 370000-440000 |
| H | 55000-65000 |
| N | 95000-128000 |
| P | 5000-28000 |
| S | 5600-12000 |
| Na | 3000-40000 |
| K | 1300-50000 |
| Ca | 1000-4500 |
| Mg | 900-530 |
| Fe | 700-2800 |
| Ni | 65-180 |
| Co | 10-120 |
| Zn | 50-630 |
| Mo | 10-70 |
| Cu | <10-160 |
| Mn | 5-25 |

A **pressão parcial de H₂** é importante para dois grupos de bactérias envolvidas no processo: as bactérias acetogénicas, que produzem H₂; e as metanogénicas, que o consomem. A concentração de H₂ tem de estar em equilíbrio, sendo suficientemente alta para que as bactérias metanogénicas disponham de H₂ para a produção de metano, mas, por outro lado, suficientemente baixa para que as bactérias acetogénicas não fiquem rodeadas de H₂ e consequentemente deixem de produzi-lo. A máxima pressão parcial de H₂ admissível depende das espécies de bactérias e do substrato (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008).

A degradação do ácido propiónico pelas bactérias metanogénicas pode funcionar como uma medida de produtividade da eficiência do reator, tendo em conta que a sua decomposição é

muitas vezes um fato limitante na fermentação anaeróbia (Deublein, Dieter & Steinhauser, 2008).

O **pH** afeta a taxa de crescimento dos microrganismos. As bactérias metanogénicas são muito sensíveis às variações de pH, desenvolvendo-se num pH ótimo de 6.5 a 7.2. Os organismos fermentativos não são tão restritivos quanto à gama de pH, tolerando valores entre 4.0 e 8.5. Quando o pH é muito baixo, os principais produtos formados são o ácido acético e o ácido butírico; quando se aproxima dos 8.0, são os ácidos acético e propílico. Uma vez que a eficiência global do processo depende essencialmente da degradação dos substratos pelas bactérias metanogénicas, recomenda-se a operação na gama 6.6 e 7.6 de modo a otimizar o processo (L. Appels et al, 2008).

Note-se que as variações no pH podem causar alterações no tipo de microrganismos presentes, afetando o metabolismo, nomeadamente a utilização das fontes de carbono e energia, as reações de síntese e a produção de metabolitos extracelulares. Como consequência dos fenómenos de adesão e floculação, a morfologia e a estrutura dos microrganismos também é afetada (N. Ribeiro, 1999).

Sabe-se ainda que o pH do meio influencia a toxicidade do ião amónio (NH_4^+), a produção de ácidos gordos voláteis e a produção de H_2S , dando origem a desequilíbrios ácido-base destes compostos. Para valores baixos de pH, ocorre a formação preferencial das formas não ionizadas destes compostos; estas moléculas vão penetrar nas células, originando um aumento da concentração intracelular de hidrogénio, um maior consumo de ATP e a consequente diminuição da sua disponibilidade para o crescimento e metabolismo (N. Ribeiro, 1999; M.M.S Alves, 1998).

Os **ácidos gordos voláteis** que são produzidos na fase da acidogénese da digestão anaeróbia têm tendência para reduzir o pH. Esta redução de pH é normalmente contrabalançada pela metanogénese, que torna o meio ligeiramente alcalino, na forma de dióxido de carbono, amónia e bicarbonato. O pH do sistema é controlado pela concentração de CO_2 na fase gasosa e do ião HCO_3^- , ou seja, pela alcalinidade na fase líquida. Se a concentração de CO_2 se mantiver constante na fase gasosa, a possível adição de produtos com HCO_3^- pode aumentar o

pH no digestor. A degradação de resíduos proteicos contribui para a subida da alcalinidade pela libertação dos grupos amino e formação de amónia (M. Gerardi, 2003).

A **alcalinidade** é a medida da capacidade tampão do sistema, o que permite determinar antecipadamente qual a tolerância em ácidos gordos voláteis para que o valor do pH se mantenha na gama pretendida, estando intimamente relacionada com a estabilidade do processo. A gama de valores aconselhada para a maioria dos casos para obtenção de um poder tampão adequado está situada entre os valores de 2500 e 5000 mg CaCO₃/L (N. Ribeiro, 1999; M.M.S Alves, 1998).

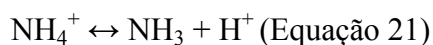
O **potencial redox** é um indicador da capacidade que as moléculas presentes nas lamas ou na água residual têm de libertar ou ganhar eletrões. A medição do potencial redox é um indicador do tipo de respiração que ocorre.

Normalmente, valores superiores a 50 mV indicam que existe respiração aeróbia; valores compreendidos entre +50 e -50 mV indicam um ambiente anóxico; e valores inferiores a -100 mV indicam a existência de condições de anaeróbiose, podendo ocorrer a fermentação de ácidos e de álcoois. Os microrganismos anaeróbios têm a sua eficiência máxima na degradação do substrato quando o potencial de redox se encontra entre os valores de -200 e -400 mV. A fermentação do metano pode começar com valores inferiores a -200 mV, no entanto a metanogénese e o crescimento de bactérias metanogénicas só ocorre quando se atingem valores de -300 mV, pois as bactérias metanogénicas não conseguem competir com os outros microrganismos num meio com o valor superior a -300 mV (M. Gerardi, 2003).

No processo da digestão anaeróbia é degradado o substrato e ocorre a formação de alguns compostos que, dependendo da sua concentração, podem **inibir o processo**. É o caso da amónia, dos nitratos e dos compostos sulfatados.

A **amónia** é produzida pela degradação bacteriológica das proteínas e da ureia. O ião amónio (NH₄⁺) e a amónia livre (NH₃) são as principais formas presentes em soluções aquosas, podendo encontrar-se em equilíbrio dependendo do pH. Quando o valor do pH é superior a 7.2, a equação tende para a formação de NH₃, forma não ionizada e que consegue penetrar na

membrana extracelular das bactérias (Equação 21), sendo por isso considerada o principal facto inibitório.



Quando a concentração de amónia é superior ao intervalo 1500 - 3000 mg/L e o pH superior a 7.4, é provável que exista inibição do processo. Dentro do grupo de microrganismos anaeróbios, os menos tolerantes são os metanogénicos (Chen, 2007).

Dependendo do tipo de substrato a degradar, a amónia pode estar presente no biogás até uma concentração de 450 ppm. Este é um facto crítico se este gás for usado para cogeração, uma vez que dá origem a emissões de NO_x, contribuindo para a poluição ambiental (Strik, D.P.B.T.B., 2005).

A desnitrificação do **nitrito** (NO₂⁻) ocorre na primeira fase da digestão. O ião nitrito provoca uma subida do potencial redox, podendo conduzir à inibição da metanogénese. Quando a desnitrificação não ocorreu devidamente, as lamas com elevados teores de matéria orgânica têm de ser fermentadas, quebrando a ligação do O₂ com o nitrito/nitrato (D. Deublein&, A. Steinhauser, 2008; G. Percheron, 1999).

Nas águas residuais industriais os compostos sob a forma de: **Sulfatos, Sulfitos Hidróxido de sulfato no biogás e sob a forma de HS⁻ e S⁻** podem causar distúrbios no processo (Equações 22 e 23).

A presença de sulfato pode inibir a formação de metano, uma vez que os microrganismos que degradam o sulfato são dominantes, pois não necessitam de tanta energia e nem de uma relação de simbiose para a degradação do sulfato como os metanogénicos (D. Deublein&, A. Steinhauser, 2008).



As bactérias sulfato redutoras crescem mais rápido que as metanogênicas competindo pelo mesmo substrato (acetato). Estas bactérias conseguem degradar na totalidade ou parcialmente compostos como ácidos gordos de cadeia longa, etanol, e outros álcoois, ácidos orgânicos e compostos aromáticos. Devido à grande diversidade de compostos degradados estas competem com diferentes grupos de bactérias presentes no processo da digestão anaeróbia (Chen, 2007).

A maioria das bactérias acidogênicas são facultativas, por isso a ausência de O_2 não afeta a acidificação, no entanto, as bactérias metanogênicas são anaeróbias obrigatórias, sendo estas afetadas por concentrações superiores a 0,1 – 1 mg/l de O_2 . A injeção de ar para o processo de dessulfurização não afeta a produção de metano, uma vez que as bactérias anaeróbias facultativas na presença de O_2 , vão consumi-lo e assim criam as condições de anaerobiose para as bactérias metanogênicas (D. Deublein & A. Steinhauser, 2008).

Consoante a espécie de bactérias metanogênicas a tolerância ao O_2 é diferente estando ainda dependentes das condições do meio. A bactéria *Methanosarcina barkeri* é muito sensível ao O_2 , no entanto quando se encontra em agregados de células cria um efeito protetor (D. Botheju & R. Bakke, 2011).

(Inicia em página ímpar)

Metodologia

O estudo da eficiência do processo de digestão anaeróbia pressupõe a recolha de informação relativa às fases sólida e gasosa produzidas na ETAR, nomeadamente no que se refere a parâmetros físicos, químicos e biológicos indicadores do funcionamento do processo.

Para a monitorização do processo é recomendada a análise dos seguintes parâmetros (D. Deublein & A. Steinhauser, 2008):

- Caudal de substrato;
- Percentagem de matéria seca;
- CBO₅ e CQO;
- Grau de decomposição do substrato;
- Temperatura;
- pH e potencial redox;
- Alcalinidade e concentração de azoto;
- Concentração de nutrientes;
- Índice volumétrico de lamas;
- Quantidade e qualidade do biogás produzido;
- Concentrações de metais pesados no resíduo.

No presente trabalho não se monitorizou a CBO₅ nem a CQO, tendo-se utilizado o valor da fração de sólidos voláteis para quantificar a matéria orgânica degradada. A concentração de metais pesados no resíduo e a concentração de azoto não foram determinados uma vez que a sua monitorização exige a análise em laboratório externo à SIMLIS.

3.1 Monitorização da fase sólida

A SIMLIS recorre aos métodos de referência definidos no Standard Methods (APHA *et al.*, 2005) para, determinação de sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV); e a métodos internos para quantificar as % MS, pH, alcalinidade, AGV e potencial redox, de acordo com a periodicidade definida nas Tabelas 7 e 8. O procedimento para avaliação do índice volumétrico de lamas foi adaptado dos autores D. Deublein & A. Steinhauser (2008).

O plano de monitorização apresentado foi definido de modo a permitir um controlo eficaz e, conseqüentemente, uma intervenção mais célere no processo; pretendeu-se ainda uma maior economia de mão-de-obra e de consumíveis na realização das determinações analíticas no laboratório.

Tabela 7 – Plano de amostragem da ETAR Norte

| Amostra | Periodicidade | Parâmetros a avaliar |
|--|----------------------|--|
| Lamas primárias | Bissemanal | ST, SV, SF, % MS ²⁾ |
| | Diário | % MS ³⁾ |
| Lamas em excesso | Bissemanal | ST, SV, SF, % MS ²⁾ |
| | Diário | % MS ³⁾ |
| Lamas espessadas | Bissemanal | ST, SV, SF, % MS ²⁾ |
| | Diário | % MS ³⁾ |
| Escorrências espessador 1 e 2 | Diário | % MS ³⁾ |
| Lamas digeridas | Bissemanal | ST, SV, SF, % MS ²⁾ ; Alcalinidade, pH, AGV, Nitratos, Amónia, IVL |
| | Diário | % MS ³⁾ |
| Lama digestor 2 e 3 | Diário | Temperatura |
| | Bissemanal | Redox, |
| Lamas desidratadas | Bissemanal | %MS ²⁾ |
| | Diário | % MS ³⁾ |
| Efluente suinícola¹⁾ | Diário | %MS ²⁾ , ST, SF e SV |

1) Período em que a ETAR recebe este tipo de efluente

2) Método analítico (SIMLIS, 2013)

3) Balança analítica de Infravermelhos

Tabela 8 – Plano de amostragem da ETAR de Olhalvas

| Amostra | Periodicidade | Parâmetros a avaliar |
|----------------------------------|---------------|---|
| Lamas primárias | Bissemanal | ST, SV, SF, % MS ¹⁾ |
| Lamas em excesso | Bissemanal | ST, SV, SF, % MS ¹⁾ |
| Lamas espessadas | Bissemanal | ST, SV, SF, % MS ¹⁾ |
| Escorrências espessador 1 e 2 | Bissemanal | % MS ²⁾ |
| Lamas digeridas | Bissemanal | ST, SV, SF, % MS ¹⁾ ; |
| | Semanal | Alcalinidade, pH, AGV, Nitratos, Amónia, CQO |
| | Diário | Temperatura |
| Lamas desidratadas | Bissemanal | %MS ²⁾ |

1) Método analítico (SIMLIS,2013)

2) Balança analítica de Infravermelhos

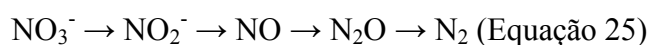
3.1.1 Medição do pH, Potencial Redox e Temperatura

A determinação do pH, Potencial Redox e Temperatura pressupõe a utilização de medidores portáteis adequados para o efeito.

A medição do pH representa a concentração do ião hidrogénio presente na amostra e permite verificar se a fase sólida apresenta valores compreendidos na gama recomendada para o bom funcionamento da digestão anaeróbia (P. Bishnoi, 2012).

A monitorização do potencial Redox permite determinar o valor de todas as reações complexas de oxidação redução num ambiente aquoso, através do balanço dos valores de redox. A quantificação deste parâmetro permite verificar se as condições de anaerobiose são as necessárias para o bom metabolismo das bactérias intervenientes. Valores mais negativos de potencial redox podem ser indicadores de reações de desnitrificação no reator. Esta situação verifica-se, por exemplo, na fermentação de lamas ricas em nitratos, durante a qual o oxigénio se separa do nitrito/nitrato, sendo utilizado para o crescimento de novas estruturas

celulares (Equação 25) (S. J. Lee, 2008; D. Deublein & A. Steinhauser, 2008; I. Neto, 2011; Eckenfelder, 1989).



O controlo diário da temperatura permite verificar se existem variações superiores a 0,6 °C; estas alterações são suficientes para afetar o processo de digestão uma vez que as bactérias que participam no processos são sensíveis a variações repentinas da temperatura (M. Gerardi, 2003).

3.2.2 Determinação dos ácidos gordos voláteis e alcalinidade

O controlo da alcalinidade e dos AGV é efetuado recorrendo-se a uma titulação com um ácido forte (H_2SO_4), para quantificação do valor da alcalinidade; seguida de uma titulação com uma base forte (NaOH), para a determinação dos AGVs (SIMLIS, 2013).

