



Ana Rita Silva Varelas

INTEGRAÇÃO DE SISTEMAS BIOLÓGICOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE SINTÉTICO DE LATICÍNIOS

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Ana Rita Silva Varelas

Integração de sistemas biológicos avançados no tratamento de efluente sintético de laticínios

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Rosa Quinta-Ferreira e Doutor Rui C. Martins e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Prof. Dr. Rosa M. Quinta-Ferreira
Dr. Rui Martins

Instituição:

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra

Rua Sílvio Lima, Pólo II
3030-790 Coimbra
Portugal



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

“A nossa sorte somos nós que a construímos”

Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Rosa M. Quinta-Ferreira e ao Dr. Rui Martins, pelo apoio prestado, pelas opiniões científicas e disponibilidade. Para mim, foi muito interessante ter explorado este tema, acima de tudo porque me permitiu alargar os conhecimentos, quer na área da bioquímica, bem como nos processos de tratamento de efluentes.

Ao Prof. Luís Miguel, obrigado por todo o conhecimento que me transmitiu, pois permitiu-me a elaboração de um trabalho mais consistente.

Agradeço às minhas companheiras de laboratório, em especial à Rita Ferreira, pela ajuda e conhecimento prestado relativo a algumas técnicas analíticas e pelos momentos de descontração que proporcionou.

Aos meus amigos, que sempre me acompanharam no percurso da minha vida académica, Cristiana Cunha, Daniel Marcos, Joana Azevedo, Joana Matos, Margarida Fernandes e Pedro Sobral, agradeço todo o carinho, todo o apoio, todas as visitas feitas ao laboratório, todas as palavras de incentivo e sugestões. Um grande bem-haja!

Agradeço à Cátia Correia, Cristiana Sousa, João Miguel Santos, Mafalda Cardoso, Marisa Coelho, Marta Batista, Rita Vaz, Rui Churro e Stacy Morgado por todos os pequenos momentos de descontração e de alegria que me proporcionaram enquanto a execução deste trabalho.

Por último, agradeço aos meus pais e aos meus irmãos, todos os conselhos, todas as sugestões e toda a motivação que me deram nos momentos mais difíceis. Sem eles não seria possível ter percorrido este caminho.

Resumo

Ao longo das últimas décadas, os problemas ambientais provocaram um aumento da consciencialização das populações, o que tem levado ao despoletar de uma necessária atuação, não só às escalas local e regional, mas também global. A água é um elemento fundamental para a manutenção da biodiversidade e para o desenvolvimento das atividades humanas, como a agropecuária, a indústria, o turismo, entre outras. A escassez de água potável e a sua contaminação são dois problemas que preocupam governos e populações e que levaram a que fossem criadas medidas de preservação e de mitigação. Uma das soluções preventivas, passa pelo cumprimento do regulamento por parte das empresas, para o tratamento de efluentes industriais, domésticos e pecuários. No caso da indústria de laticínios, como o efluente contém elevada matéria orgânica, apresenta elevados valores de CQO (Carência Química de Oxigénio) e CBO (Carência Bioquímica de Oxigénio), torna-se indispensável um tratamento adequado antes de ser descarregado no meio hídrico. Até ao momento, vários sistemas de tratamento biológico têm sido utilizados, tais como, sistema de lamas ativadas, lagoa anaeróbica, lagoa de oxidação e filtro biológico.

O objetivo da investigação desenvolvida foi tratar um efluente sintético de indústria de laticínios por via biológica, implementando um sistema MBBR (*Moving Bed Biofilm Reactor*). Em simultâneo, foi realizado, em modo descontínuo, um estudo cinético do consumo de substrato e determinados os parâmetros cinéticos com base no modelo de Monod, LKM (*Lumped Kinetic Model*) e GKM (*Generalized Kinetic Model*).

Nos estudos da degradação da matéria orgânica foram atingidas remoções na ordem dos 90%, entre 25 – 30 horas, o que indica que o efluente é bastante biodegradável. Relativamente ao crescimento microbiano, existe um aumento da quantidade de biomassa à medida que a quantidade de substrato diminui. Por outro lado, verifica-se que para maior razão alimento/microrganismo (A/M), a eficiência conseguida é menor.

O modelo de Monod não descreve satisfatoriamente os resultados experimentais, uma vez que k_s não está dentro dos valores encontrados na literatura para condições similares, embora os restantes parâmetros (μ_{max} e Y) se encontrem dentro da gama de valores normalmente referida. Este comportamento deve-se ao facto de a equação de Monod ser explicada apenas para culturas puras. Relativamente ao recurso aos modelos LKM e GKM é conseguido um bom ajustamento aos dados experimentais, sendo possível constatar que para temperaturas mais elevadas a velocidade de reação é mais rápida.

Abstract

Over the past decades, an increase in the awareness to environmental problems and for the need of implementing required actions have been witnessed, not only at local and regional, but also at global levels. Water is a key element for the maintenance of the biodiversity and development of human activities as agriculture, industry, tourism, among others.

Scarcity of drinking water and its contamination have raised the governments and population concern, which led to the creation of conservation and mitigation measures.

A preventive solution is to guarantee the compliance with regulations from companies, before the wastewater to the natural water courses. This involves the treatment of industrial and domestic effluents.

In the particular case of dairy industry, as the effluent contains high organic matter, expressed by high values of COD (chemical oxygen demand) and BOD (biochemical oxygen demand), it is crucial that an appropriate treatment is carried before discharges to the environment. So far, many biological treatment systems have been used with this objective, such as activated sludge system, anaerobic lagoon, oxidation lagoon and biological filter.

The aim of this research was to treat a synthetic dairy wastewater by biological pathway, implementing an MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) system. Simultaneously, a batch mode kinetic study of substrate consumption was performed, and the parameters based on Monod model, LKM (Lumped Kinetic Model) and GKM (Generalized Kinetic Model) were determined.

Degradation studies of the organic matter removal achieved a performance of about 90%, between 25 - 30 hours, indicating an easy biodegradation of the effluent. In what regards the microbial growth, an increase of the amount of biomass was accompanied by a decrease of the substrate. It was also verified that the higher the food/microorganism ratio (A / F) the lower the efficiency achieved.

Monod equation does not describe experimental results satisfactorily because k_s is not within the values found in the literature for similar conditions, although the remaining parameters (μ_{max} and Y) are within the range. This behavior may be due to the fact of Monod equation only taking into account pure cultures. Regarding the LKM and GKM, they fit well to the experimental data and it is possible noticing that for higher temperatures the reaction rate is faster.

Índice

Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xii
Lista de Abreviaturas e Símbolos	xiii
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento do tema	1
1.2 Objetivo do estudo	1
1.3 Estrutura da tese	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Indústria de laticínios	3
2.1.1 Setor dos laticínios em Portugal e a sua evolução	4
2.2 Efluentes líquidos das indústrias de laticínios	6
2.3 Impactos ambientais	9
2.4 Legislação ambiental	11
3 Processos de tratamento de efluentes da indústria de laticínios.....	13
3.1 Processos convencionais de lamas ativadas.....	14
3.1.1 Arejamento e consumo de oxigénio	16
3.1.2 Principais microrganismos presentes nas lamas ativadas	16
3.1.3 Metabolismo microbiano.....	17
3.1.4 Conversão de azoto	18
3.1.5 Crescimento bacteriano	19
3.1.6 Cinética de degradação biológica.....	20
3.1.7 Parâmetros operacionais.....	22
3.2 Reator de leito móvel com biofilme	25
3.2.1 Suportes utilizados	26
3.2.2 Aspectos operacionais.....	27

3.3	Comparação entre os processos.....	29
4	Metodologia experimental	31
4.1	Instalação laboratorial e condições de operação	31
4.2	Métodos analíticos.....	32
4.2.1	Sólidos suspensos	32
4.2.2	Sólidos dissolvidos	33
4.2.3	Carência Química de Oxigênio.....	34
4.2.4	Carência Bioquímica de Oxigênio.....	34
4.2.5	pH	35
4.2.6	Oxigênio dissolvido	35
4.2.7	Biodegradabilidade do Efluente	36
5	Resultados	37
5.1	Caracterização do efluente e inóculo.....	37
5.1.1	Efluente sintético	37
5.1.2	Inóculo	38
5.2	Estudos de Aclimação	38
5.3	Análise do crescimento microbiano e degradação da matéria orgânica.....	39
5.4	Determinação dos parâmetros cinéticos para experiência em descontínuo ...	47
5.4.1	Modelo de Monod.....	47
5.4.2	Modelo Cinético Generalizado e Modelo Cinético <i>Lumped</i>	52
6	Conclusões e Perspetivas futuras	57
6.1	Conclusões.....	57
6.2	Perspetivas de trabalho futuro	58
7	Bibliografia	59
ANEXOS	63