A determinação da Alcalinidade tem como objetivo avaliar a capacidade tampão das lamas, isto é, a capacidade que as lamas têm para neutralizar os ácidos. A determinação dos AGV produzidos durante a hidrólise permite quantificar os AGV acumulados no digestor. Um aumento de AGV vai provocar uma queda no pH e, conseqüentemente, afeta a metanogénese, diminuindo a produção de biogás. A monitorização da alcalinidade vai permitir a deteção de anomalias no processo da digestão, sendo de assinalar que para um processo estável, a concentração da alcalinidade deve estar compreendida entre 2000 – 5000 mg CaCO_3/L (SIMLIS, 2013; V. Lopes, 2012).

A presença de concentrações crescentes de AGV tem efeitos diferentes no metabolismo ao longo das fases da digestão. Para concentrações acima de 2 g/L, os AGV causam inibição na actividade das celulases; e para concentrações acima de 4 g/L existirá a inibição da degradação da glucose na hidrólise. O efeito inibitório dos AGV na produção do biogás é evidente em concentrações superiores a 6 g/L (Metcalf & Eddy, 2003, V. Lopes, 2012, Yuanyuan Wang, 2009).

Uma razão de AGV/alcalinidade com valores entre 0,1 e 2,5 indica que o processo da digestão está estável (F. Ertem, 2011).

3.2.3 Determinação de nutrientes NH_4^+ e NO_3^-

A quantificação de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ é importante, tendo em conta que a degradação do substrato está dependente dos nutrientes disponíveis. Note-se que, concentrações elevadas podem ser tóxicas para os microrganismos (Tabela 9).

Tabela 9 – Efeitos do ião amónia e da amónia livre no digestor (M. Gerardi, 2003)

| Concentração Ião amónia (NH_4^+)/Amónia livre (NH_3) | Efeito |
|--|--------------------------------------|
| 50–200 mg/l | Benéfico |
| 200–1000 mg/l | Sem efeitos |
| 1500–3000 mg/l | Efeito inibidor para $\text{pH} > 7$ |

Como as lamas que alimentam o digestor podem conter concentrações elevadas de nitratos, também se procede à quantificação do NO_3^- . O excesso de nitratos pode conduzir à redução da quantidade de metano formado no processo de digestão uma vez que as bactérias desnitrificantes utilizam o carbono como fonte de energia, reduzindo a quantidade disponível para a metanogénese. Por outro lado, se a desnitrificação não garantir a transformação de todo o NO_3^- , este vai estar presente no biogás formado, diminuindo assim a sua qualidade (D. Deublein & A. Steinhauser, 2008; G. Percheron *et al.*, 1998).

3.2.4 Determinação da % matéria seca, SV, ST e SF

A monitorização diária da % MS nas lamas primárias, em excesso, espessadas e escorrência dos espessadores serve para melhorar o processo de espessamento, tendo em conta que permitirá ajustar os caudais de lamas que entram no espessador e o caudal de lamas espessadas.

A Figura 41 representa o balanço das entradas e das saídas dos espessadores, o que vai servir de base para o cálculo da sua eficiência.

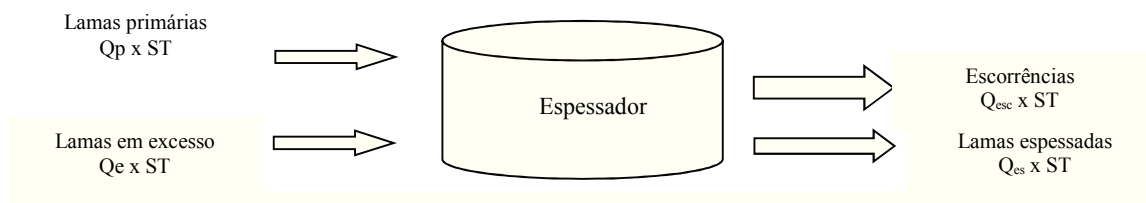


Figura 40 – Esquema representativo do balanço ao

ST – Sólidos totais (Kg/m³) Q_p – Caudal de lamas primárias (m³) Q_e – Caudal de lamas em excesso (m³) Q_{es} – Caudal de lamas espessadas (m³) Q_{esc} – Caudal das escorrências (m³)

O cálculo da eficiência do espessamento baseia-se no pressuposto de que o que entra no espessador é igual ao que sai (Equação 25):

$$Q_p \times ST + Q_e \times ST = Q_{es} \times ST + Q_{esc} \quad (\text{Equação 25})$$

Assim, a eficiência do processo do espessamento (η) é calculada pela Equação 26:

$$\eta (\%) = \frac{Q_p \times ST + Q_e \times ST}{Q_{es} \times ST} \times 100 \quad (\text{Equação 26})$$

O controlo dos SV das lamas espessadas, efluente suinícola e das lamas digeridas permite efetuar o balanço mássico à digestão anaeróbia de modo a calcular a sua eficiência e estimar o volume de biogás produzido.

A Figura 42 representa diagrama de fluxo dos digestores, para o caso da ETAR Norte. No caso específico da ETAR de Olhalvas só entram no digestor as lamas espessadas.

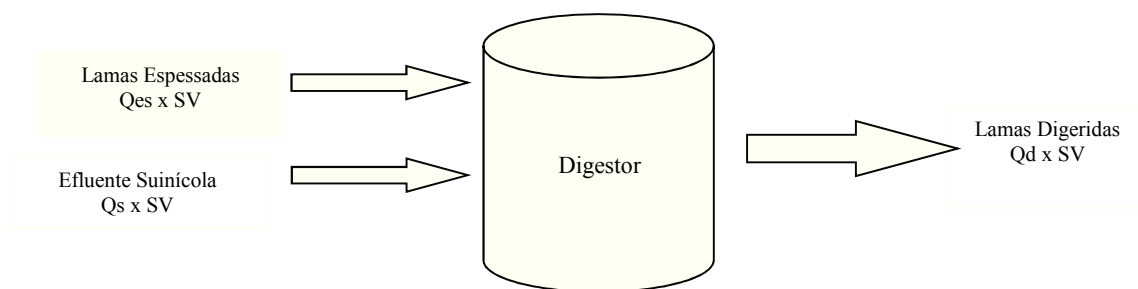


Figura 41 – Esquema representativo do balanço ao digestor (caso específico da ETAR Norte)

SV - Sólidos voláteis (Kg/m³) Q_{es} – Caudal de lamas espessadas (m³) Q_s - Caudal de efluente suinícola (m³) Q_d - Caudal de lamas digeridas (m³)

A eficiência do processo da digestão é calculada com base no seguinte pressuposto (Equação 27):

$$\text{Consumo} = \text{Entrada} - \text{Saída} \quad (\text{Equação 27})$$

No caso da ETAR Norte e da ETAR de Olhalvas a Equação 27 toma a forma das Equações 28 e 29, respetivamente:

$$SV \text{ reduzidos} = Q_{es} \times SV + Q_s \times SV - Q_d \times SV \quad (\text{Equação 28})$$

$$SV \text{ reduzidos} = Q_{es} \times SV - Q_d \times SV \quad (\text{Equação 29})$$

Para avaliar a eficiência do processo utiliza-se a Equação 30. Prevêm-se eficiências de 50% e de 45% na redução dos SV nas ETAR Norte e de Olhalvas, respetivamente.

$$\% \eta = \frac{SV \text{ reduzidos}}{SV \text{ entrada}} \times 100 \quad (\text{Equação 30})$$

O volume de biogás esperado é calculado com base nos SV reduzidos na digestão, através da Equação 31 (Metcalf & Eddy, 2003).

$$\text{Biogás produzido estimado} = \text{SV Reduzidos} \times 0,9 \text{ (Equação 31)}$$

3.2.5 Índice volumétrico das lamas

O IVL indica o tipo de microrganismos que dominam o processo de degradação. Para valores superiores ao intervalo de 40-150 ml/g assume-se a presença de *bulking*, causado por uma fração de microrganismos filamentosos. Caso ocorra esta situação é necessário tomar medidas para corrigir o problema (D. Deublein & A. Steinhäuser, 2008). Este índice foi calculado com base na Equação 32:

$$I_{sv} = \frac{V}{MS} \text{ (Equação 32)}$$

Onde:

I_{sv} - índice volumétrico da lama (mL/g)

V – volume da lama (ml)

MS – matéria seca (g)

3.2 Monitorização da fase gasosa

A fase gasosa é monitorizada através um medidor portátil de gases, da marca Geotech, que quantifica a presença de CH₄, CO₂, O₂ e H₂S nos pontos identificados na Figura 42.

A monitorização das concentrações de CH₄ e H₂S permite verificar a qualidade do biogás utilizado na cogeração, promovendo a otimização do processo e a preservação do equipamento. Não são recomendadas concentrações de H₂S superiores a 200 ppm uma vez que promovem a corrosão dos componentes do grupo. Quando se verifica esta situação, procede-se à regeneração/substituição do enchimento dos filtros de carvão ativado, responsáveis pela remoção deste gás da corrente gasosa. Para o bom funcionamento dos grupos de cogeração a percentagem de metano recomendada deve ser superior a 60%, assumindo uma percentagem de oxigénio inferior a 1%.

A monitorização da % de O₂ na zona de compressão permite regular a entrada de ar nos digestores, por forma a garantir a presença de percentagens compreendidas entre 0,8% e 2%, criando condições favoráveis ao crescimento de bactérias do género *Thiobacilli*, que oxidam o enxofre e conduzem à dessulfurização biológica (V. Lopes, 2012).

A quantificação do biogás produzido, possível através da consulta dos registos efetuados pelos operadores no *software* Navia (Secção 3.3), permite a avaliação da eficiência do processo de digestão anaeróbia.

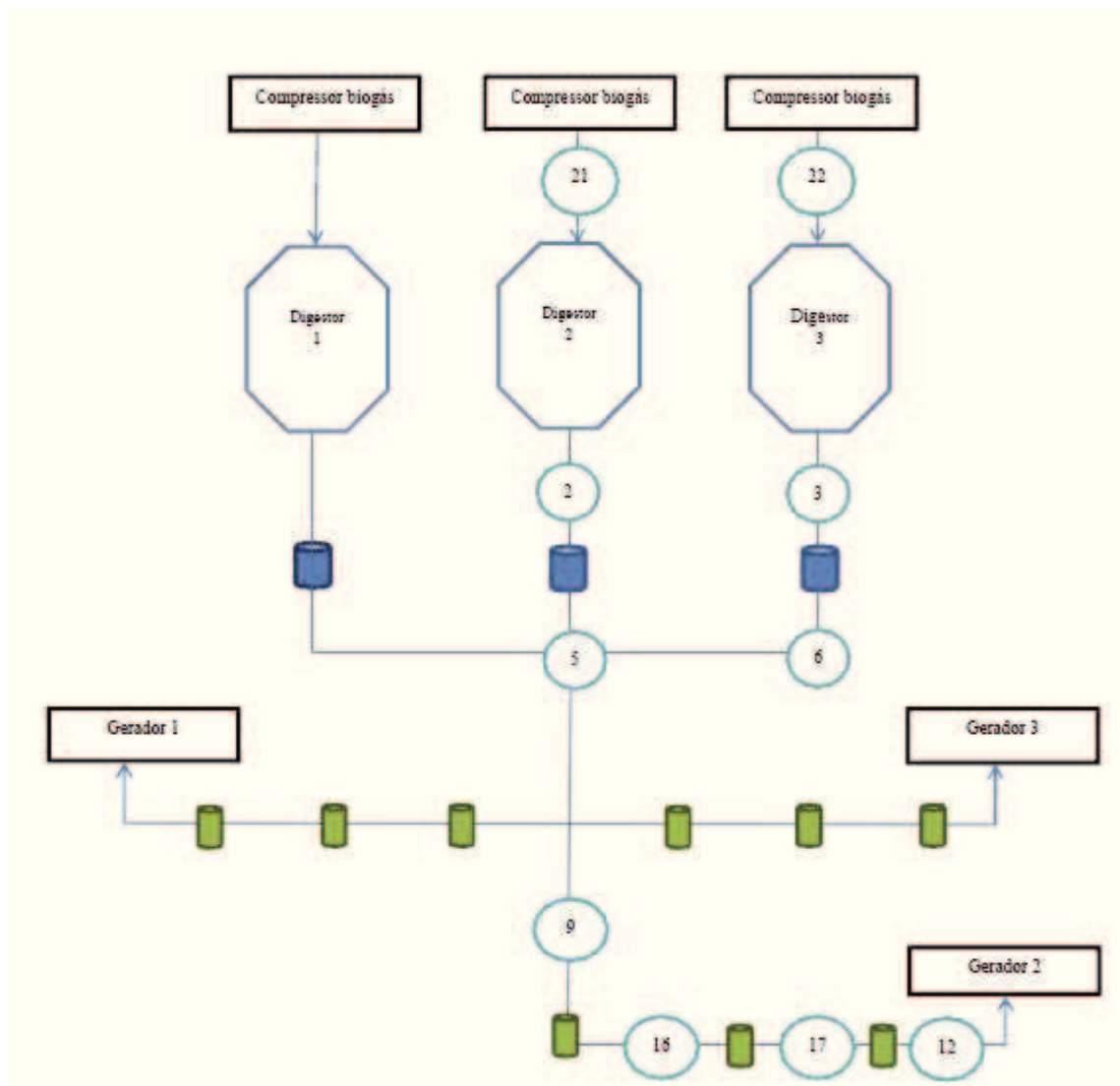


Figura 42 – Esquema de monitorização do Biogás (SIMLIS, 2012)

Ponto 2 – Saída do Digestor 2; Ponto 3 – Saída do Digestor 3; Ponto 5 – Saída dos Filtros do Digestor 2; Ponto 6 – Saída do Filtro do Digestor 3; Ponto 9 – Entrada do Pote do Gerador 2; Ponto 16 – Saída do Pote do Gerador 2; Ponto 17 - Saída do Pote do Gerador 2; Ponto 12 – Entrada do Gerador; Ponto 21 – Zona de compressão do Digestor 2; Ponto 22 – Zona de compressão do Digestor 3

3.3 Monitorização de caudais

A SIMLIS dispõe de dois programas que permitem efetuar o controlo diário dos caudais e de alguns parâmetros, nomeadamente o Navia e a Telegestão.

A Telegestão permite a monitorização, em tempo real, de todo o processo de tratamento tendo como objetivos: facilitar o processo de exploração, visualizar alarmes, criar opções de correção e disponibilizar um histórico de informações para a gestão.

Esta ferramenta disponibiliza diariamente um relatório, no qual se pode encontrar informação diversa, sendo que, no âmbito deste trabalho, os caudais monitorizados são: caudal de efluentes suinícolas descarregados via autotanque, caudal de lamas primárias, caudal de lamas em excesso, caudal de lamas espessadas e caudal de lamas desidratadas.

O *software* Navia é um programa gerido pelas chefias de topo, o qual permite aos operadores consultar as tarefas a efetuar diariamente. Esta ferramenta permite inserir os dados recolhidos nas rondas dos turnos, permitindo posteriormente a consulta de diversas informações, tais como: os caudais de efluentes, lamas e de biogás produzido diariamente; nas ETAR do grupo.

Outra funcionalidade importante deste programa é a criação de notificações para diversas situações, como por exemplo, a modificação de tempos de abertura e fecho de válvulas ou consumos de polímero, permitindo assim uma melhor gestão do seu *stock*.

(Inicia em página ímpar)

Discussão de Resultados

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos na monitorização da fase sólida das ETAR Norte e de Olhalvas no período entre novembro de 2012 e julho de 2013. Os parâmetros analisados são avaliados e comparados no sentido de verificar a sua influência na eficiência dos processos de tratamento, nomeadamente das etapas de espessamento e digestão.

4.1 ETAR Norte

A Tabela 10 apresenta os valores médios mensais da percentagem de matéria seca (%MS) das lamas primárias, secundárias e espessadas, obtidos no período de estudo, assim como a eficiência do processo do espessamento.

Tabela 10 – Valores médios mensais da % de Matéria seca das Lamas primárias, secundárias e espessadas e eficiência do espessamento

| Data | %MS Lamas primárias | %MS Lamas secundárias | %MS Lamas espessadas | Eficiência do espessamento % |
|------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| novembro | 0,3 | 0,6 | 1,7 | 32,7 |
| dezembro | 0,3 | 0,7 | 1,6 | 25,7 |
| janeiro | 0,4 | 0,8 | 1,5 | 21,2 |
| fevereiro | 0,3 | 0,8 | 1,4 | 33,8 |
| março | 0,2 | 1,0 | 1,4 | 35,2 |
| abril | 0,4 | 1,1 | 1,6 | 38,2 |
| maio | 0,5 | 1,0 | 1,6 | 49,9 |
| junho | 0,5 | 0,5 | 1,4 | 68,9 |
| julho | 0,5 | 0,5 | 1,6 | 60,4 |

Como se pode verificar, a % de MS das lamas espessadas (valor médio \approx 1,5%) não atinge as concentrações definidas na memória descritiva da ETAR (4,5%). A concentração média de

lamas em excesso encontra-se dentro dos valores espectáveis ($8,2 \text{ kg/m}^3$) mas a das lamas primárias é de $5,8 \text{ kg/m}^3$, sendo inferior ao valor recomendado (10 a 15 kg/m^3), o que pode justificar os valores de matéria seca obtidos.

Assim, a eficiência obtida na etapa de espessamento ao longo do período de estudo é significativamente menor do que a esperada (40,7% versus 95%), tendo-se verificado que atingiu os valores mais baixos (28,3%) entre novembro de 2012 e fevereiro de 2013. A maior perda de eficiência neste período, pode estar associada à proporção média das lamas que alimentam o espessador (36% lamas primárias / 64% lamas biológicas), bastante diferente da prevista em projeto (45% / 55%). Sendo mais difíceis de espessar do que as lamas primárias (Secção 2), a maior percentagem de lamas biológicas verificada na mistura pode justificar a menor eficiência do processo. A perda de eficiência é causada pela interrupção da alimentação de lamas primárias aos espessadores, devido às dificuldades estruturais existentes na etapa de decantação primária, nos meses de Inverno os caudais afluentes são mais elevados aumentando a tendência para a ocorrência de entupimentos na purga das lamas primárias. Na verdade, no período de março a julho de 2013, a proporção média entre as lamas primárias e secundárias é mais próxima do estabelecido (43% / 57% vs 45% / 55%), verificando-se uma melhoria na eficiência (48,1%). Nos meses de maio a julho, a melhor sedimentabilidade das lamas, esperada nos meses menos frios, também poderá ter contribuído para uma eficiência média superior (60 %) (G. Ghanizadeh, R. Sarrafpour, 2001).

Na tentativa de melhorar a etapa de espessamento, em particular nos meses mais frios, durante os quais o funcionamento dos espessadores é pior, as lamas a espessar foram misturadas com dois adjuvantes de coagulação-floculação, nomeadamente, cloreto férrico e um polímero. A experiência decorreu durante o mês de fevereiro, verificando-se que apesar de se observar um aumento na eficiência mensal do processo (33,8%), esta não se traduz numa melhoria significativa (note-se que nos meses seguintes a eficiência média mensal aumentou até aos 60,4%, sem adição de adjuvante).

A Figura 43 apresenta a variação da eficiência do processo de digestão anaeróbia e da %MS das lamas espessadas no período de estudo, não sendo possível estabelecer uma relação clara entre os dois parâmetros.

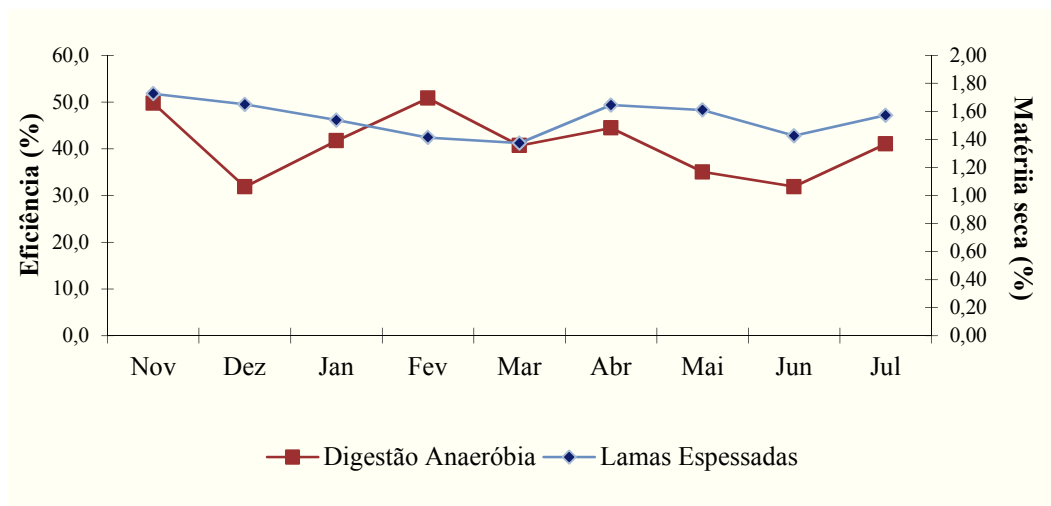


Figura 43 – Relação entre a % de matéria seca nas lamas espessadas e a eficiência da digestão

Assim, o valor médio de eficiência (40,7%), inferior ao indicado na memória descritiva da ETAR Norte (50%), deve-se provavelmente à entrada de outras lamas no digestor, nomeadamente a alimentação de efluente suínico, que poderá afetar o processo de forma mais significativa (Figura 44). De facto, a instabilidade do caudal de entrada de efluentes suínicos origina variações significativas nas cargas afluentes. Em alguns casos, como por exemplo no dia 14 de fevereiro, a carga de efluente suínico alimentada é superior à definida no dimensionamento (9699,9 Kg de SV/dia vs 3920 Kg de SV/dia). Em consequência, as cargas totais de entrada nos digestores apresentam oscilações significativas, desde 3123 a 12563 Kg de SV/dia, o que pode originar choques orgânicos e influenciar negativamente a eficiência do processo. Na verdade, os choques orgânicos traduzem-se num aumento da relação carga orgânica/atividade microbológica, fazendo com que as bactérias metanogénicas não tenham capacidade para metabolizar todo o substrato, e gerando um consequente aumento de H₂. A eficiência da fase da acidogénese fica condicionada pelo aumento de H₂, afetando assim todo o processo da digestão.

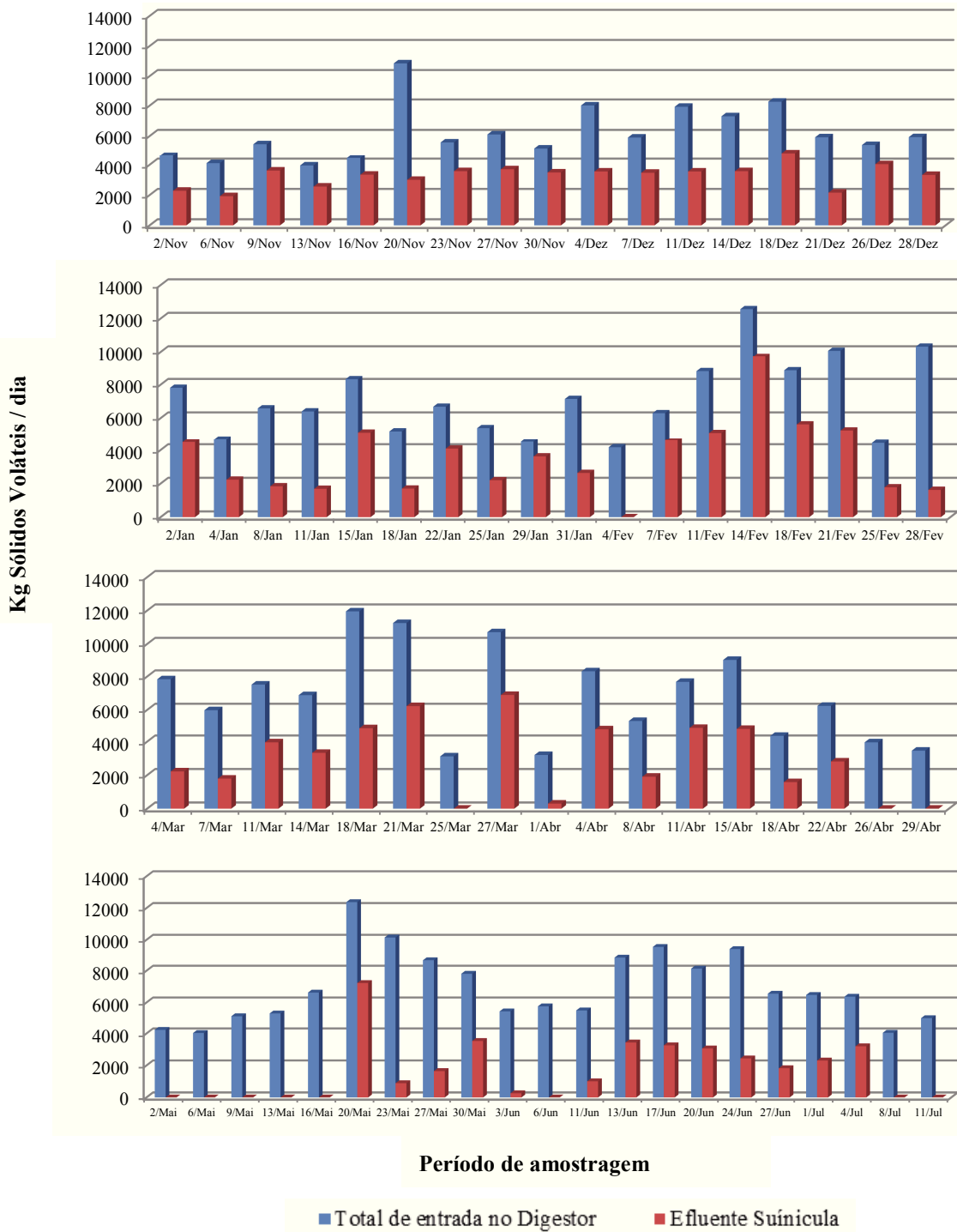


Figura 44 – Caudais mássicos alimentados aos digestores anaeróbios

O processo também pode sofrer a influência de outros parâmetros, tais como tempo de residência, temperatura, concentração de NH_4^+ e NO_3^- , pH, potencial redox, índice volumétrico das lamas, alcalinidade e concentração de ácidos gordos voláteis (Figuras 45 e 46; Tabela 11, 12 e 14).

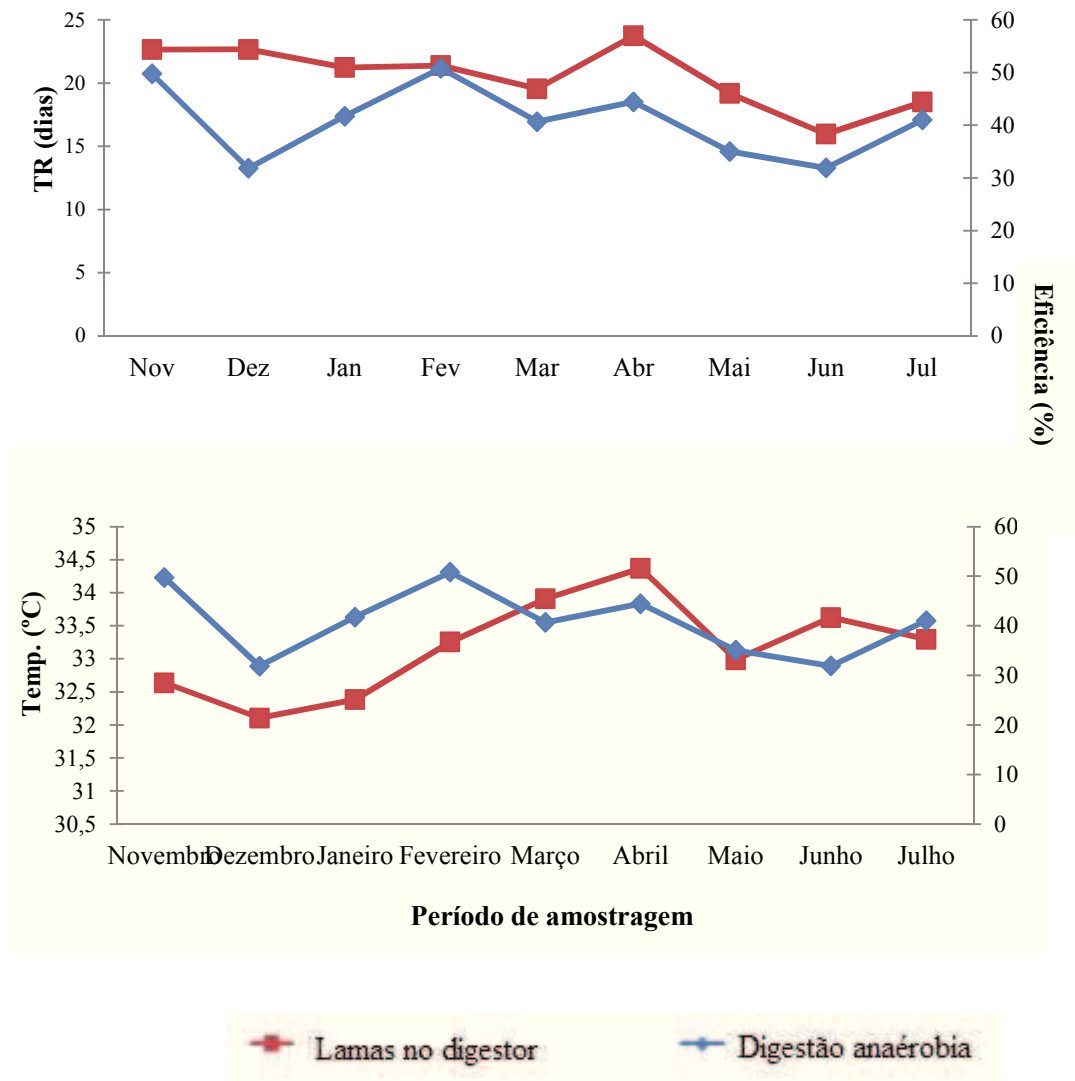


Figura 45 – Relação entre o tempo de residência, a temperatura e a eficiência do processo da digestão

Tal como descrito por L. Appel *et al.* (2011), verifica-se que o aumento do tempo de residência se traduz no aumento de degradação de sólidos (Figura 45). Como exceção, reporta-se o mês de dezembro, onde se observa o valor médio de eficiência mais baixo, apesar do tempo de residência associado estar acima da média registada no período avaliado (20 dias). Note-se que entre novembro e julho, o tempo de residência recomendado em projeto (≈ 18 dias) foi quase sempre cumprido.