Índice de Figuras

Figura 2.1. Processo indústria de laticínios	3
Figura 2.2. Evolução da produção anual de leite em Portugal entre 2000 e 2013 (adaptado de INE)	4
Figura 3.1. Esquema de um sistema de lamas ativadas	15
Figura 3.2. Curva de crescimento típica de uma cultura descontínua (Fonseca & Teixeira, 2007)	20
Figura 3.3. Tipos de suportes	26
Figura 3.4. Perfil de oxigénio através de diferentes fases (adaptado de Masic et al. 2010)....	28
Figura 4.1. Esquema experimental do reator biológico com leito móvel.....	31
Figura 4.2. a) Reator com o inóculo e suportes; b) difusor; c) Reator a operar com efluente	31
Figura 5.1. (a) Evolução da CQO ao longo do tempo. (b) Evolução da remoção de CQO ao longo do tempo.	40
Figura 5.2. Evolução do CQO e da sua remoção ao longo do tempo	41
Figura 5.3. Evolução dos SSV e SST ao longo do tempo	42
Figura 5.4. Evolução dos SST, SSV e CQO ao longo do tempo.....	42
Figura 5.5. Evolução do CQO e da sua remoção ao longo do tempo	43
Figura 5.6. Evolução dos SSV e SST ao longo do tempo	44
Figura 5.7. Evolução dos SST, SSV e CQO ao longo do tempo.....	44
Figura 5.8. Evolução do CQO e da sua remoção ao longo do tempo	46
Figura 5.9. Evolução dos SST e SSV ao longo do tempo	46
Figura 5.10. Representação semi-logarítmica dos SSV e o respetivo ajuste.....	48
Figura 5.11. Representação da quantidade da biomassa formada em função da quantidade de substrato consumido e o respetivo ajuste.	48
Figura 5.12. Representação da relação entre $t/\ln(X/X_0)$ e $\ln(S_0/S)/\ln(X/X_0) + 1$ e o respetivo ajuste.....	50
Figura 5.13. Representação de X modelo, X experiência, S modelo e S da experiência.	51
Figura 5.14. Mecanismo LKM	53
Figura 5.15. Mecanismo GKM.....	54
Figura 5.16. (a) Ajuste da experiência 3 (E3) pelos modelos LKM e GKM. (b) Ajuste da experiência 4 (E4) pelos modelos LKM e GKM. (c) Ajuste da experiência 5 (E5) pelos modelos LKM e GKM e (d) Evolução de E3, E4 e E5 ao longo do tempo.	56

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Comparação do leite de cabra, ovelha e vaca (adaptado de Jandal, 1996)	5
Tabela 2.2. Características físicas e químicas dos efluentes da indústria de laticínios.....	7
Tabela 2.3. Valores Limite de Emissão (VLE) de acordo com o Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.	11
Tabela 4.1. Características do reator e dos suportes	31
Tabela 4.2. Volume de amostra por gama de CBO.....	35
Tabela 5.1. Características do efluente sintético	37
Tabela 5.2. Características das lamas.....	38
Tabela 5.3. Parâmetros cinéticos para sistema de lamas ativadas.....	52
Tabela 5.4. Parâmetros cinéticos para o modelo LKM e GKM.....	55

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Abreviaturas

CBO ₅	Carência bioquímica de oxigênio ao fim de 5 dias
COV	Compostos orgânicos voláteis
CQO	Carência química de oxigênio
CQOs	Carência química de oxigênio solúvel
CQOs _b	Carência química de oxigênio solúvel e biodegradável
FE	Fração de enchimento
FT	Fósforo total
GEE	Gases com efeito de estufa
IVL	Índice volumétrico de lamas
MBBR	Reator de leito móvel com biofilme
OD	Oxigênio dissolvido
SDT	Sólidos dissolvidos totais
SDV	Sólidos dissolvidos voláteis
SQE	Soma do quadrado do erro
SS	Sólidos suspensos
SSF	Sólidos suspensos fixos,
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
TKN	Azoto <i>Kjeldahl</i> total
TRH	Tempo de residência hidráulico
VLE	Valores limite de emissão

Símbolos

θ	Tempo de residência hidráulico, h
θ_c	Idade das lamas, h
μ	Velocidade específica de crescimento, h^{-1}
μ_{max}	Velocidade máxima específica de crescimento, h^{-1}
A/M	Razão alimento-microrganismo
C/N	Razão carbono-azoto
d_r	Diâmetro do reator, cm
d_s	Diâmetro do suporte, cm
h_r	Altura do reator, cm
K_d	Constante de decaimento endógeno, h^{-1}
K_s	Constante de substrato, $mg L^{-1}$
Q_{alim}	Caudal de alimentação, $L h^{-1}$
Q_e	Caudal de efluente tratado, $L h^{-1}$
Q_w	Caudal da corrente purga de lamas, $L h^{-1}$
S	Concentração de substrato, $mg L^{-1}$
S_0	Concentração de substrato em $t=0$, $mg L^{-1}$
V	Volume do reator, L
V_r	Volume útil do reator, L
V_s	Volume ocupado pelos suportes, L
V_{sed}	Volume de lamas sedimentadas por volume de amostra, $mL_{lamas sed}$ ($L_{amostra}$)
X	Concentração de sólidos suspensos voláteis, $mg L^{-1}$
X_0	Concentração de sólidos suspensos voláteis em $t=0$, $mg L^{-1}$
X_e	Concentração de sólidos suspensos voláteis no efluente tratado, $mg L^{-1}$
X_w	Concentração de sólidos suspensos voláteis na corrente purga de lamas, $mg L^{-1}$
Y	Coefficiente de rendimento de biomassa
z_s	Profundidade do suporte, cm

1 Introdução

1.1 Enquadramento do tema

Os problemas ambientais antropogénicos estão diretamente relacionados com a exploração intensiva dos recursos naturais, de forma a produzir bens e serviços destinados a satisfazer as necessidades de uma população mundial crescente e exigente.

A maior responsabilidade na degradação ambiental cabe, sem dúvida, à intensificação da atividade industrial que tornou as suas técnicas de produção cada vez mais sofisticadas com a ajuda dos avanços tecnológicos, comprometendo cada vez mais o meio ambiente, principalmente no que diz respeito à poluição dos meios hídricos, dos solos e do ar.

Os recursos hídricos são uma das principais fontes de vida do planeta e devem ser mantidos livres de qualquer tipo de poluição, uma vez que a água é um recurso natural indispensável a todos os seres vivos. A necessidade do uso racional da água e da melhoria da qualidade dos recursos hídricos é essencial para preservar o futuro do planeta, sendo fundamental a aplicação de tecnologias eficazes e económicas, além de processos eficientes que permitam a reutilização de água.

Neste contexto, surgem os reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) como um processo de tratamento de efluentes. Este sistema apresenta elevadas remoções de carência química de oxigénio, carência bioquímica de oxigénio e de azoto. O MBBR foi desenvolvido captando as vantagens de dois processos biológicos: processo convencional de lamas ativadas e o reator de leito fluidizado. Desta forma, tem como vantagens o facto de não precisar da etapa de reciclagem de lamas visto que a biomassa cresce aderida a suportes móveis. O biofilme tende a ser mais resistente a variações na composição do efluente, choques de carga, pH, temperatura e toxicidade, do que as convencionais lamas ativadas.

1.2 Objetivo do estudo

O objetivo principal do trabalho desenvolvido foi implementar um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente sintético de laticínios. Em simultâneo foi estabelecida uma matriz de trabalho mais específica, de forma a realizar:

- Avaliação experimental, à escala laboratorial, do crescimento microbiano e da degradação da matéria orgânica do efluente sintético de laticínio;

- Estudos cinéticos para descrever a degradação do efluente;
- Levantamento das condições de operação normalmente utilizadas em sistemas MBBR para implementar no sistema em estudo.

1.3 Estrutura da tese

A dissertação está organizada em seis capítulos, onde se encontra descrito todo o trabalho realizado.