Do mesmo modo, o aumento de temperatura parece conduzir a um processo de digestão mais eficiente, provavelmente pelo aumento da velocidade das reações de degradação (Figura 45). Esta situação só não se verificou no mês de junho, durante o qual se identificou um tempo de residência médio inferior ao previsto em projeto (15 dias *vs* 18 dias), o que evidencia que este parâmetro pode ter uma influência maior que a temperatura na eficiência da digestão. Durante o período em estudo, os valores médios mensais de temperatura foram inferiores ao recomendado (≈ 33 °C *vs* 35 °C).

Atendendo ao descrito, a perda de eficiência registada no mês de dezembro (32%) não se deve provavelmente ao efeito da temperatura (32 °C) ou do tempo de residência (22 dias). De acordo com os dados apresentados na Tabela 11, a concentração de amónia elevada (1752 mg de NH_4^+ /mL *vs* um valor recomendado de 1500 mg de NH_4^+ /mL) e o valor médio de pH (7,4) acima do valor recomendado (7,0) (Secção 3.2.3), podem ter causado a inibição do processo.

No que respeita à monitorização do NO_3^- , e não estando estabelecido um intervalo recomendado, o parâmetro é monitorizado apenas para verificar a existência de alterações bruscas. Os resultados obtidos indicam uma concentração máxima no mês de dezembro (284 mg NO_3^- /L) e uma concentração mínima no mês de janeiro (10 mg NO_3^- /L). De acordo com a bibliografia, a presença de NO_3^- afeta a qualidade do biogás pois origina um aumento do potencial redox, podendo afetar a metanogénese. Apesar da concentração elevada de NO_3^- verificada no mês de dezembro, a % de CH_4 não apresentou variações significativas relativamente a outros em que a concentração foi mais baixa, nomeadamente a novembro e janeiro (Figura 49) (D. Deublein & A. Steinhauser, 2008; G. Percheron, 1999). Os valores de pH registados no período em estudo encontram-se dentro dos limites recomendados para o bom funcionamento da metanogénese (6.6 e 7.6), sendo 7.5 o valor mais elevado e 7.0, o valor mais baixo) (L. Appels *et al.*, 2008).

Tabela 11 – Relação entre as concentrações de $\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$ e o pH

| Data | NO_3^- (mg NO_3/L) | NH_4^+ (mg NH_4^+/L) | pH |
|------------------|--|--|-----------|
| novembro | 13 | 1011 | 7,4 |
| dezembro | 284 | 1752 | 7,4 |
| janeiro | 10 | 1132 | 7,4 |
| fevereiro | 12 | 1402 | 7,5 |
| março | 35 | 1409 | 7,5 |
| abril | 29 | 1222 | 7,4 |
| maio | 24 | 939 | 7,1 |
| junho | 72 | 2067 | 7,0 |
| julho | 93 | 1113 | 7,2 |

A monitorização do potencial de oxidação/redução indica que os valores médios registados no período de amostragem (-367,8 mV) se encontram dentro do valor recomendado para um bom funcionamento da metanogénese (inferior a -300 mV), pelo que a variação da eficiência do processo não poderá ser justificada por este parâmetro (Tabela 12).

Tabela 12 – Valores medidos de potencial Redox

| Data | Digestor 2 (mV) | Digestor 3 (mV) | Data | Digestor 2 (mV) | Digestor 3 (mV) |
|------------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|-----------------|
| 14-12-2012 | -347,3 | -353,8 | 22-03-2013 | -417,6 | -398,7 |
| 17-12-2012 | -280,5 | -143,6 | 25-03-2013 | -398,2 | -395,9 |
| 18-12-2012 | -341,4 | -378,1 | 27-03-2013 | -407,9 | -397,8 |
| 19-12-2012 | -367,2 | -386,2 | 01-04-2013 | -379,2 | -386,1 |
| 20-12-2012 | -395,2 | -370,2 | 03-04-2013 | -370,5 | -399,4 |
| 21-12-2012 | -325,4 | -382,2 | 04-04-2013 | -388,5 | -387,8 |
| 26-12-2012 | -340,1 | -387,7 | 08-04-2013 | -391,6 | -385,8 |
| 27-12-2012 | -365,2 | -319,2 | 10-04-2013 | -394,9 | -387,7 |
| 03-01-2013 | -274,9 | -365,1 | 11-04-2013 | -386,7 | -380,5 |
| 01-03-2013 | -347,8 | -386,5 | 15-04-2013 | -402,9 | -387,8 |
| 04-03-2013 | -396,5 | -392,6 | 17-04-2013 | -400,2 | -390,6 |
| 05-03-2013 | -384,7 | -387,6 | 18-04-2013 | -389,5 | -387,9 |
| 06-03-2013 | -386,7 | -394 | 22-04-2013 | -351,6 | -367,1 |
| 07-03-2013 | -355,5 | -378,1 | 24-04-2013 | -370,6 | -361,4 |
| 11-03-2013 | -394,4 | -395,9 | 26-04-2013 | -377,7 | -368,3 |
| 12-03-2013 | -369,8 | -384,6 | 29-04-2013 | -375,2 | -376,1 |
| 13-03-2013 | -386,7 | -394,1 | 02-05-2013 | -369,9 | -378,7 |
| 14-03-2013 | -416 | -388,3 | 06-05-2013 | -382,5 | -369,3 |
| 15-03-2013 | -374,7 | -389,5 | 08-05-2013 | -397,6 | -375 |
| 18-03-2013 | -391,4 | -391,4 | 09-05-2013 | -378,9 | -420 |
| 20-03-2013 | -391,1 | -398,6 | 13-05-2013 | -357,9 | -352,1 |
| 21-03-2013 | -484,7 | -400,3 | | | |

Nota: A medição do potencial redox não se verificou durante todo o período de estudo (novembro de 2012 e julho de 2013), devido a avarias no aparelho de medição.

A avaliação do índice volumétrico das lamas mostra que, com exceção do dia 15 de janeiro, o IVL se encontra dentro dos limites recomendados na bibliografia (40-150 mL/g) (Tabela 13). A não conformidade do IVL neste dia não apresenta relação com nenhum dos parâmetros monitorizados uma vez que não se identificou nenhuma variação significativa, nomeadamente, na alcalinidade, nos AGV, no pH ou na concentração de NH_4^+ e NO_3^- (Tabelas 12 e 14), no entanto na recolha da amostra a analisar verificou-se a presença de espuma. Esta situação tem sido reportada por alguns autores, que referem que os valores de IVL acima do recomendado podem indicar a presença de bactérias filamentosas no digestor, o que pode provocar fenómenos de *bulking* e formação de espumas, dificultando a libertação do gás formado. Os valores abaixo dos 40 mL/g não são mencionados na bibliografia (D. Doublein & A. Steinhäuser, 2008).

Tabela 13 - Índice volumétrico das lamas

| Data | Digestor 2 | Digestor 3 | Digeridas | Data | Digestor 2 | Digestor 3 | Digeridas |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | IVL (mL/g) | IVL (mL/g) | IVL (mL/g) | | IVL (mL/g) | IVL (mL/g) | IVL (mL/g) |
| 21-12-2012 | 46 | 49 | 63 | 01-04-2013 | 46 | 38 | 86 |
| 26-12-2012 | 43 | 86 | 69 | 04-04-2013 | 67 | 81 | 53 |
| 28-12-2012 | 56 | 58 | 48 | 08-04-2013 | 51 | 83 | 94 |
| 02-01-2013 | 59 | 88 | 55 | 11-04-2013 | 74 | 90 | 81 |
| 04-01-2013 | 35 | 135 | 85 | 15-04-2013 | 59 | 74 | 105 |
| 08-01-2013 | 54 | 47 | 227 | 18-04-2013 | 42 | 72 | 91 |
| 11-01-2013 | 96 | 66 | 65 | 22-04-2013 | 81 | 49 | 79 |
| 15-01-2013 | 156 | 87 | 68 | 26-04-2013 | 65 | 70 | 122 |
| 18-01-2013 | 73 | 74 | 71 | 29-04-2013 | 73 | 74 | 85 |
| 22-01-2013 | 80 | 75 | 102 | 02-05-2013 | 66 | 68 | 57 |
| 25-01-2013 | 73 | 69 | 79 | 06-05-2013 | 55 | 56 | 82 |
| 29-01-2013 | 40 | 63 | 75 | 09-05-2013 | 65 | 69 | 88 |
| 31-01-2013 | 64 | 67 | 72 | 13-05-2013 | 79 | 88 | 83 |
| 04-02-2013 | 53 | 66 | 84 | 16-05-2013 | 84 | 76 | 77 |
| 07-02-2013 | 65 | 52 | 64 | 20-06-2013 | 85 | 74 | 71 |
| 11-02-2013 | 63 | 65 | 78 | 23-05-2013 | 71 | 69 | 74 |
| 14-02-2013 | 67 | 68 | 74 | 27-05-2013 | 65 | 74 | 91 |
| 18-02-2013 | 65 | 69 | 87 | 30-05-2013 | 83 | 82 | 64 |
| 21-02-2013 | 72 | 73 | 75 | 03-06-2013 | 84 | 76 | 68 |
| 25-02-2013 | 71 | 68 | 114 | 06-06-2013 | 56 | 70 | 67 |
| 28-02-2013 | 65 | 71 | 71 | 11-06-2013 | 80 | 84 | 92 |
| 04-03-2013 | 50 | 57 | 98 | 13-06-2013 | 66 | 62 | 70 |
| 07-03-2013 | 68 | 70 | 79 | 17-06-2013 | 79 | 83 | 91 |
| 11-03-2013 | 65 | 57 | 82 | 20-06-2013 | 77 | 93 | 52 |
| 14-03-2013 | 56 | 67 | 68 | 24-06-2013 | 69 | 68 | 111 |
| 18-03-2013 | 46 | 74 | 76 | 27-06-2013 | 79 | 83 | 88 |
| 21-03-2013 | 63 | 44 | 60 | 01-07-2013 | 96 | 82 | 90 |
| 25-03-2013 | 83 | 52 | 100 | 08-07-2013 | 88 | 77 | 100 |
| 27-03-2013 | 63 | 76 | 99 | 11-07-2013 | 88 | 93 | 99 |

De acordo com os valores apresentados na Tabela 13, as concentrações médias de alcalinidade no Digestor 2 e 3 foram de 3521 mg CaCO₃/L e 3551 mg CaCO₃/L, respectivamente, verificando-se que os valores estão compreendidos no intervalo ideal (2500 – 5000 CaCO₃/L). A alcalinidade representa o efeito tampão nos digestores, o que permite evitar a acidificação do processo de digestão anaeróbia quando se formam os ácidos gordos voláteis. As concentrações de AGV obtidas no período em estudo foram, em média, 301 mg CaCO₃/L no Digestor 2 e 312 mg CaCO₃/L no Digestor 3. A Razão AGV/Alcalinidade, apresentada na Figura 46, serve para aferir sobre o funcionamento do digestor.

Tabela 14 - Valores relativos às médias mensais da alcalinidade e AGV das lamas digeridas

| Data | Digestor 2 | | Digestor 3 | |
|------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|
| | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | AGV (mg CaCO ₃ /L) | Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L) | AGV (mg CaCO ₃ /L) |
| novembro | 3944 | 260 | 4095 | 264 |
| dezembro | 3927 | 292 | 3735 | 390 |
| janeiro | 3834 | 345 | 3696 | 344 |
| fevereiro | 3989 | 347 | 4140 | 382 |
| março | 3710 | 275 | 3709 | 296 |
| abril | 3735 | 337 | 3538 | 313 |
| maio | 3216 | 263 | 3168 | 273 |
| junho | 2638 | 329 | 2662 | 348 |
| julho | 2700 | 288 | 2711 | 308 |

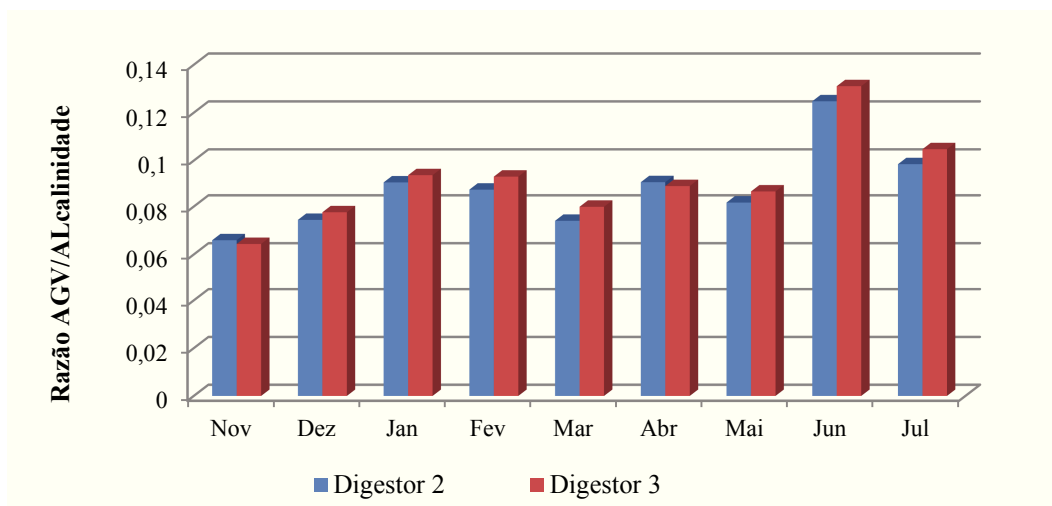


Figura 46 – Razão AGV/Alcalinidade

Os valores da razão AGV/Alcalinidade no período de estudo foram inferiores a 0,2, o que indica o bom funcionamento do processo e revela que não existe acumulação dos AGV formados na fase acidogénica; a acumulação destes ácidos, não sendo compensada pela alcalinidade do meio, causa a redução do pH e prejudica a fase da metanogénese.

A monitorização da qualidade (% de CH₄ e concentração de H₂S) e quantidade de biogás formado na digestão anaeróbia é particularmente importante pois têm repercussões económicas significativas para a empresa. A qualidade/quantidade de biogás formado depende de parâmetros como a temperatura, tempo de retenção, pH e caudal de efluente suínico, como se pode verificar através dos resultados apresentados nas Figuras 47 a 50 e na Tabela 15.

A Figura 47 apresenta a relação entre os valores teóricos, calculado e produzido de biogás. Para a análise deve entender-se como valor teórico, o volume de biogás que deveria ser produzido tendo em conta a redução prevista para os sólidos voláteis alimentados (eficiência prevista para a digestão anaeróbia de 50%); como valor calculado, o volume de biogás que se obteve através do cálculo dos SV efetivamente reduzidos no processo de digestão; e como valor produzido, o volume de biogás gerado no processo, obtido através do registo dos caudalímetros.

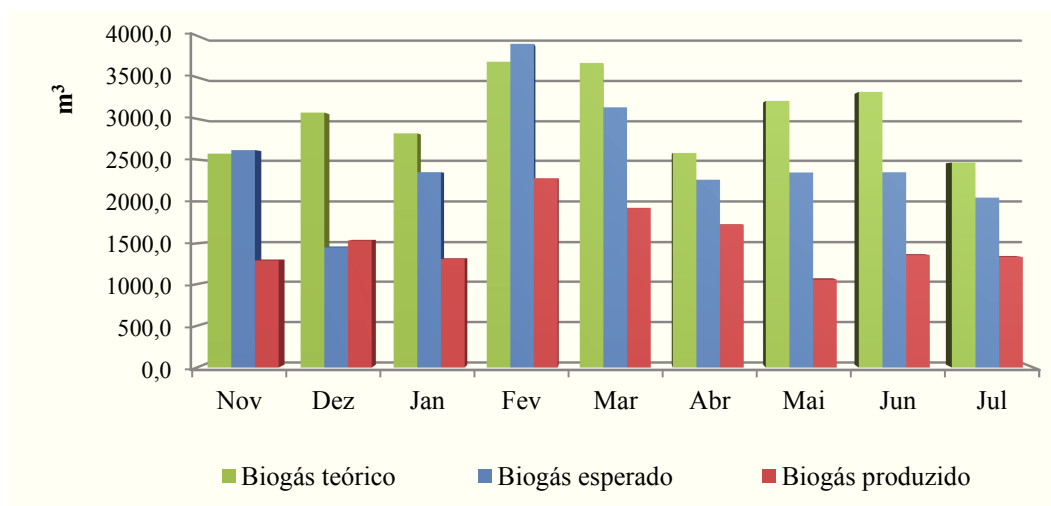


Figura 47 - Relação entre os valores teórico, calculado e produzido do biogás

Como se pode verificar, entre os meses de novembro e julho, o volume médio mensal de biogás produzido variou entre 1054 m³ (maio) e 2277 m³ (fevereiro), encontrando-se abaixo do valor calculado através dos SV efetivamente reduzidos no processo. O fato de as lamas apresentarem espuma, devido a uma deficiente agitação das mesmas dentro dos digestores causada por problemas na compressão do biogás, pode justificar a dificuldade da libertação do gás da fase líquida, não sendo contabilizado nos caudalímetros.

Além disso, a flutuação das cargas alimentadas aos digestores (Figura 44) não é benéfica para o equilíbrio microbiológico presente. As bactérias metanogénicas (responsáveis pela formação do metano no biogás) são as mais sensíveis a alterações bruscas do meio, o que pode justificar a baixa eficiência na produção de biogás (Figura 47).

A Figura 48 apresenta a relação entre a carga mássica de efluente suínico alimentada ao digestor e o volume de biogás produzido. Com o aumento/diminuição de entrada de efluentes suínicos nos digestores, verifica-se o aumento/diminuição do volume de biogás produzido. Efetivamente esta relação é particularmente evidente nos meses de fevereiro e maio, onde a diferença entre o valor médio de biogás produzida é muito significativa. A variação de carga mássica alimentada ao digestor mostra que no mês de fevereiro entrou uma carga orgânica média de 4813 Kg SV/dia de efluente suínico e no mês de maio não houve entrada deste tipo de efluentes na ETAR. A interrupção de alimentação também afetou a qualidade do biogás gerado, verificando-se que a % CH₄ neste mês foi mais baixa (Figura 50).

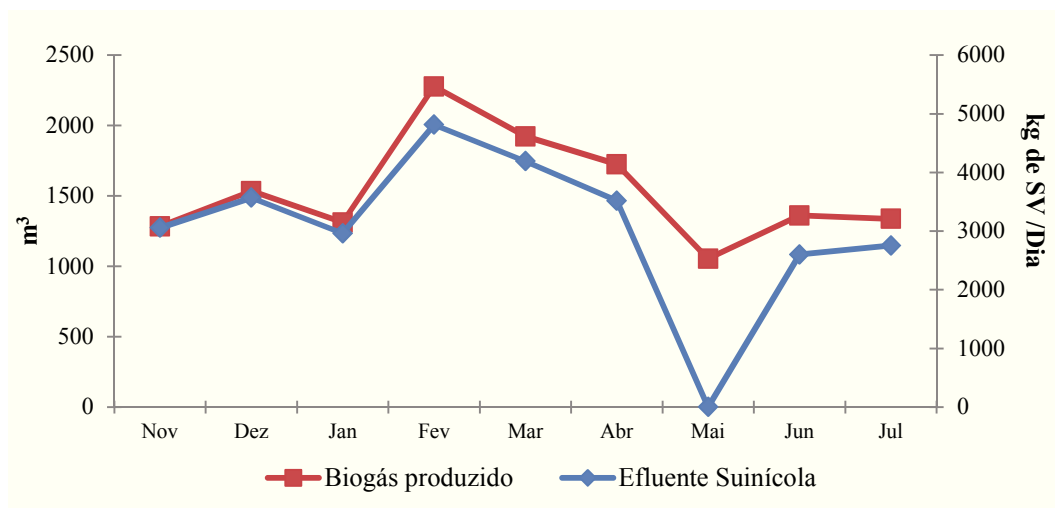


Figura 48 – Relação entre o biogás produzido e a alimentação de efluente suinícola

A percentagem de metano no biogás pode ainda ser relacionada com fatores operacionais, tais como pH, tempo de residência e temperatura (Figura 49). Tal como referido por T. Amani (2011), o efeito do pH deve-se ao facto das bactérias metanogénicas requererem ambientes mais alcalinos para o seu crescimento, o que explica que o aumento do valor de pH esteja associado a uma percentagem maior de metano. No mês de maio verificou-se uma descida no pH e na temperatura o que levou a uma diminuição na produção de metano. No mês de junho apesar do valor de pH (≈ 7) registado ser o mais baixo do período estudado, a quantidade de metano presente no biogás aumentou o que pode significar que o aumento da temperatura teve um impacto maior na produção de metano que a descida do pH. No mês de julho verificou-se um aumento do valor de pH e do tempo de residência e uma descida da temperatura mantendo-se constante a % de metano no biogás.

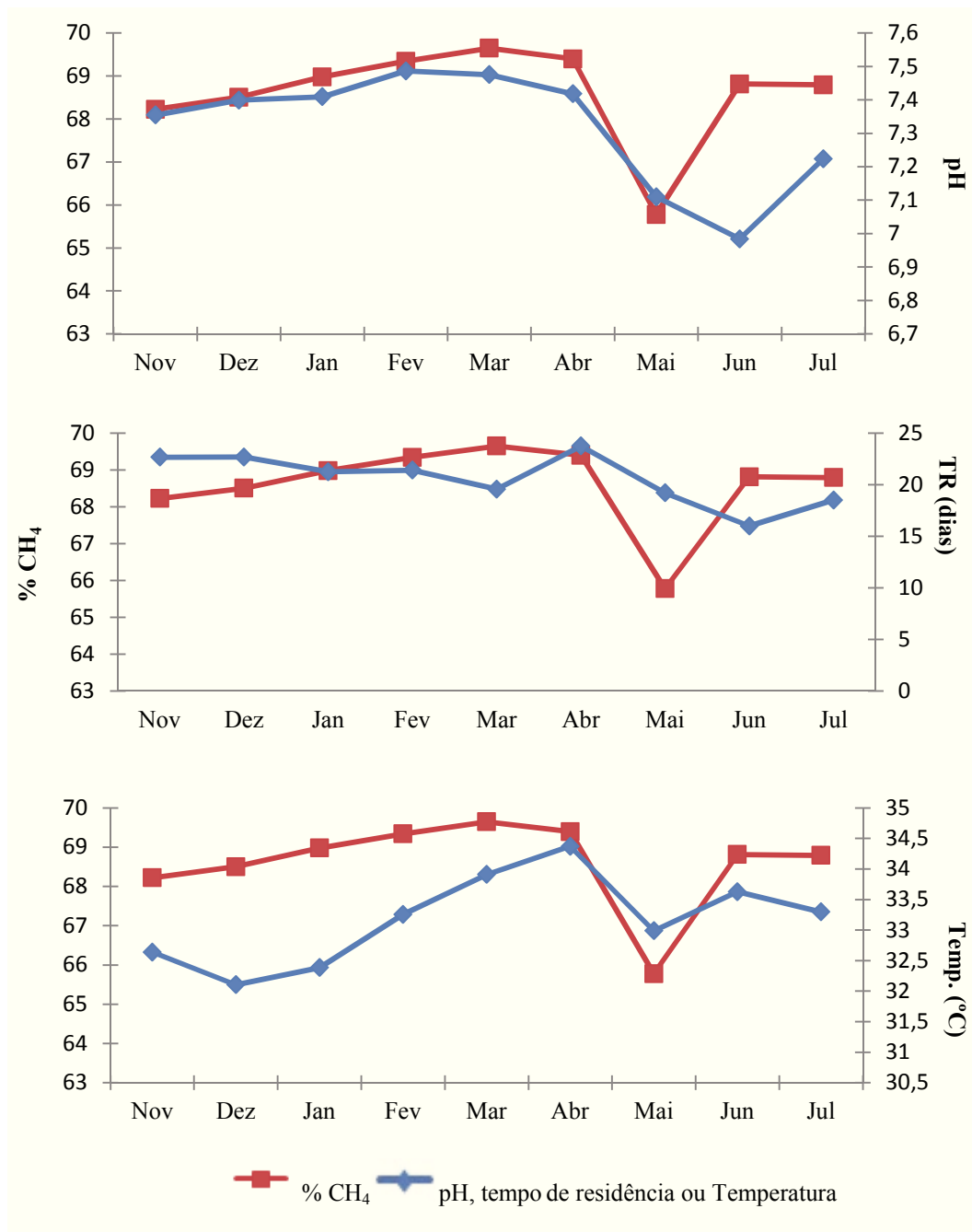


Figura 49 – Relação entre o pH, tempo de residência e temperatura e % de CH₄ no biogás

De acordo com a informação constante na Figura 49, o tempo de residência não se relaciona de uma forma evidente com a percentagem de metano. No período estudado os tempos de residência obtidos foram superiores a 10 dias, o que de acordo com L. Appels (2008) tempos de residência superiores a 10 dias proporcionam a degradação de todos os constituintes das lamas proporcionando assim a estabilidade da produção de biogás (Secção 2.2.4), verificando-

se que a produção de metano é mais afetada pelas variações de outros parâmetros (pH e temperatura).

A influência da temperatura na percentagem de CH₄ formado pode ser observada nos resultados obtidos, podendo assumir-se o aumento da velocidade das reações de degradação (aumento do metano gerado) a temperaturas mais elevadas.

Tabela 15 – Relação entre variações de temperatura superiores a 0,6°C, a % de CH₄ no biogás e a produção de biogás

| Data | Digestor 2 | | | Digestor 3 | | |
|-------------------------|---------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| | $\Delta T > 0,6$ °C | $\Delta\%$ CH ₄ no biogás | Produção de biogás m ³ | $\Delta T > 0,6$ °C | $\Delta\%$ CH ₄ no biogás | Produção de biogás m ³ |
| 11-01-2013 - 12-01-2013 | 1,1 | s/d | 407 - 309 | 1,5 | s/d | 605 - 452 |
| 12-01-2013 - 13-01-2013 | -0,9 | s/d | 309 - 360 | 1 | s/d | 452 - 551 |
| 14-01-2013 - 15-01-2013 | 2,7 | 1,5 | 581 - 737 | 3 | 2,6 | 700 - 535 |
| 15-01-2013 - 16-01-2013 | -2,7 | 0,1 | 737 - 781 | -3 | 0,3 | 535 - 609 |
| 19-01-2013 - 20-01-2013 | – | s/d | s/d | 0,7 | s/d | s/d |
| 21-01-2013 - 22-01-2013 | 0,9 | s/d | s/d | – | s/d | s/d |
| 30-01-2013 - 31-01-2013 | -0,8 | -3,1 | 162 - 269 | – | -2,6 | 880 - 1301 |
| 01-02-2013 - 02-02-2013 | -1 | s/d | 158 - 317 | – | s/d | 1189 - 1129 |
| 03-02-2013 - 04-02-2013 | -1,2 | s/d | 324 - 304 | – | s/d | 928 - 1124 |
| 01-03-2013 - 02-03-2013 | 0,7 | s/d | 637 - 434 | 0,6 | s/d | 639 - 503 |
| 09-03-2013 - 10-03-2013 | 0,7 | s/d | 623 - 646 | – | s/d | 461 - 626 |
| 17-03-2013 - 18-03-2013 | – | s/d | 659 - 1005 | -0,7 | s/d | 669 - 714 |
| 18-03-2013 - 19-03-2013 | -1,1 | 4,4 | 1005 - 1124 | – | 4,1 | 714 - 776 |
| 19-03-2013 - 20-03-2013 | -0,9 | s/d | 1124 - 1024 | – | s/d | 776 - 598 |
| 04-05-2013 - 05-05-2013 | 0,7 | s/d | 359 - 360 | 0,7 | s/d | 269 - 242 |

s/d - sem dados disponíveis

De acordo com M. Gerardi (2003) os choque térmicos consistem na subida/descida brusca da temperatura (0,6°C em 24 horas) que podem ser causados por aumento de caudal ao digestor e/ou problemas nos grupos de cogeração que proporcionam o aquecimento das lamas. É ainda de ter em conta as variações de temperatura (ΔT) superiores a 0,6°C, que também podem influenciar a qualidade e quantidade de biogás produzido (Tabela 15).