Após a introdução, efetuada neste capítulo, em que se define o enquadramento ao tema e os objetivos do estudo e se apresenta a estrutura da dissertação seguem-se os capítulos descritos de seguida:

Capítulo 2: É feita uma descrição da indústria de laticínios e caracterizado este setor em Portugal bem como a sua evolução. É ainda efetuada uma revisão bibliográfica sobre os efluentes produzidos e os impactos ambientais causados por esta indústria.

Capítulo 3: São apresentados os processos de tratamento de efluentes de laticínios com especial incidência nos processos convencionais de lamas ativadas e do reator de leito móvel com biofilme.

Capítulo 4: É descrita a metodologia experimental onde se apresentam os materiais e equipamentos utilizados na instalação laboratorial e os métodos analíticos empregues no desenvolvimento deste trabalho.

Capítulo 5: São apresentadas as características do efluente sintético e do inóculo. É analisado o crescimento microbiano, a degradação da matéria orgânica e efetuado um estudo cinético, recorrendo a diversos modelos como o de Monod, Modelo Cinético *Lumped* e Modelo Cinético Generalizado.

Capítulo 6: São apresentadas as conclusões do estudo realizado e recomendações para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Indústria de laticínios

O leite é considerado um alimento muito nutritivo por conter todas as categorias de nutrientes necessários à alimentação do ser humano: água, proteínas, hidratos de carbono, gorduras, vitamina e sais minerais (Mimosa, 2013).

A história do leite teve início há 8000 anos quando o homem começou a domesticar e criar animais. Acredita-se que nessa altura, na Mesopotâmia, o homem tentou usar e trabalhar o leite para consumo humano. Com o tempo, apareceram novos instrumentos e inovações, técnicas na indústria de laticínios que conduziram a um aperfeiçoamento do processo de produção (Parmalat, 2008). Louis Pasteur teve um papel importante, uma vez que descobriu um processo para que o leite pudesse ser consumido pela população sem risco de contaminação. Esse processo, denominado por pasteurização, garante a eliminação de microrganismos e suas toxinas, reduz drasticamente o ambiente microbiano e mantém a maioria das propriedades nutricionais do leite. Contudo, o leite ainda não podia ser conservado uma vez que não existiam

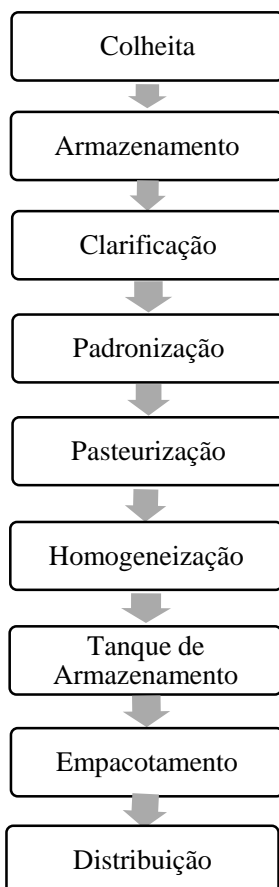


Figura 2.1. Processo indústria de laticínios

sistemas de refrigeração. Deste modo, apenas no século XX se conseguiu ter leite pasteurizado, com maior prazo de validade e praticamente isento de microrganismos.

O processo de produção de leite compreende várias etapas desde o momento em que é feita a sua colheita, até ao momento em que chega ao consumidor final. A Figura 2.1 ilustra, de forma esquematizada, todos os processos inerentes à indústria de laticínios (Kushwaha et al., 2011).

Após a colheita, o leite deve ser transportado a uma temperatura de 4 °C e sem adição de nenhum composto químico, para que as suas características não sejam alteradas. Ao chegar à fábrica, passa por uma unidade de clarificação onde a matéria suspensa é removida. Para que o teor de gordura do leite seja constante no produto final, este é padronizado, ou seja, mantém a percentagem de gordura constante, sendo este componente adicionado ou removido, consoante a especificação requerida. Seguidamente é pasteurizado, onde ocorre a eliminação de microrganismos patogénicos. Atualmente existem vários tipos de pasteurização consoante o tempo e a temperatura

utilizada: pasteurização lenta (30 minutos e 63°C), pasteurização rápida (15 segundos e 72°C) e pasteurização muito rápida (3-5 segundos e 103-150 °C). Por último, é processado por uma unidade de homogeneização que tem como finalidade distribuir uniformemente a gordura no leite, evitando a formação de nata. Para tal, utiliza-se um equipamento de alta pressão, onde o leite passa por pequenos orifícios, fazendo com que a gordura do leite seja fracionada em pequenos glóbulos. Estes glóbulos, não se conseguem voltar a agrupar em glóbulos maiores devido à existência de caseína, agente emulsificante. Se estes glóbulos se voltassem a agrupar iriam formar uma camada à superfície do leite e, conseqüentemente, o restante conteúdo não iria conter qualquer gordura.

Depois da passagem por estas unidades, o leite está em condições de ser embalado e distribuído.

2.1.1 Setor dos laticínios em Portugal e a sua evolução

Em Portugal, as espécies que incluem raças utilizadas na exploração leiteira são a bovina, a caprina e a ovina, sendo que a bovina assume um papel de destaque.

Os dados estatísticos publicados pelo Instituto Nacional de Estatística (INE), referentes à evolução anual de leite em Portugal, por espécie animal, entre 2000 e 2013, encontram-se compilados na Figura 2.2.

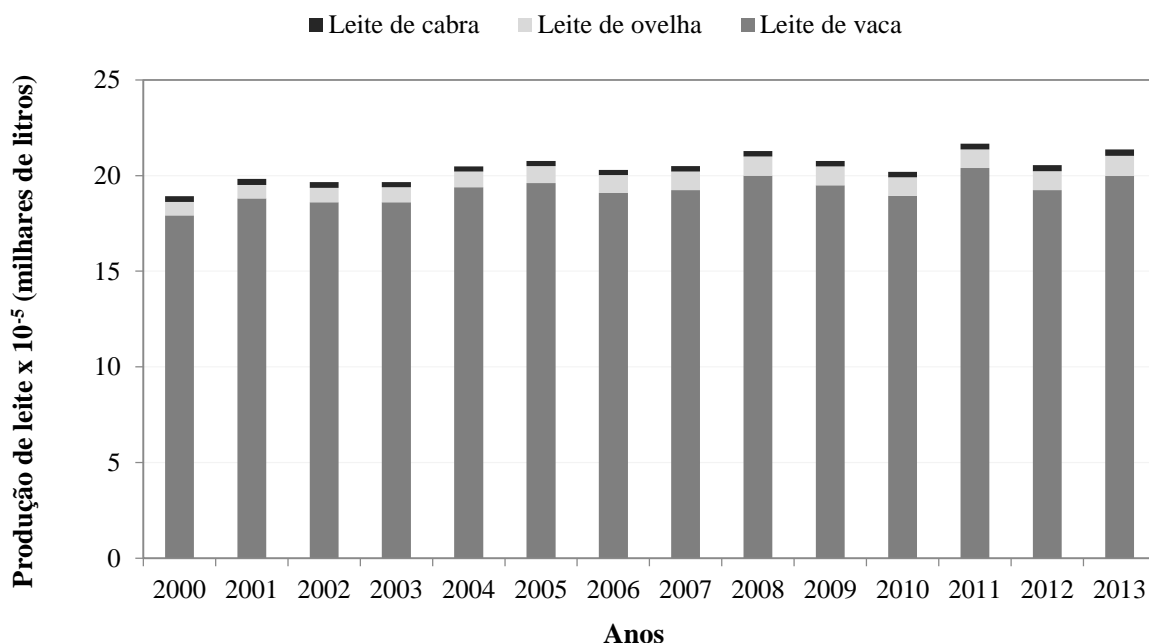


Figura 2.2. Evolução da produção anual de leite em Portugal entre 2000 e 2013 (adaptado de INE)

Pela análise desta figura constata-se que a produção de leite apresenta pequenas oscilações ao longo dos anos, encontrando-se estabilizada. A maioria do leite é produzido por vacas e o restante é produzido por ovelhas e cabras. A produção do leite de cabra tem vindo a aumentar (28000 – 34000 milhares de litros entre 2009 e 2013) devido ao consumo por pessoas que são alérgicas ao leite de vaca ou que sofrem de doenças digestivas, úlceras do estômago, colite, entre outras. Em termos de estrutura produtiva, o setor do leite assenta sobretudo na produção de produtos de baixo valor acrescentado unitário, onde o leite de consumo (na sua maioria UHT – *Ultra High Temperature*) assume um papel de destaque, seguido a enorme distância, pelos iogurtes, queijos e outros leites acidificados (Sottomayor, et al., 2012)

Segundo Jooyandeh & Aberoumand (2010), existem diferenças distintas nas características físico-químicas entre o leite de cabra, ovelha e vaca. O leite de cabra, comparativamente com o leite de vaca, apresenta melhor digestibilidade, alcalinidade, capacidade tampão e valores terapêuticos em nutrição e medicina. O leite de ovelha tem maior peso específico, viscosidade, índice de refração, acidez e ponto de fusão comparado com o leite de vaca. Os componentes do leite de cabra, ovelha e vaca são dados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Composição do leite de cabra, ovelha e vaca (adaptado de Jandal, 1996).

Componente	Cabra	Ovelha	Vaca
Gorduras (%)	3,80	7,62	3,67
Sólidos isentos de matéria gorda (%)	8,68	10,33	9,02
Lactose (%)	4,08	3,70	4,78
Proteína (%)	2,90	6,21	3,23
Caseína (%)	2,41	5,16	2,63
Proteínas do soro (%)	0,43	0,81	0,60
Ca (%)	0,194	0,160	0,184
P (%)	0,270	0,145	0,235
Cl (%)	0,154	0,270	0,105
Vitamina A (IU g ⁻¹ gordura)	39,00	25,00	21,00
Vitamina B ₁ (mg/ 100 ml)	68,00	7,00	45,00
Vitamina B ₁₂ (mg/100 ml)	210,00	36,00	159,00
Vitamina C (mg/ 100 ml)	20,00	43,00	2,00
Vitamina D (IU g ⁻¹ gordura)	0,70	ND	0,70
Energia (Cal/ 100 ml)	70,00	ND	69,00

A nível geral, a composição do leite de ovelha e de cabra é similar. Enquanto que o leite de ovelha contém mais gorduras, sólidos isentos de matéria gorda, proteínas, caseínas e

proteínas do soro, o leite de cabra é de fácil digestão devido à sua homogeneização natural que é superior à homogeneização mecânica do leite de vaca (Jandal, 1996). Esta característica do leite de cabra ajuda a explicar, em parte, a evolução existente na sua produção.

2.2 Efluentes líquidos das indústrias de laticínios

De entre as indústrias alimentares, a indústria de laticínios é considerada como sendo a maior fonte de produção de efluentes, gerando cerca de 0,2 – 10 litros de efluente por litro de leite, com uma geração média de 2,5 litros de efluente, por litro de leite processado (Kushwaha et al., 2011).

A qualidade e a quantidade dos efluentes da indústria de laticínios dependem do tipo de produto a ser processado, do sistema de produção adotado pela fábrica, dos métodos de operação, da gestão da água a ser aplicada e, conseqüentemente, da quantidade de água a ser conservada (Lorestani et al., 2012; Danalewich et al., 1998). Contudo, a maioria dos efluentes são produzidos durante as operações de limpeza, especialmente quando diferentes produtos são gerados na mesma unidade de produção levando a que, sempre que mudem de produto, todas as linhas tenham que ser limpas (Kushwaha et al., 2011). Estes resíduos, se não forem tratados, podem contribuir para um aumento de problemas severos de poluição (Wang et al., 2006).

Em geral, os resíduos gerados pela indústria de processamento de leite contêm elevadas concentrações de material orgânico tais como proteínas, hidratos de carbono e lípidos, assim como, elevadas concentrações de sólidos suspensos (SS), elevada carência bioquímica de oxigénio (CBO) e carência química de oxigénio (CQO), significativas concentrações de azoto, elevados teores de óleo/gorduras em suspensão, e variações nos valores de pH (Kushwaha et al., 2011; Wang et al., 2006). Para além destes fatores, o uso de ácido nítrico e fosfórico para limpeza e lavagem de maquinaria e tanques de armazenamento pode ter influência relevante sobre os níveis de nutrientes descarregados. Todos estes aspetos, aumentam a complexidade do tratamento dos efluentes gerados pela indústria de laticínios, especialmente em relação aos limites rigorosos estabelecidos para a descarga em águas superficiais, uma vez que estes compostos contêm surfactantes que têm um grande impacto nos ecossistemas aquáticos devido à sua elevada toxicidade (Andreottola et al., 2002; Arvanitoyannis & Giakoundis, 2006).

Para além de poder ser consumido no seu estado natural, o leite tem diversos derivados: manteiga, queijo, iogurtes, leite condensado, leite evaporado, leite em pó, entre outros. Deste modo as características dos efluentes e o seu grau de poluição irão depender do produto lácteo.

Na Tabela 2.2 estão representadas as características físicas e químicas dos efluentes provenientes dos processos de produção de diversos produtos lácteos.

Tabela 2.2. Características físicas e químicas dos efluentes da indústria de laticínios.

Tipo de efluente	pH	CBO₅ (mg/L)	CQO (mg/L)	ST (mg/L)	SST (mg/L)	SSV (mg/L)	Gorduras (mg/L)	FT (mg/L)	TKN (mg/L)	Referência
Laticínio	4,5-9,4	40-48000	80-95000	135-85000	24-4500	6-5360	-	12-132	-	Gutiérrez et al., 1991
Laticínio	6,69	-	15000	6,51	-	-	-	-	-	Mendes & Castro, 2005
Laticínio	6,23±0,54	104,25±9,2	182,75±21,5	101±5,68	-	-	-	-	-	Mishra et al., 2000
Laticínio	-	8239±4098	18045±8341	-	7175±5432	-	4890±5774	-	29±13	Arbeli et al., 2006
Laticínio	8-11	1200-4000	2000-6000	-	350-1000	330-940	-	-	50-60	Ince, 1998
Laticínio	-	377-2214	189-6219	-	188-2330	152-2155	-	0,2-48	3,5-137	Andreottola et al., 2002
Manteiga	12,08	2423,3	8925,9	-	5066,5	-	2882,4	-	-	Janczukowicz et al., 2008
Queijo	4,7	-	-	-	2500	-	-	280	830	Gavala et al., 1999
Queijo	7,90	3456,7	11753,0	-	939,5	-	330,5	-	-	Janczukowicz et al., 2008
Gelado	5,2	2450	5200	3900	3100	2100	-	-	60	Borja & Banks, 1995
Gelado	6,7±0,1	-	4934±1159	-	1120	-	610	-	-	Monroy et al., 1994
Soro de leite	7,0±2	896±310	1624±556	-	261±180	188±149	-	-	109±80	Fang, 1991

Observando a Tabela 2.2 comprova-se que os efluentes das indústrias de laticínios são caracterizados por variações significativas de pH (4,5 – 12), CQO (80 – 95 000), CBO₅ (40 – 48 000), ST (135 – 85 000), FT (12 – 280) e TKN (60 – 830). As variações no pH estão relacionadas com os agentes de limpeza e desinfetantes usados nas operações de limpeza. Detergentes alcalinos, tipicamente com pH entre 10 e 14, são usados geralmente, para saponificação de lípidos e para uma remoção efetiva de substâncias proteicas, já os detergentes com pH entre 1,5 a 6,0 são usados, para remoção de depósitos minerais (Wang et al., 2006). Os

níveis de sólidos suspensos (SS) e sólidos suspensos voláteis (SSV) são utilizados para avaliar a tratabilidade das águas residuais. Os SS nos efluentes de laticínios podem originar-se a partir de leite coagulado, coalho de queijo ou ingredientes aromatizantes. Quando a razão SSV:SS é elevada, quer dizer que a maioria dos sólidos é de natureza orgânica, tratando-se de um efluente facilmente biodegradável (Danalewich et al., 1998). A variação existente nos ST, CBO₅ e CQO está relacionada com o caudal de efluente, com a estação do ano em que o produto é produzido, com o método de operação adotado pela fábrica, entre outros fatores. É aconselhável que o efluente antes de ser tratado passe por uma unidade de processamento primário para que os sólidos sejam removidos. Se tal não acontecer, a concentração de CQO pode aumentar devido à solubilização dos sólidos na fase líquida (Wang et al., 2006).