Pela análise da tabela não é possível aferir uma relação direta da variação de temperatura superior a 0,6°C e o seu efeito na % de CH₄ no biogás.

No período em estudo foram analisadas as situações em que ocorreram variações de temperatura superiores a 0,6 °C e se verifica a existência de alterações no volume de biogás produzido, não sendo possível relacionar o aumento de produção de biogás com o aumento/diminuição de temperatura. De acordo com a bibliografia, o decréscimo da temperatura provoca uma inibição na actividade microbiana, em particular nas bactérias metanogénicas, e o aumento altera as condições do meio onde as bactérias se encontram, podendo levar a desequilíbrios no ecossistema (M. Geradi, 2003).

A Figura 50 apresenta a relação entre a carga de entrada de efluente suinícola e a concentração de H₂S no biogás. No período estudado, com a exceção do mês de fevereiro, verifica-se que a concentração de H₂S no biogás aumenta em função do aumento da quantidade de efluente suinícola alimentada aos digestores. Tal facto justifica-se, pelos níveis elevados de sulfatos neste tipo de afluente, que na digestão vão ser reduzidos a H₂S (D.P.B.T.B. Strik; 2005).

A disparidade identificada no mês de fevereiro, que apresenta a carga de entrada mais elevada de efluente suinícola (4812 Kg SV/dia) e a concentração mais baixa de H₂S no biogás (797 ppm), pode estar relacionada com a alimentação de lamas espessadas com cloreto férrico (Secção 3.2) aos digestores. O cloreto férrico vai ligar-se às moléculas de sulfato, precipitando-as e não as deixando disponíveis para a redução e formação do H₂S; assim, observa-se a conseqüente diminuição da sua concentração no biogás.

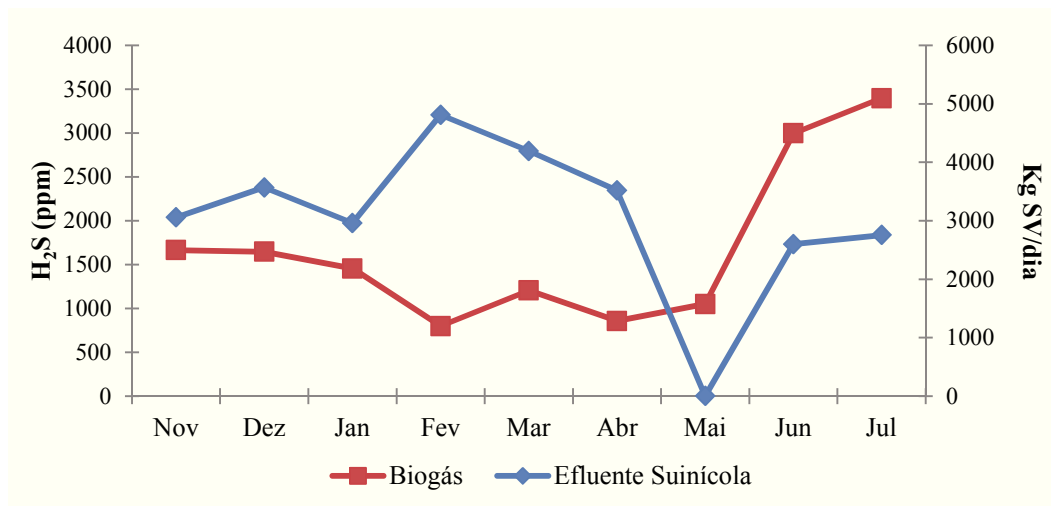


Figura 50 – Relação entre a concentração de H₂S e a alimentação de efluente suinícola

4.2 ETAR de Olhalvas Vs ETAR Norte

Nesta subsecção são apresentados os resultados da monitorização da fase sólida da ETAR de Olhalvas no que respeita a: % Matéria Seca; Sólidos Voláteis; eficiência da digestão anaeróbia; Alcalinidade, AGV, temperatura e tempo de residência. Estes resultados são comparados com os da ETAR Norte, na tentativa de relacionar o desempenho do processo de digestão anaeróbia com os parâmetros monitorizados nas duas ETAR e otimizar o processo de digestão na ETAR Norte.

A Tabela 16 apresenta a % MS nas lamas primárias, em excesso e espessadas. A % MS média das lamas espessadas no período em estudo é de 2,5%, o que se encontra abaixo do previsto (4,0%). A concentração média de sólidos a espessar pode justificar esta diferença, nomeadamente a concentração nas lamas primárias, uma vez que, neste caso, o valor recomendado (10 a 15 kg/m³) é muito superior à concentração efetivamente obtida (4,0 kg/m³). Esta situação também foi observada na ETAR Norte (5,8 kg/m³).

No caso das lamas em excesso, a concentração obtida na ETAR Norte (8,2 kg/m³) é significativamente superior à obtida na ETAR de Olhalvas (3,4 kg/m³). Segundo K. M. Reis (2010), nas lamas com concentrações mais elevadas de sólidos pode ocorrer um fenómeno de

obstrução (sedimentação impedida) entre as partículas que sedimentam, diminuindo a eficiência do processo de espessamento. Atendendo a que as concentrações de sólidos são inferiores ao recomendado (10 a 15 kg/m³), não se considera provável que a maior perda de eficiência no caso da ETAR Norte possa ser justificada pela “competição” entre partículas. A diferença pode estar relacionada com o fato das lamas em excesso da ETAR de Olhalvas apresentarem melhor sedimentabilidade que as da ETAR Norte e ao fato da percentagem relativa dos caudais de lamas primárias e secundárias na ETAR de Olhalvas ser mais favorável à sedimentação (74% e 26% versus 36% e 64% na ETAR Norte), devido à maior percentagem de lamas primárias.

A % MS das lamas espessadas não corresponde ao teoricamente esperado em nenhum dos casos, no entanto na ETAR Norte esse valor (1,5%) é inferior ao obtido na ETAR de Olhalvas (2,5%).

Tabela 16 – Valores da % de matéria seca nas lamas primárias, em excesso e espessadas

| Data | % MS das Lamas primárias | % MS das Lamas em excesso | % de MS das Lamas espessadas |
|------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| novembro | 0,38 | 0,28 | 3,0 |
| Dezembro | 0,29 | 0,46 | 2,1 |
| Janeiro | 0,32 | 0,26 | 2,7 |
| Fevereiro | 0,27 | 0,28 | 3,4 |
| Março | 0,36 | 0,27 | 2,9 |
| Abril | 0,24 | 0,42 | 2,6 |
| Mai | 1,08 | 0,39 | 2,3 |
| Junho | 0,28 | 0,32 | 2,0 |
| Julho | 0,29 | 0,56 | 1,4 |

A eficiência da digestão anaeróbia é afetada pela %MS das lamas espessadas, verificando-se que, ao contrário da ETAR Norte, na ETAR de Olhalvas existe uma relação direta entre estes parâmetros (Figuras 51 e 43). De fato, na ETAR de Olhalvas, os meses de que registaram uma maior % MS nas lamas (3,4% em fevereiro e 2,9% em março) e estão associados a uma eficiência da digestão superior ao esperado, 48% e 50%, respetivamente. Em dezembro e no período de maio a julho, os valores da eficiência da digestão são os mais baixos, sendo uma

das causas, o fato das lamas afluentes ao digestor apresentarem uma %MS de 1,9%, valor que se encontra abaixo do valor médio (2,8%). A eficiência do processo de digestão nas duas ETAR encontra-se abaixo do teoricamente esperado (40,7% E. Norte e 41,3% E. Olhalvas), 50 % e 45% respetivamente. Na ETAR Norte a diferença relativamente ao valor esperado é superior (9%) à diferença de eficiência na ETAR de Olhalvas (4%), o que pode estar associado à maior %MS que entra no digestor da ETAR de Olhalvas (valor médio de 2,8% vs 1,5% no caso da ETAR Norte), que contribui para uma menor eficiência do processo devido à redução do tempo de retenção e à menor concentração de matéria orgânica a degradar, que justificam uma menor redução dos sólidos voláteis e consequentemente menor produção de metano (M. Geraldi, 2003).

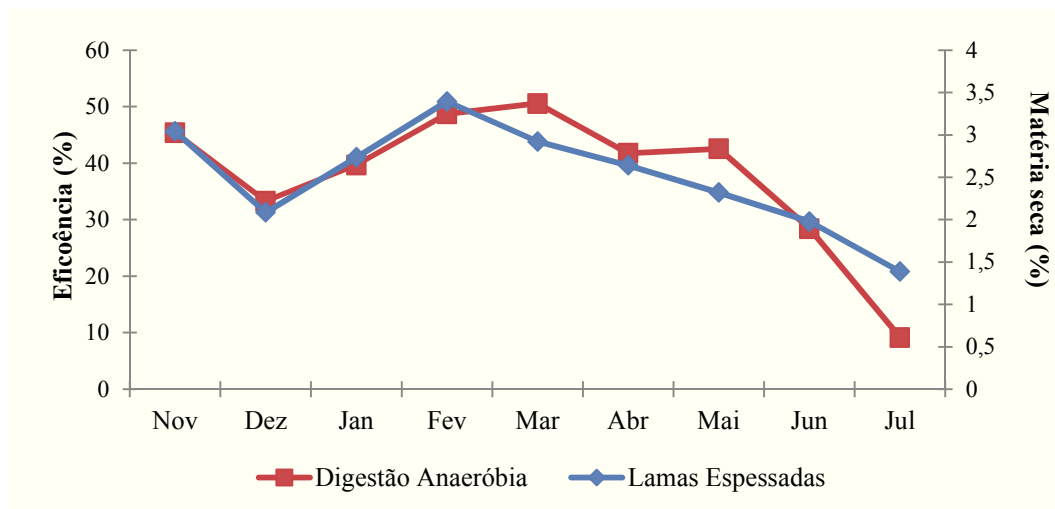


Figura 51 – Relação entre a % de matéria seca nas lamas espessadas e a eficiência da digestão anaeróbia

A análise da carga orgânica alimentada ao digestor da ETAR de Olhalvas permite verificar que o caudal mássico de entrada no período em estudo foi em média 1267,4 Kg SV/dia (Figura 52). No entanto, podem identificar-se oscilações significativas nas cargas de entrada, havendo dias em que o digestor não foi alimentado. Apesar destas oscilações poderem afetar a eficiência do processo, pela análise da Figura 51 e 52 não se consegue estabelecer uma relação entre os meses com menor eficiência média e os meses com maiores oscilações de carga orgânica. Esta situação também ocorre na ETAR Norte, embora de modo mais evidente, uma vez que para além da carga orgânica também vai variar o tipo de substrato a degradar. Na

ETAR de Olhalvas o digestor é alimentado apenas com lamas espessadas resultantes do processo de tratamento, enquanto que na ETAR Norte os digestores são alimentados com lamas espessadas e com efluente suinícola.

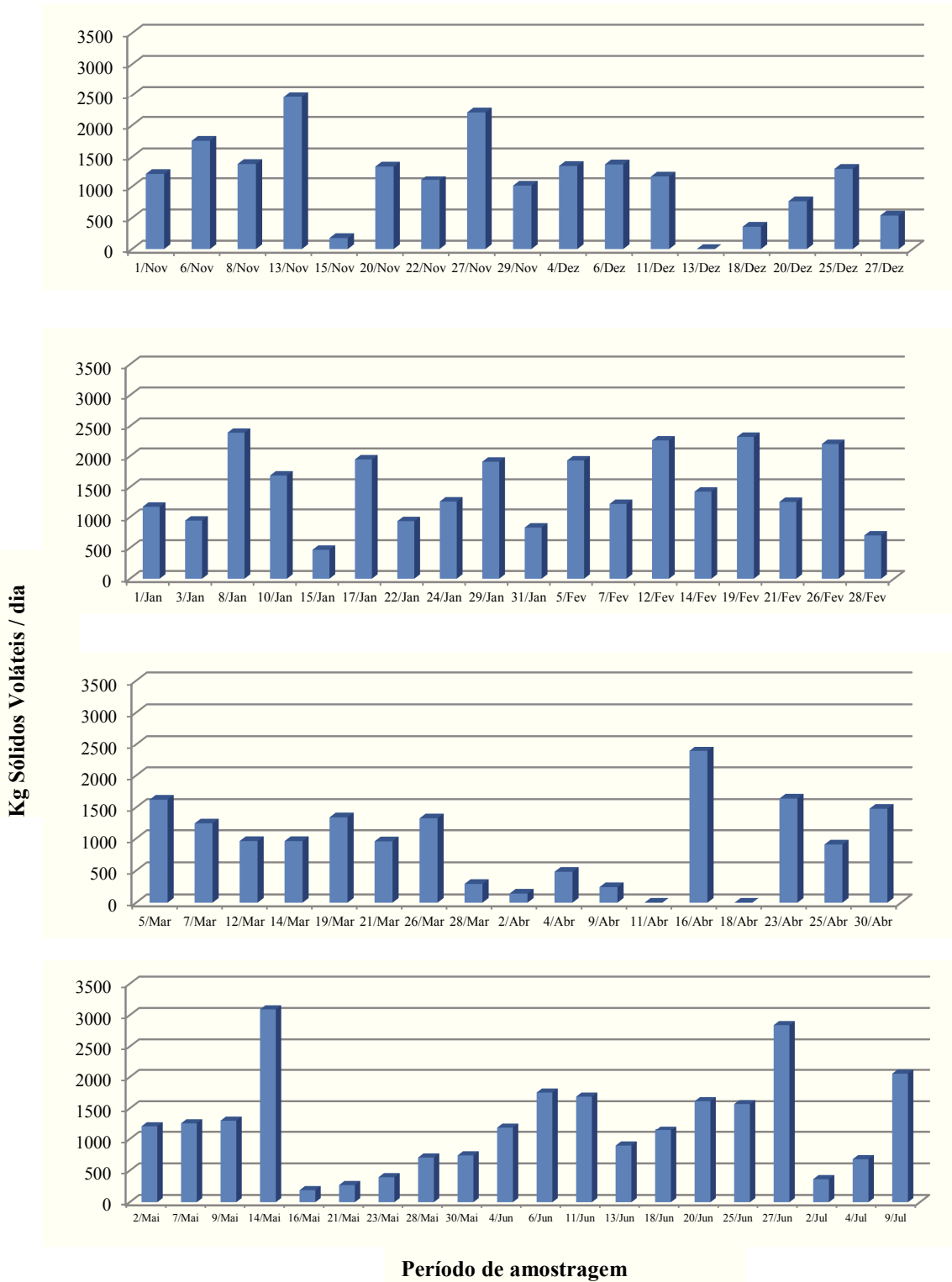


Figura 52 - Variação da carga mássica alimentada ao digestor da ETAR de Olhalvas

Tal como efetuado anteriormente, a eficiência do processo também deve ser analisada em função dos fatores ambientais e operatórios. A Figura 53 apresenta a influência do tempo de residência na digestão anaeróbia, verificando-se que não é possível estabelecer nenhuma relação entre estes dois fatores, pois estes variam de forma aleatória nos meses de janeiro a abril e julho. Apesar disso, no período de novembro a julho, o tempo de residência médio no digestor da ETAR de Olhalvas é de 23 dias, sendo superior ao recomendado na memória descritiva desta ETAR (16 dias) e ao tempo de residência da ETAR Norte (20 dias), o que pode justificar a melhor eficiência do processo da digestão anaeróbia nesta ETAR. As bactérias metanogénicas têm um período de reprodução relativamente longo e com o aumento do tempo de residência, estas vão permanecer mais tempo no digestor, favorecendo assim a eficiência do processo.