Em efluentes da indústria de laticínios, o azoto forma-se principalmente a partir das proteínas do leite, podendo estar presente como azoto orgânico na forma de proteínas, ureia e ácidos nucleicos ou então na forma iónica como NH₄⁺, NO₂⁻ e NO₃⁻. O fósforo é encontrado principalmente na forma inorgânica como o ortofosfato (PO₃⁴⁻) e polifosfato (P₂O₇⁴⁻) (Kushwaha et al., 2011).

Estes efluentes para além de terem na sua composição azoto e fósforo têm também outros elementos nomeadamente potássio (K), sódio (Na), cálcio (Ca), magnésio (Mg), alumínio (Al), manganês (Mn), níquel (Ni), cobre (Cu), cobalto (Co) e ferro (Fe). Os elevados valores de concentração de sódio indicam a larga utilização de produtos de limpeza alcalinos. Os metais pesados, como o cobre e o níquel, são tóxicos e inibidores para as bactérias em concentrações de 1 mg/L. Se estes elementos estiverem presentes em baixas concentrações não são um impedimento ao tratamento biológico (Danalewich et al., 1998).

As gorduras e óleos são essencialmente triglicéridos, constituídos por ácidos gordos de cadeia longa e uma molécula de glicerol. As gorduras quando presentes num efluente podem criar vários problemas a nível operacional devido à sua estrutura molecular. Durante o tratamento aeróbio podem bloquear o processo de transferência de oxigénio na degradação biológica, enquanto que no processo anaeróbio, podem solidificar a baixas temperaturas e, desta forma, causar o entupimento e odores desagradáveis. Para além disto, os ácidos gordos de cadeia longa são tóxicos para os vários microrganismos (Daverey & Pakshirajan, 2015). As indústrias alimentares são as que normalmente fazem descargas de efluentes que contêm elevadas quantidades de gorduras e óleos. No caso da indústria de laticínios as operações de limpeza e higienização são as que mais geram gorduras e óleos.

Desta forma, é essencial remover as gorduras e óleos dos efluentes da indústria de laticínios antes de serem tratados a nível biológico.

2.3 Impactos ambientais

As preocupações ambientais envolvendo a indústria de laticínios deixaram de ter o foco exclusivo na qualidade da água passando a abranger as alterações climáticas e os problemas relativos à qualidade do ar (Place & Mitloehner, 2010).

A qualidade do ar é um componente relevante do ambiente, determinante para a saúde pública e para o equilíbrio dos ecossistemas, exercendo uma forte influência na fauna, flora e até no património construído. A indústria de laticínios contribui para a poluição do ar através das emissões por parte dos animais, sistemas de cultivo e desperdícios. Os poluentes que geram maiores preocupações são: partículas que podem reduzir a visibilidade e diminuir a intensidade da luz; o amoníaco (NH_3) que pode causar problemas respiratórios nos humanos e os compostos orgânicos voláteis (COV) que contribuem para a formação do ozono troposférico (O_3) quando combinado com outros óxidos de azoto (NO_x) e a luz solar (Place & Mitloehner, 2010).

Relativamente à qualidade da água, as indústrias de laticínios produzem quantidades razoáveis de efluentes líquidos com elevada carga orgânica, podendo levar ao aumento do consumo do oxigénio dissolvido na água por parte das bactérias e outros microrganismos. Deste modo, quando os efluentes são descarregados nos cursos de água, têm impactos negativos no meio ambiente, pois os peixes e outros organismos aquáticos não terão oxigénio suficiente para as suas necessidades, morrendo por asfixia.

Por último, falta analisar como as indústrias de laticínios contribuem para as alterações climáticas. As alterações climáticas sempre foram registadas ao longo de milhares de anos. O problema prende-se com o facto de, no último século, estas variações terem sofrido uma forte aceleração e a tendência é que tomem proporções ainda mais caóticas se não forem tomadas medidas. Por exemplo, a temperatura à superfície da Terra aumentou em média 0,4 °C desde 2000 e, estima-se que aumente, em média 3,7 °C até ao final do século (Von Keyserlingk et al., 2013). Este facto está relacionado, principalmente, com o aumento do uso de combustíveis fósseis e com as emissões de gases com efeito de estufa (GEE). De entre os GEE o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e dióxido de azoto (N_2O) são os mais importantes e são responsáveis pelo aquecimento global, se bem que de forma diferente. O CO_2 é o que mais contribui para o aquecimento global, é um subproduto da respiração celular aeróbia e da combustão de combustíveis fósseis. Se o CO_2 emitido pela respiração dos animais utilizados na indústria de laticínios não é considerado o que mais contribui para as alterações climáticas pois estes consomem plantas que usam o CO_2 durante a fotossíntese, já o dióxido de carbono, emitido pela produção de leite, a partir da queima de combustíveis fósseis, para uso na

exploração, transporte e geração de energia elétrica, tem sido considerada uma fonte de GEE em várias Análises do Ciclo de Vida (ACV) (Place & Mitloehner, 2010).

As emissões de metano estão relacionadas com a fermentação que se dá no sistema digestivo dos animais e com os seus dejetos. A quantidade de CH₄ emitida por animal varia devido a inúmeros fatores, tais como, a alimentação, o tipo de processamento, a percentagem de hidratos de carbono e de lípidos ou ainda, se é adicionado algum aditivo que altere a microbiologia do sistema.

O dióxido de azoto é um GEE bastante volátil, formado através do processo microbiano durante a desnitrificação do nitrato (NO₃) em azoto (N₂). A maior fonte de N₂O na indústria leiteira está relacionada com o armazenamento do estrume durante longos períodos de tempo e com a adição deste nas terras.

De forma a fazer face ao problema das alterações climáticas, existem essencialmente, duas linhas de atuação – mitigação e adaptação. A mitigação é um processo que visa reduzir a emissão de GEE para a atmosfera (APA, 2015) e pode ser separada em duas abordagens: reduzir diretamente emissões de fontes conhecidas ou reduzir as emissões do ciclo de vida, por base de unidade de saída, através de melhorias na eficiência de produção (Place & Mitloehner, 2010). Por sua vez, a adaptação, é o processo que procura minimizar os efeitos negativos dos impactos das alterações climáticas, nos sistemas biofísicos e socioeconómicos (APA, 2015).

A eficiência de produção na indústria de laticínios pode ser definida como a minimização da quantidade de entradas (alimentação, combustíveis fósseis) e saídas (NH₃, GEE) para produzir uma dada quantidade de leite. Em conformidade, a melhoria na eficiência de produção pode ser alcançada minimizando os resíduos, maximizando a produção de leite por cabeça de gado e o tempo em que o gado tem melhor eficiência, sem sacrificar a sua saúde e bem-estar e, conseqüentemente diminuir as emissões de ciclo de vida da produção de leite por unidade de leite.

2.4 Legislação ambiental

A legislação ambiental é abrangente, complexa e dispersa, no entanto o seu conhecimento e cumprimento é de fundamental importância para a proteção do meio ambiente e da saúde pública. O decreto-lei n.º 236/98 de 1 de Agosto regulamenta as normas referentes à descarga das águas residuais na água e no solo, estabelecendo normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático.

Na Tabela 2.3 estão apresentados os valores de limite de emissão (VLE) de descarga de águas residuais com maior relevância para a indústria de laticínios.

Tabela 2.3. Valores Limite de Emissão (VLE) de acordo com o Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto.

Parâmetros	Expressão dos resultados	VLE ⁽¹⁾
pH	Escala de Sorensen	6,0-9,0 ⁽²⁾
Temperatura	°C	Aumento de 3°C ⁽³⁾
CBO ₅ , 20° C	mg/L O ₂	40
CQO	mg/L O ₂	150
SST	mg/L	60
Óleos e gorduras	mg/L	15
		10
Fósforo total	mg/L P	3 (em águas que alimentem lagoas ou albufeiras)
		0,5 (em lagoas ou albufeiras)
Azoto total	mg/L N	15
Nitratos	mg/L NO ₃	50

(1) VLE – valor limite de emissão, entendido como média mensal, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês, que não deve ser excedido. O valor diário, determinado com base numa amostra representativa da água residual descarregada durante um período de vinte e quatro horas, não poderá exceder o valor médio mensal (a amostra num período de vinte e quatro horas deverá ser composta tendo em atenção o regime de descarga das águas residuais produzidas).

(2) O valor médio diário poderá, no máximo, estar compreendido no intervalo 5,0-10,0.

(3) Temperatura do meio receptor após a descarga de água residual, medida a 30 m a jusante do ponto de descarga, podendo o valor médio exceder o valor médio mensal do 2°C.

Comparados os valores limite de emissão permitidos por lei (Tabela 2.3) com as características físicas e químicas típicas dos efluentes de laticínios (Tabela 2.2 – Pag.7), torna-se evidente, a necessidade de desenvolver sistemas de tratamento mais adequados para este tipo de águas residuais, por forma a minimizar o seu impacto sobre os ecossistemas.

3 Processos de tratamento de efluentes da indústria de laticínios

Hoje em dia, têm vindo a ser utilizados diversos processos para tratamento de efluentes da indústria de laticínios. No entanto, existem dois requisitos aos quais estes sistemas têm de obedecer, sendo eles, recuperar componentes valiosos, principalmente proteínas e lactose e degradar as substâncias que podem alterar negativamente a qualidade da água (Escobar et al., 2004).

As técnicas mais comuns para o tratamento deste tipo de efluente passam pela utilização de separadores água-óleo, equalizadores de caudal e clarificadores para a remoção de sólidos suspensos (Kushwaha et al., 2011). Por norma, a utilização destes tratamentos é insuficiente, sendo necessário a sua conjugação com outro tipo de tecnologias pois, na maioria dos casos, as substâncias poluentes são predominantemente compostos biodegradáveis. Assim, o modo de conversão que se revela mais económico é a utilização destes compostos como nutrientes, por numa cultura microbiana mista, num reator biológico (Fonseca & Teixeira, 2007). Deste modo, os processos biológicos são utilizados como tratamento secundário, tendo em conta a dependência de oxigénio dos microrganismos responsáveis pelo tratamento de resíduos, podendo estes, ser classificados em processos aeróbios ou anaeróbios.

Os processos aeróbios envolvem degradação microbiana e oxidação de resíduos na presença de oxigénio. Existem vários tipos de processos aeróbios para tratamento de efluentes de indústrias de laticínios, tais como: lamas ativadas; reator de leito móvel com biofilme (*moving bed biofilm reactor* - MBBR); *sequencing batch reactor* (SBR); filtros biológicos e lagoas de estabilização (Escobar et al., 2004). Ao utilizar estes sistemas consegue-se atingir uma boa remoção de CQO, CBO e de nutrientes, obtendo um efluente com qualidade excelente. No entanto, existem algumas desvantagens, sendo elas: - elevada energia requerida com o fornecimento de ar, principalmente quando se trata de efluentes com elevada carga orgânica; - maior produção de biomassa o que leva a que o volume de lamas a rejeitar seja maior; - limitação ao nível da eficiência da sedimentação das lamas (Kushwaha et al., 2011).

No caso dos efluentes de laticínios, a eficácia do tratamento biológico, depende da quantidade de lactose, gorduras e proteínas. Algumas proteínas do leite, como por exemplo a caseína, são resistentes à biodegradação, como tal, para que sejam biodegradadas precisam de microrganismos que tenham sido adaptados a esta proteína. Relativamente à lactose, esta é

biodegradada a ácido propanoico, etanol e acetato. A decomposição da lactose não é um problema, se estiver na presença de outros compostos que tenham na sua constituição azoto e fósforo mas, se os efluentes de laticínios apresentarem elevada concentração de lactose e compostos orgânicos, a decomposição pode ser mais difícil. A biodegradação da gordura pode ser complexa uma vez que a sua taxa de biodegradabilidade é muito baixa pois as gorduras geram glicerol e longas cadeias de ácidos gordos. Se o glicerol não causa inibição as cadeias de ácidos gordos, saturados e insaturados, podem produzir efeitos nocivos em vários microrganismos, especialmente em bactérias metanogénicas (Janczukowicz et al., 2008).

Os processos anaeróbios envolvem a decomposição de matéria orgânica e/ou inorgânica na ausência de ar. Deste modo, estes processos não precisam de fornecimento de oxigénio, não tendo custos de energia associados. Os processos mais utilizados para tratamento de efluentes de laticínios são *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) e filtros anaeróbios.

Os processos anaeróbios tratam somente poluentes carbonáceos com a subsequente produção de metano, enquanto o material orgânico azotado é parcialmente convertido a amónio, não sendo este um composto desejável. A eficiência de remoção de fósforo é também baixa. Assim, um tratamento compatível com os limites de descarga legislados, não pode ser apenas anaeróbio mas sim a sua conjugação, com um processo aeróbio (Kushwaha et al., 2011). Em muitos estudos, o tratamento anaeróbio é seguido de tratamento aeróbio, para que no primeiro, exista a redução de matéria orgânica solúvel e no segundo ocorra a remoção de amónio (Chen et al., 2008).

Em seguida, apresenta-se uma revisão sobre as características do MBBR em alternativa aos processos convencionais de lamas ativadas para tratamento de efluentes de laticínios, onde são abordados os aspetos mais relevantes, as vantagens e desvantagens de cada processo.

3.1 Processos convencionais de lamas ativadas

O tratamento por lamas ativadas foi introduzido pela primeira vez em Inglaterra em 1914, sendo atualmente, o processo que mais se aplica no tratamento de águas residuais domésticas, em todo o Mundo. O nome, lamas ativadas, advém do processo envolver a produção de massas biologicamente ativas capazes de estabilizar, aerobicamente, os resíduos (Metcalf & Eddy, 1972).

Por definição, o processo de tratamento por lamas ativadas contém três componentes básicos (Metcalf & Eddy, 1972):

- um tanque de arejamento, onde os microrganismos se encontram em suspensão e em condições de arejamento, que conduzem a condições aeróbias;
- tanques de sedimentação onde se promove a separação sólido-líquido;
- sistema de recirculação ao tanque de arejamento dos sólidos retidos no fundo do decantador.

No tanque de arejamento, estabelecem-se condições que permitem o desenvolvimento rápido de microrganismos aeróbios que, através das suas atividades metabólicas, reduzem o conteúdo orgânico do efluente a tratar. À medida que os microrganismos assimilam a matéria orgânica do efluente e se reproduzem, a CQO desse efluente diminui e aumenta o número de células vivas no sistema, dando origem à produção de lamas. Seguidamente, pode proceder-se à separação das lamas no sedimentador secundário pois, por norma, apresentam um bom Índice Volumétrico de Lamas (IVL).

Estabelecido o equilíbrio do sistema para um intervalo de valores da relação alimento/microrganismos (A/M), as lamas produzidas em excesso são extraídas do sistema e submetidas a tratamento adequado. As restantes lamas separadas, conjuntamente, com as lamas em excesso, são recirculadas para o tanque de arejamento.

A Figura 3.1 apresenta um esquema de um sistema de lamas ativadas.

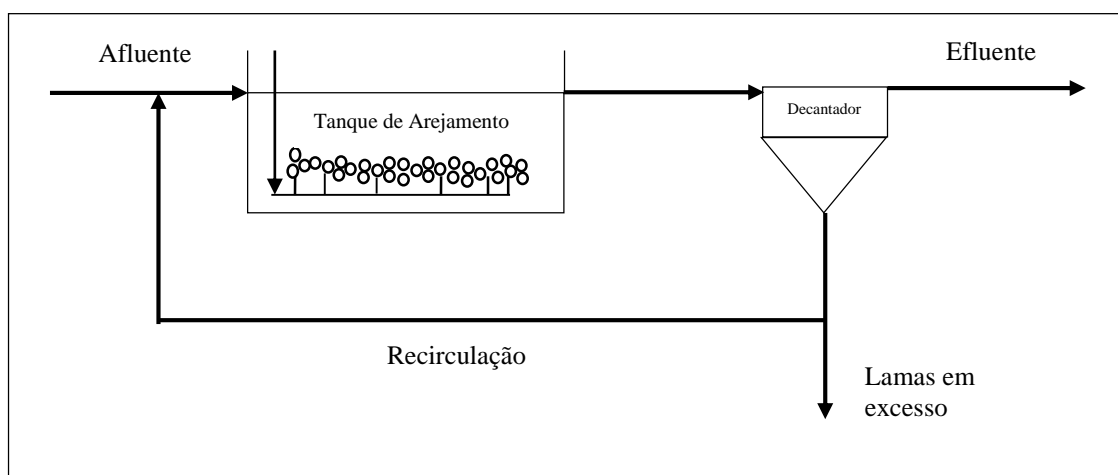


Figura 3.1. Esquema de um sistema de lamas ativadas

3.1.1 Arejamento e consumo de oxigênio

A agitação provocada pelo arejamento promove a uniformidade do sistema, mas também interfere com os mecanismos de desenvolvimento de microrganismos, dado que a taxa a que ocorrem, pode influenciar ou mesmo controlar a taxa de crescimento microbiano. Quanto maior o grau de agitação, maior a erosão do floco de lamas, diminuindo a quantidade de biomassa fixada, originando flocos menos densos, favorecendo o acesso de substrato a todas as zonas no interior do biofilme.