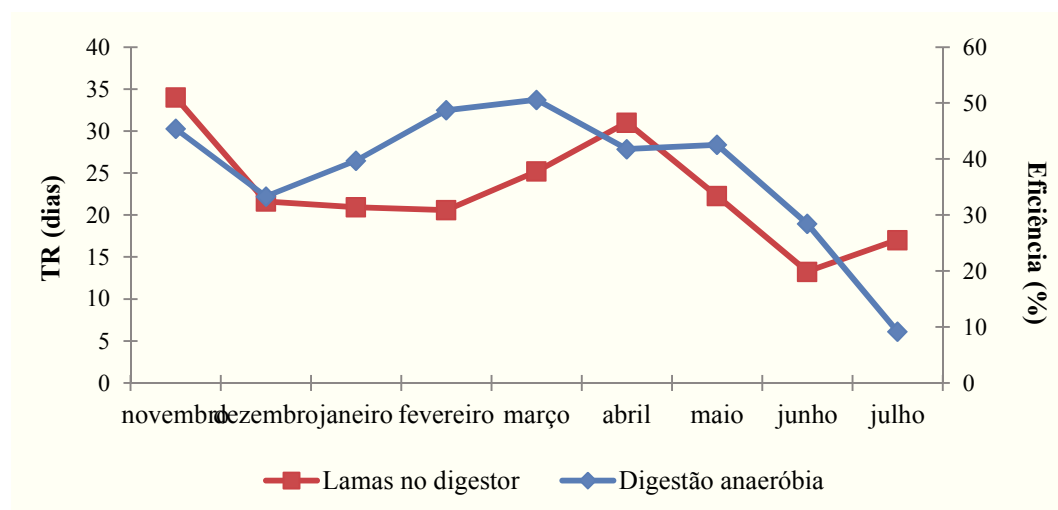


Figura 53 – Relação entre a tempo de residência e a eficiência da digestão anaeróbia

A Figura 54 evidencia uma relação direta entre a temperatura média de operação e a eficiência do processo até o mês de maio. No período de maio a julho, apesar da temperatura média subir para os 30 °C, a eficiência da digestão teve uma redução acentuada. Uma vez que esta perda de eficiência coincidiu com uma redução da % MS nas lamas espessadas, pode assumir-se que este parâmetro tem uma maior influência na eficiência do processo do que a variação da temperatura (Figura 54).

Os resultados obtidos indicam ainda que, no período em estudo, a temperatura média no digestor foi de 28 °C; este valor é inferior ao recomendado em projeto (35 °C) e ao registrado

na ETAR Norte (33 °C). Segundo L. Appel (2008), o aumento da temperatura está associado um aumento de eficiência. No entanto, comparando o desempenho das duas ETAR, esta situação não se verifica, podendo assumir-se que haverá outros parâmetros com mais influência sobre a eficiência do processo, como por exemplo a % MS e o tempo de residência.

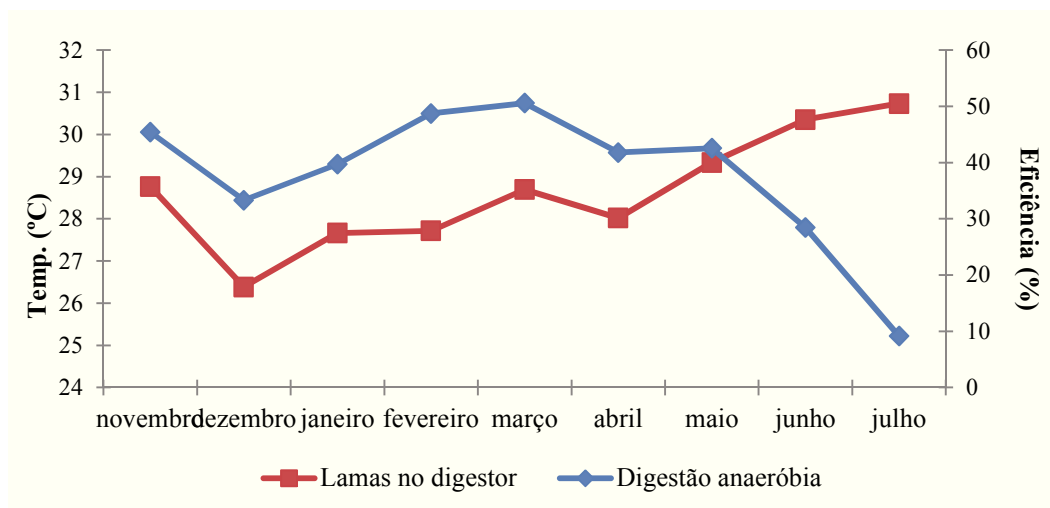


Figura 54 – Relação entre a temperatura e a eficiência da digestão

A monitorização da alcalinidade, AGV e pH revelam que estes parâmetros se mantiveram sempre dentro dos valores recomendados para o processo. A concentração média da alcalinidade foi de 2602 mg CaCO₃/L (gama recomendada: 2500 – 5000 mg CaCO₃/L) e a de AGV foi de 238 mg CaCO₃/L que se encontra dentro dos valores recomendados (> 2000 mg/L, Secção 3.2.2) para um bom funcionamento da digestão anaeróbia (Tabela 17).

Tabela 17 – Valores relativos às médias mensais da alcalinidade, AGV e pH das lamas digeridas

| Data | Alcalinidade mg CaCO ₃ /L | AGV mg CaCO ₃ /L | pH |
|------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----|
| novembro | 3003 | 200 | 7,1 |
| dezembro | 2998 | 223 | 7,0 |
| janeiro | 2810 | 278 | 7,0 |
| fevereiro | 2318 | 231 | 7,0 |
| março | 2748 | 278 | 7,2 |
| abril | 2374 | 252 | 7,1 |
| maio | 2745 | 233 | 7,0 |
| junho | 2333 | 229 | 7,0 |
| julho | 1795 | 214 | 7,0 |

Os valores da Razão AGV/Alcalinidade obtidos durante o período de amostragem foram sempre inferiores a 0,2, o que é revelador do funcionamento adequado do processo de digestão anaeróbia, não existindo por isso ocorrência de acumulação de AGV, situação que também se verificou no caso da ETAR Norte (Figuras 46 e 55). O valor médio de pH foi de 7,1.

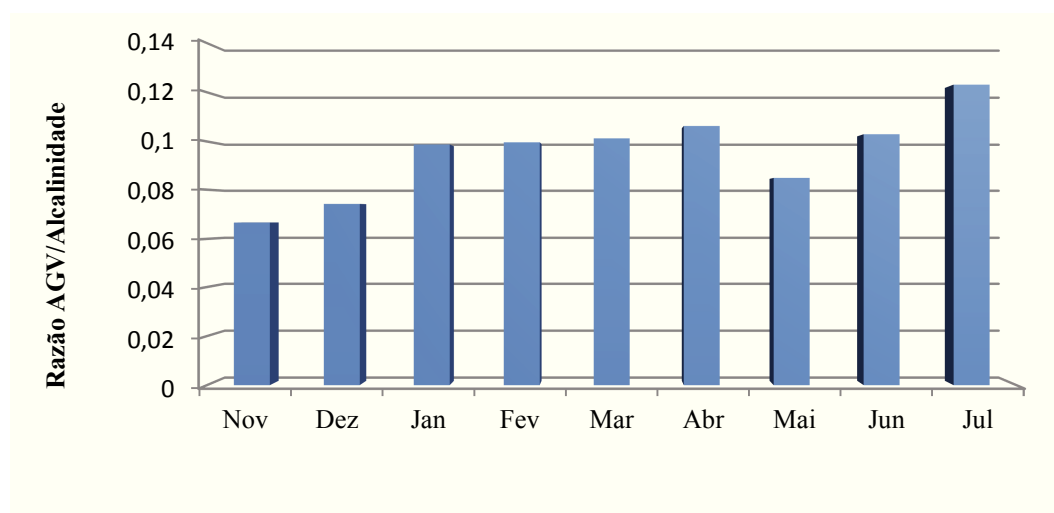


Figura 55 - Razão AGV/alcalinidade no digestor da ETAR de Olhalvas

A Figura 56 apresenta os resultados relativos à quantificação média mensal do biogás produzido, calculado e teórico.

A Figura 56 mostra que o volume de biogás produzido entre novembro e março é superior ao valor teoricamente esperado. Esta situação não era de prever, pois a produção de biogás estimada é 0,9 vezes a redução de sólidos voláteis, não podendo ultrapassar o valor teoricamente esperado. A ocorrência pode estar relacionada com o procedimento usado na avaliação dos sólidos voláteis, podendo indicar que a amostragem de lamas espessadas e/ou digeridas não está a ser representativa. No mês de abril registou-se uma redução na produção de biogás, situação não justificada pela análise dos restantes parâmetros estudados.

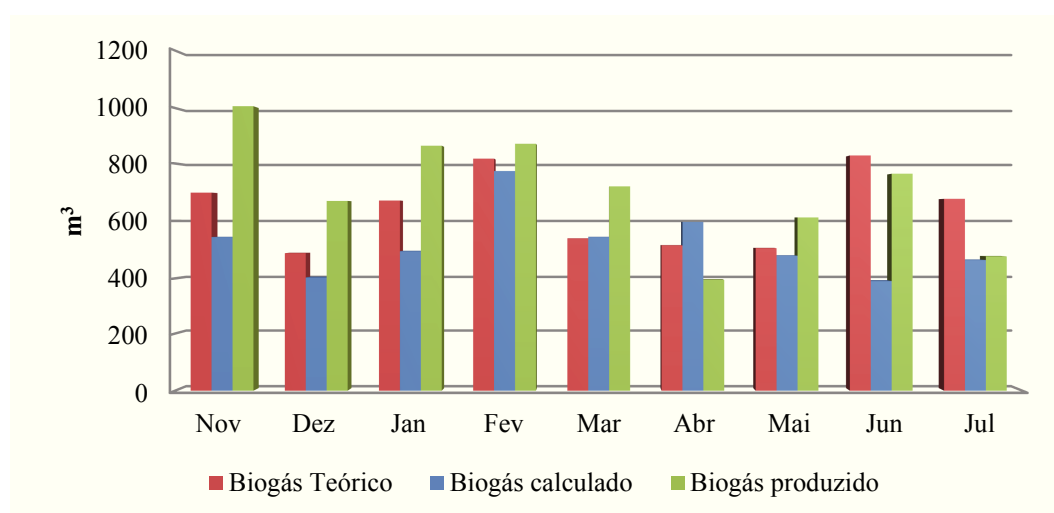


Figura 56 - Relação entre os valores teórico, calculado e produzido do biogás

O facto de a % MS ser superior, de não existirem variações no substrato a degradar e do tempo de retenção ser superior, contribui para um melhor desempenho da digestão na ETAR de Olhalvas o que pela análise das Figuras 48 e 57 pode justificar, uma melhor eficiência na produção de biogás, situação que não se verifica na ETAR Norte.

Conclusão

Este capítulo resume as principais conclusões da avaliação do processo de tratamento da fase sólida da ETAR Norte e da sua comparação com o processo da ETAR de Olhalvas.

O processo de espessamento na ETAR Norte encontra-se com rendimentos muito abaixo do esperado, sendo as principais causas: a baixa concentração de sólidos nas lamas primárias; a má sedimentabilidade das lamas em excesso nos meses de Inverno, devido às baixas temperaturas registadas; e a maior percentagem relativa dos caudais de lamas secundárias (64%), relativamente aos das lamas primárias (36%), na mistura de lamas a espessar. Para melhorar a eficiência do processo recomenda-se a diminuição do tempo de extração das lamas primárias nos decantadores, de modo a concentrar mais os sólidos, e o ajuste dos caudais de entrada de lamas primárias e secundárias no espessador.

A % MS nas lamas espessadas da ETAR de Olhalvas (2,5%) é superior à da ETAR Norte (1,5%), provavelmente porque o espessador é alimentado com um caudal de lamas primárias superior (74%) ao das lamas em excesso (26%); e estas apresentam melhores características de sedimentabilidade. Ainda assim, a % MS nas lamas espessadas da ETAR de Olhalvas não está de acordo com o previsto. Neste caso, os objetivos podem não estar a ser atingidos pelo fato do espessador da ETAR de Olhalvas também ser alimentado com caudais provenientes das ETAR da Marinha Grande e do Juncal que, pelas suas características, podem afetar o rendimento, verificando-se a necessidade da realização de um estudo para averiguar esta situação.

No que diz respeito ao processo de digestão anaeróbia, pode concluir-se que as eficiências obtidas (40,7% ETAR Norte, 41,3% ETAR das Olhavas) não são as esperadas (50% e 45%, respetivamente). As principais causas identificadas são: a alimentação irregular dos digestores, podendo conduzir a choques orgânicos; e a % MS nas lamas espessadas inferior à recomendada, o que pode conduzir a choques hidráulicos. Um aumento de caudal de efluente aos digestores, reduz o tempo de retenção e diminui a concentração de microrganismos

responsáveis pela degradação da matéria orgânica, originando uma perda de eficiência na degradação de matéria orgânica.