O arejamento pode ser conseguido através de difusores ou por arejadores de superfície. O arejamento por difusores deve ser usado quando o tanque tem mais de três metros de profundidade, para que sejam conseguidas as condições ideais de mistura e oxidação, dentro do tanque. Neste caso, os difusores são colocados estrategicamente no fundo do tanque, permitindo a transferência do oxigênio para o meio, à medida que a bolha de ar se eleva à superfície. Este mecanismo acarreta desvantagens, designadamente, a colmatção dos poros devido a impurezas.

Os arejadores de superfícies consistem em impulsores totalmente ou parcialmente submersos, acoplados a motores montados sobre flutuadores ou estruturas fixas, conseguindo uma transferência adequada de oxigênio.

A eficiência de transferência de oxigênio depende de diversos fatores, incluindo o tipo, tamanho e forma do difusor, o caudal de ar, a profundidade de submersão, a geometria do tanque e a localização do difusor e as características do efluente.

No sistema de lamas ativadas, a concentração de oxigênio dissolvido no tanque deve ser mantida entre os 1,5 e os 2 mg/L. Valores acima dos 4 mg/L não interferem significativamente na operação, mas aumentam consideravelmente os custos de energia.

3.1.2 Principais microrganismos presentes nas lamas ativadas

De forma geral, a biomassa num processo de lamas ativadas é constituída por 95% de bactérias, sendo os restantes 5% relativos a fungos, protozoários e metazoários.

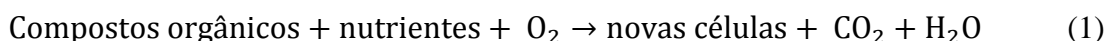
Os géneros de bactérias mais importantes são *Acinetobacter*, *Arthrobacter*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Citromonas*, *Chromobacterium*, *Flavobacterium*, *Flexibacter*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* e *Zoogloea*. Bactérias de outros géneros são encontradas em menor abundância, menor frequência, ou somente em algumas condições específicas como no caso das bactérias associadas à remoção biológica de azoto, como

Nitrosomonas e *Nitrobacter*, bactérias metabolizadoras de enxofre como *Beggiatoa* e *Thiothrix*, e bactérias filamentosas como *Sphaerotilus*, *Haliscomenobacter*, *Microthrix* e *Nostocoida* (Eckenfelder & Grau, 1992).

As condições de temperatura e pH têm um efeito importante sobre a seleção, sobrevivência e crescimento dos microrganismos. Em geral, o crescimento ótimo para um determinado microrganismo, ocorre dentro de um intervalo estreito de temperatura e pH. Deste modo, as bactérias podem designar-se por termófilas quando a velocidade de crescimento é maior para temperaturas superiores a 40 °C, mesófilas (maior crescimento a temperaturas ambientes entre 20 °C e 40 °C) e psicrófilas (maior crescimento a temperaturas inferiores a 20 °C). O pH é também um fator determinante para o crescimento dos microrganismos. A maioria das bactérias não pode tolerar níveis de pH acima 9,0 ou abaixo de 4,0. Geralmente, o pH ótimo para o crescimento bacteriano situa-se entre 6,5 e 7,5 (Metcalf & Eddy, 1972).

3.1.3 Metabolismo microbiano

No processo de lamas ativadas, o princípio de depuração emprega flocos biológicos como elementos ativos, os quais, transformam a matéria orgânica (substrato), por oxidação, em novos microrganismos, dióxido de carbono e água, na presença de oxigênio. Este processo é denominado por metabolização e é descrito pela reação 1.



Segundo Fonseca & Teixeira (2007), o metabolismo do carbono orgânico é considerado o processo mais importante no tratamento biológico de águas residuais. Vários passos são responsáveis pela rápida remoção inicial de compostos orgânicos após o contacto com os flocos de lamas ativadas. O conjunto destes passos é genericamente denominado biosorção e inclui:

- penetração da fração suspensa de carbono orgânico na estrutura dos flocos;
- adsorção superficial de matéria orgânica coloidal ou de compostos orgânicos solúveis de elevada massa molecular;
- incorporação de compostos orgânicos de baixo peso molecular, rapidamente biodegradáveis, nas células bacterianas.

Após o processo de biosorção, dá-se o metabolismo intracelular do carbono orgânico que integra a decomposição de moléculas complexas em metabolitos simples, as reações catabólicas ou de oxidação, que geram CO₂, nutrientes e energia para todas as necessidades celulares e as

reações anabólicas ou de assimilação, levando à síntese de nova biomassa ou à constituição de reservas. Por fim, a fração que não é convertida no reator biológico, que se apresenta como inerte, pode ficar em solução ou ser removida por adsorção simples na biomassa purgada.

3.1.4 Conversão de azoto

Para que possa ser efetuada a descarga do efluente em meio hídrico, é necessário garantir que a concentração de azoto seja mínima. A remoção de azoto em lamas ativadas corresponde à implementação dos processos de nitrificação e desnitrificação. Estes processos são essenciais para o tratamento de efluentes mas contribuem substancialmente para a produção dos gases com efeito de estufa (GEE).

O processo de nitrificação consiste na conversão de amónio (NH_4^+) a nitrato (NO_3^-) e é levado a cabo por dois grupos de bactérias químio-litotróficas, vulgarmente denominadas bactérias nitrificantes, que operam sequencialmente.

Os géneros do tipo *Nitrosomonas* convertem NH_4^+ a NO_2^- :



Os géneros do tipo *Nitrobacter* convertem NO_2^- a NO_3^- :

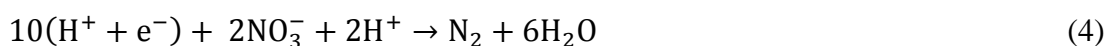


Este processo consome oxigénio, baixa a alcalinidade e gera energia que é utilizada pelas bactérias para assimilação de CO_2 . Dado que a taxa de crescimento das *Nitrosomonas* é geralmente inferior à das *Nitrobacter*, o passo limitante no processo de nitrificação é, normalmente, a conversão de amónio a nitrito. Geralmente, pode considerar-se que a nitrificação ocorre em simultâneo com a oxidação da matéria orgânica num reator biológico de tratamento aeróbio, apesar destas conversões serem realizadas por grupos distintos de microrganismos.

As reações de nitrificação podem ser influenciadas por diversos fatores, tais como: as concentrações de amónio e nitrito, que podem exercer inibição sobre o crescimento das espécies nitrificantes; a concentração de oxigénio dissolvido; a temperatura; o pH; a alcalinidade; a razão C/N na alimentação e a presença de outros compostos inibitórios (Arp, 2009; Fonseca & Teixeira, 2007).

O processo de nitrificação não conduz a uma remoção efetiva de azoto da água residual tratada e, como tal, não previne os processos de eutrofização no meio hídrico recetor, mas prepara a carga azotada para ser eliminada através da desnitrificação que converte em azoto molecular.

A desnitrificação consiste na redução dos nitratos ou nitritos em azoto molecular em ambiente anóxico, em que os nitratos e os nitritos funcionam como aceitador final na cadeia de transporte de eletrões, quando uma fonte orgânica de carbono está disponível. A equação seguinte descreve a reação global de desnitrificação (Fonseca & Teixeira, 2007):



A desnitrificação resulta geralmente da atuação de uma grande diversidade de bactérias aeróbias facultativas, ou seja, podem utilizar outras fontes de oxigénio além do oxigénio molecular, nomeadamente, o nitrato e o nitrito. Deste modo, a desnitrificação pode ser aproveitada para a remoção de uma parte significativa da matéria orgânica alimentada.

3.1.5 Crescimento bacteriano

As bactérias reproduzem-se por fissão binária, bipartição ou cissiparidade, em que a célula original se divide em dois novos organismos. O tempo necessário para cada divisão, denominado de tempo de duplicação, pode variar desde dias, até menos que 20 minutos. Desta forma, o crescimento é exponencial.