No caso específico da ETAR Norte, a irregularidade do caudal de entrada de efluente suinícola influencia a carga orgânica alimentada ao digestor e contribui para a variação da produção de biogás, uma vez que resulta em mais (ou menos) matéria orgânica a degradar.

Associada à entrada de efluentes suinícolas devem ainda ser consideradas as elevadas concentrações de H₂S, que implicam um aumento dos custos de exploração, uma vez que o biogás tem de ser tratado de modo a garantir que as concentrações de H₂S à entrada dos grupos de cogeração sejam inferiores a 200 ppm, de modo a prevenir danos nos equipamentos.

Com vista à otimização da qualidade do biogás e redução de custos de exploração, a SIMLIS optou pela injeção de ar de forma controlada nos digestores (percentagem média de 1% de O₂); só então é que o biogás gerado é tratado através da passagem por potes com carvão ativado impregnado com hidróxido de potássio (KOH).

A monitorização da temperatura de operação, do pH e do tempo de residência nas ETAR Norte e de Olhalvas remetem para efeitos distintos no volume e na qualidade do biogás produzido. Na ETAR Norte, o volume de biogás produzido é afetado essencialmente pelo tempo de residência, enquanto que o aumento da temperatura e o pH de operação afetam de modo mais significativo a percentagem de metano no biogás. Assim, na prática, pode assumir-se a operação a valores de temperatura à volta dos 33 °C, uma vez que, não tendo influência direta no aumento de produção de biogás, garantem uma percentagem de metano adequada, reduzindo os custos energéticos no aquecimento das lamas digeridas. As variações na produção de biogás e na percentagem de metano não apresentam relação direta com as variações de temperatura superiores a 0,6 °C.

No caso da ETAR de Olhalvas, uma temperatura mais baixa que o esperado na memória descritiva não parece afetar significativamente a eficiência do processo (28°C vs 35 °C, 41,3% vs 45%). Mais ainda, se se comparar a temperatura média de operação nesta ETAR com a da ETAR Norte (33 °C), verifica-se que a eficiência nas duas ETAR é equivalente (41,3 vs

40,7%) Assim, e apesar de se esperar que um aumento de temperatura representasse um aumento da eficiência, esse efeito não se verifica no presente estudo. Do mesmo modo, ainda que os tempos de residência nas ETAR de Olhalvas e Norte (23 dias e 20 dias, respectivamente sejam superiores ao recomendado na memória descritiva (18 dias), não contribuem de forma evidente para um melhor desempenho do processo. Conclui-se, portanto, que a variação dos tempos de residência e da temperatura de operação não têm a influência que seria expectável nos rendimentos da digestão anaeróbia. Outros parâmetros avaliados designadamente, a alcalinidade, os ácidos gordos voláteis, a concentração de amónia e de nitratos, encontram-se dentro dos valores recomendados, não justificando a redução da eficiência.

A monitorização do potencial de oxidação-redução e do índice volumétrico de lamas no processo de digestão anaeróbia da ETAR Norte tiveram início durante o período de estágio, tendo-se verificado que os valores de potencial de oxidação-redução se encontravam no intervalo ideal de operação e que os níveis de IVL se encontravam dentro dos limites definidos na bibliografia, não justificando a baixa eficiência do processo. Assim, e atendendo à relevância destes parâmetros para o desempenho do reator biológico, recomenda-se que a sua verificação seja mantida no plano de monitorização da Estação, estes parâmetros poderiam também ser verificados no caso da ETAR de Olhalvas para aferir se são muito diferentes dos encontrados na ETAR Norte.

Para além destas determinações, aconselha-se o estudo e identificação da população microbiana presente no digestor de modo a aferir se a população de bactérias metanogénicas se encontra na concentração desejada. Esta avaliação permitirá verificar se esta é uma das causas que contribui para a baixa eficiência do processo e conseqüentemente para a baixa produção de biogás.

O fato de se ter verificado uma produção teórica de biogás inferior á efetivamente registada parece indicar que a quantificação dos sólidos voláteis não forneceu resultados significativos. Esta situação deve-se muito provavelmente à utilização de procedimentos de amostragem que não asseguram a recolha de amostras representativas pelo que se recomenda que estes sejam revistos.

Uma vez que o processo de hidrólise e metanogénese nas ETAR Norte e de Olhalvas ocorrem num só reator, a otimização da digestão anaeróbia é um processo particularmente difícil. Na verdade, uma vez que estas fases têm requisitos de operação diferentes ao nível dos parâmetros ambientais, as condições de operação ótimas para cada uma delas são distintas, sendo comum que alguns autores recomendem que ocorram em reatores separados.

O trabalho diário de monitorização de alguns parâmetros foi benéfico para a SIMLIS, pois permitiu uma resposta atempada na resolução de algumas situações. A introdução da monitorização do potencial redox e do índice volumétrico de lamas, assim como algumas das conclusões deste trabalho podem ser úteis para o planeamento da operação da ETAR Norte.

A ETAR Norte encontra-se em funcionamento desde 2008, necessitando de mais estudos e conhecimentos que permitam a sua otimização, ao contrário da ETAR de Olhalvas que está em funcionamento desde o ano 2000, permitindo o estudo de uma ETAR estável, com parâmetros de funcionamento bem conhecidos, cujo tratamento biológico não sofre perturbações por variações de temperatura e cujo efluente têm regularmente elevada qualidade. Através do estudo da ETAR de Olhalvas, confirma-se que o processo da ETAR Norte pode ser melhorado com o aumento da concentração da % MS nas lamas alimentadas ao digestor, assim como com uma alimentação constante aos digestores sem existir heterogeneidade das lamas a digerir.

Bibliografia

ADENE - Agência de Energia (2003), Estudo de viabilidade do tratamento centralizado de resíduos agropecuários no Concelho de Montemor-o-Novo, Relatório final elaborado para a Câmara Municipal de Montemor-o-Novo no âmbito do projeto PIGS – Projecto Integrado para Gestão de Suiniculturas, financiado através do Programa LIFE-Ambiente.

Águas do Algarve <http://www.aguasdoalgarve.pt/content.php?c=105>, consultado em 03 de abril de 2013

Alves, Maria Madalena dos Santos, (1998), Estudo e Caracterização de Digestores anaeróbios de leito fixo, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho

Amani, T.; M. Nosrati; M. Mousavi; K. Kermanshahi, (2011), Study of syntrophic anaerobic digestion of volatile fatty acids using enriched cultures at mesophilic conditions, Int. J. Environ. Sci. Tech., 8 (1), 83-96

Appels, Lise, Jan Baeyen, Jan Degre`ve, Raf Dewil, (2008), Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, Progress in Energy and Combustion Science 34 755–781

APHA, AWWA, WPCF (2005). Standard Methods – For the examination of water and wastewater, Washington DC: Centennial Edition.

Bishnoi, Pallavi (2011), Effects Of Thermal Hydrolysis Pre-Treatment On Anaerobic Digestion Of Sludge, Thesis submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science In Civil Engineering

Botheju Deshai & Rune Bakke (2011), Oxygen Effects in Anaerobic Digestion – A Review, The Open Waste Management Journal, 2011, 4, 1-19

Chen Ye, Cheng Jay J., Creamer Kurt S. (2007), Inhibition of anaerobic digestion process: A review, Department of Biological and Agricultural Engineering, North Carolina State University, Raleigh

Cordebella, A. (2006), Viabilidade do uso do biogás da bovinicultura e suinicultura para geração de energia elétrica e irrigação em propriedades rurais, Dissertação de Mestrado, Engenharia de Sistemas Agroindustriais, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

Decreto-Lei n.º 276/2009. Regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, transpondo para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 86/278/CEE, do Conselho de 12 de junho, de forma a evitar os efeitos nocivos para o Homem, para a água, para os solos, para a vegetação e para os animais, promovendo a sua correta utilização. *Ministério do Ambiente*.

Deublein, Dieter and Steinhauser (2008), Angelika. Biogas from Waste and Renewable Resources. Wiley-VCH, Weinheim,

Eckenfelder, W. & Musterman, J. (1995). Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater, Technomic Publishing Company, Inc.

Eckenfelder, W., Wesley e Grau, P. (1992). Activated Sludge Process Design and Control: Theory and Practice, Vol. 1, Water Quality Management Library, Lancaster: Technomic.

ETAR Norte (2003). Memória Descritiva e Justificativa da ETAR Norte, Projeto base da ETAR Norte, Setembro.

ETAR Norte (2004). Memória Descritiva e Justificativa do Processo e Equipamento, Empreitada de Execução da ETAR Norte, Vol. 1, Dezembro.

Decreto-Lei n.º 276/2009. Regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas, transpondo para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 86/278/CEE, do Conselho de 12 de junho, de forma a evitar os efeitos nocivos para o Homem, para a água, para os solos, para a vegetação e para os animais, promovendo a sua correta utilização. *Ministério do Ambiente*.

Flor, António Pedro Conde Pinto (2006), Comportamento de reatores anaeróbios tratando a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro,

Funda Cansu Ertem, (2011), Improving Biogas Production By Anaerobic Digestion Of Different Substrates - Calculation Of Potential Energy Outcomes, Halmstad University, Master Thesis in Applied Environmental Science

Gerardi, M. H. (2003), The Microbiology of Anaerobic Digesters, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, ISBN 0-471-20693-8

Gh Ghanizadeh, R Sarrafpour (2005), The Effects of Temperature and PH on Settability of Activated Sludge Floccs, Iranian J. Publ. Health, Vol. 30, Nos. 3-4, PP. 139-142.

IDEA – Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (2007), Biomasa: Digestores anaerobios, BESEL, S.A., ISBN-13:978-84-96680-21-0.”

Izrail, S. T. & Mathai, P. K. (2006), *Wastewater Sludge Processing*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Huynh, Q.; Thieu V.; Dinh T.; S.; H. (2008), Removal Of Hydrogen Sulfide (H₂S) From Biogas, City University of Technology (HCMUT), Vietnam

Martin II, Jerry Hughes (2008), A New Method to Evaluate Hydrogen Sulfide Removal from Biogas, Faculty of North Carolina State University

Massart N., Doyle J. Jenkins J. Rowan J., Waliis-Lage C., (2008) Anaerobic Digestion – Improving Energy Efficiency With Mixing, Water Environment Federation

Metcalf & Eddy, (2003). *Wastewater Engineering – Treatment and reuse*, New York: McGraw-Hill Inc.

Moreira, Maria Francisca da Costa, Viabilidades Técnica e Económica da Digestão Anaeróbia Aplicada ao Tratamento dos Resíduos das Boviniculturas da Área Metropolitana do Porto,

Mestrado Integrado Em Engenharia Do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2011.

Neto Isabel Fernanda Franco (2001), Estudo dos processos de nitrificação e desnitrificação numa Estação de Tratamento de Águas Residuais, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia e Segurança Alimentar – Qualidade Alimentar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Knight, C.H., R.G. Mondox and B. Hambley (1973), "Thickening and Dewatering Sludges Produced in Phosphate Removal." Paper presented at Phosphorous Removal Design Seminar, May 28-29, Toronto

Percheron, Gilles, Bernet Nicolas , Moletta Rene (1999), Interactions between methanogenic and nitrate reducing bacteria during the anaerobic digestion of an industrial sulfate rich wastewater, FEMS Microbiology Ecology 29, 341 – 350

Percheron Gilles, Sebastian Michaud, Nicolas Bernet Rene & Moletta, (1998), Nitrate and Nitrite Reduction of a Sulphide-Rich Environment, J. Chem. Technol. Biotechnol. 1998, 72, 213- 220

Reis, Kleber Menezes (2010), Dimensionamento de Espessadores, Universidade Federal de Ouro Preto

Ribeiro, Nuno José Machado da Silva (1999), Estudos dinâmicos do processo de digestão anaeróbia com vista ao desenvolvimento de um sistema inteligente baseado em conhecimento, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho

Sattler, Melanie (2011), Anaerobic Processes for Waste Treatment and Energy Generation, Integrated Waste Management - Volume II, Mr. Sunil Kumar (Ed.), ISBN: 978-953-307-447-4

SIMLIS (2011) Apoio à Otimização do Funcionamento da Digestão Anaeróbia da ETAR Norte da SIMLIS

SIMLIS (2011). Indicadores de Desempenho do Serviço de Saneamento de Águas Residuais. Saneamento Integrado dos Municípios do LIS.

SIMLIS (2013), Manual De Laboratório do Serviço de Saneamento de Águas Residuais. Saneamento Integrado dos Municípios do LIS.

SIMLIS (2012). Saneamento Integrado dos Municípios do Lis. Acedido a 30 de Novembro de 2012 em <http://www.SIMLIS.pt>

SIMLIS. Procedimentos Internos. Saneamento Integrado dos Municípios do LIS.

Strik, D.P.B.T.B., A.M. Domnanovich, P. Holubar, (2005). A pH-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage Institute of Applied Microbiology, Department of Biotechnology, University of Natural Resources and Applied Life Sciences,

Shihwu Sung, Tao Liu, (2002), Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion, Department of Civil and Construction Engineering, Iowa State Universit.

Sung Jae Lee (2008), Relationship between Oxidation Reduction Potential (ORP) and Volatile Fatty Acid (VFA) Production in the Acid-Phase Anaerobic Digestion Process, A Thesis Submitted in fulfillment Of the Degree of Master of Engineering

The Biogas, http://www.biogas-renewable-energy.info/biogas_composition.html, consultado a 10 de julho de 2013.

U.S. Environmental Protection Agency, (1979), Process Design Manual for Sludge Treatment And Disposal, Municipal Environmental Research Laboratory Office of Research and Development, EPA 625/1-79-011

Valdez Enrique César e Alba B. Vázquez González (2003), Ingeniería de los Sistemas de Tratamiento y Disposición de Aguas Residuales, Fundación ICA, A.C.

Vieira, V.J. P. L., (2012), Monitorização e Controlo dos Processos de Tratamento da ETAR Norte, Mestrado em Energia e Engenharia do Ambiente, Instituto Politécnico de Leiria.

Wang Yuanyuan, Yanlin Zhang, Jianbo Wang, Liang Meng, (2009) Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria, Engineering Technology Academy, Huazhong Agriculture University,

(Inicia em página ímpar)

Anexos

Anexo I – Monitorização do Processo de Espessamento e Digestão Anaerobia da ETAR Norte

Anexo II - Monitorização do Processo de Espessamento e Digestão Anaerobia da ETAR Norte

(Inicia em página ímpar)