A evolução típica da concentração de biomassa ao longo do tempo num processo descontínuo, encontra-se representada na Figura 3.2, onde podem ser encontrados quatro períodos distintos:

- **Fase de arranque:** É referente à fase de adaptação. Após a adição de um inóculo num meio de cultura, a fase de latência representa o tempo necessário para que os organismos se adaptem ao seu novo ambiente e se comecem a reproduzir.
- **Fase exponencial:** É caracterizada pelo aumento exponencial da concentração celular com o tempo.
- **Fase estacionária:** A população permanece constante. Este comportamento pode registar-se quando se esgota o substrato ou os nutrientes responsáveis pelo crescimento das células ou quando o crescimento de novas células é compensado pela morte de células velhas.

-Fase de morte: Nesta fase, a taxa de mortalidade das bactérias excede a produção de novas células.

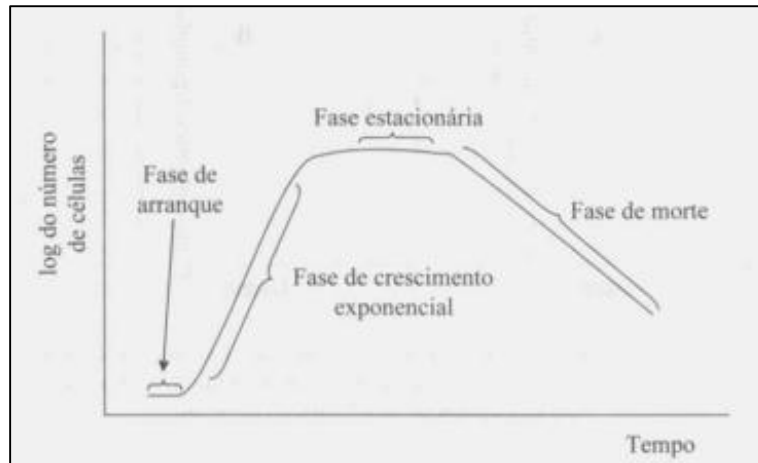


Figura 3.2. Curva de crescimento típica de uma cultura descontínua (Fonseca & Teixeira, 2007)

Segundo Fonseca & Teixeira (2007), existem desvios a esta representação da evolução da biomassa com o tempo, em reator descontínuo, podendo ocorrer:

- redução da concentração de células viáveis na fase de arranque como consequência da adaptação da biomassa do inóculo a novas condições de fermentação;
- consumo sequencial de dois substratos. Após o esgotamento do primeiro substrato, pode ocorrer uma segunda fase de arranque, durante a qual as células se estão a adaptar ao novo substrato;
- multiplicação simultânea, caso todas as células estejam, exatamente, no mesmo estado fisiológico. Este fenómeno, caso ocorra, desaparece ao fim de uma ou duas duplicações celulares e origina uma fase de arranque mais curta do que é usual;
- sobre-avaliação da concentração celular no início da fase estacionária, como consequência de alterações fisiológicas da biomassa quando entra nesta fase.

3.1.6 Cinética de degradação biológica

Na fase de crescimento exponencial de uma cultura descontínua, quando nenhum dos nutrientes é limitante, a variação de $\ln X$ com o tempo é linear, como se observa na equação 5.

$$\ln X = \ln X_0 + \mu t \quad (5)$$

Diferenciando esta equação em ordem ao tempo, fica:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (6)$$

Desta forma, a equação 6, traduz que a taxa de crescimento depende apenas da taxa específica de crescimento, μ , e da densidade populacional instantânea. A taxa específica de crescimento depende do organismo em causa.

Em 1950 Monod propôs a seguinte equação (7) para exprimir a dependência entre a taxa específica de crescimento e a concentração de substrato, uma vez que a velocidade específica de crescimento depende das variáveis ambientais (temperatura, pH, nutrientes) que o meio de cultura proporciona às células e da concentração de substrato limitante. O substrato limitante é muitas vezes a fonte de carbono, a de azoto ou oxigénio.

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{k_s + S} \quad (7)$$

em que k_s é a constante de substrato, que toma valores tanto mais baixos quanto maior é a afinidade de microrganismos com o substrato e, μ_{\max} , a velocidade específica máxima de crescimento, a valores fixos de temperatura e pH.

Numa cultura em descontínuo, as concentrações iniciais de substrato são normalmente umas ordens de grandeza superiores ao valor de k_s respetivo. Desta forma, pela equação 7, o valor de μ será igual a μ_{\max} , durante a fase exponencial. No decorrer da cultura, vai haver um instante em que a concentração de substrato, S , fica reduzida a um valor próximo de $10 k_s$. Este acontecimento determina o fim da fase de crescimento exponencial e o substrato em questão é o substrato limitante, nas condições de crescimento utilizadas. Nesse instante da cultura, a concentração é, em geral, suficientemente elevada para levar à exaustão do substrato limitante, o que explica o facto de o tempo entre o fim da fase exponencial e o início da fase estacionária ser, em geral muito curto.

O crescimento celular resulta da transformação do substrato em biomassa. A taxa de consumo de substrato está relacionada com a taxa de crescimento celular, através da relação:

$$\frac{dX}{dt} = -Y \left(\frac{dS}{dt} \right) \quad (8)$$

onde Y é o coeficiente de rendimento de biomassa relativamente ao substrato, ou seja, a quantidade de biomassa obtida por unidade de massa de substrato consumido para o crescimento. Integrando a equação 8, obtém-se:

$$X - X_0 = Y(S_0 - S) \quad (9)$$

A distribuição da idade das células no sistema é diferente, sendo que nem todas se apresentam na fase de crescimento exponencial. Deste modo a expressão que exprime o crescimento celular deve ser corrigida e ter em conta a energia requerida para a manutenção das células, morte de células e predação (células que são consumidas por outras). Normalmente estes fatores são agrupados e admite-se que o decaimento de células causado por eles é proporcional à massa de células presentes. Este decaimento é designado por decaimento endógeno. A expressão de decaimento endógeno pode ser expressa pela seguinte equação:

$$r_d = -k_d X \quad (10)$$

onde k_d é a constante de decaimento endógeno.

Assim, a taxa de crescimento deve ser corrigida considerando o decaimento endógeno, ficando:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} - k_d \quad (11)$$

3.1.7 Parâmetros operacionais

Como tem sido referido ao longo deste capítulo, existem condições ideais para uma boa operacionalidade do sistema, quer a nível de fatores ambientais quer a nível de parâmetros de projeto.

3.1.7.1 Temperatura

A temperatura afeta o metabolismo dos microrganismos das lamas ativadas, a taxa de transferência de oxigénio e as características de sedimentação das lamas, uma vez que, o aumento de temperatura induz o aumento da atividade microbológica e, conseqüentemente aumenta a taxa de remoção de substrato e diminui a solubilidade do oxigénio.

3.1.7.2 pH

O pH ótimo das bactérias situa-se entre 6,5 – 7,5. Quando as bactérias estão presentes num meio em que o valor de pH é acima desse valor, a sua atividade microbiana é inibida, quando o meio apresenta valores abaixo do limite mínimo, irá favorecer o aparecimento de fungos que irão competir com as bactérias pelo substrato. Grandes variações do valor de pH podem alterar o equilíbrio microbiano do sistema e causar deterioração da qualidade do efluente final.

3.1.7.3 Presença de nutrientes

O tratamento biológico é maximizado pelo balanço ao azoto e ao fósforo, pois estes, a seguir ao carbono, são os compostos que mais limitam o crescimento biológico. O carbono é o principal elemento para a formação dos seres vivos, o azoto tem papel importante na formação de aminoácidos e o fósforo é necessário para a síntese dos ácidos nucleicos. Para que haja uma boa remoção de CBO_5 a 20°C no tratamento das águas residuais, estas devem ter uma razão $\text{CBO}_5^{20^\circ\text{C}}:\text{N}:\text{P}$ de 100:5:1. Outros nutrientes como o ferro e o enxofre podem limitar a atividade das lamas, embora não seja muito comum.

3.1.7.4 Tempo de retenção hidráulico

O tempo de retenção hidráulico (TRH) é o tempo teórico que um determinado volume de afluente permanece no tanque. Por norma, estes valores, expressos em horas, são selecionados com base nas características do afluente a tratar e no respetivo grau de tratamento desejado. O TRH deve ser suficientemente longo de forma a remover a máxima quantidade possível de matéria orgânica.

3.1.7.5 Índice volumétrico das lamas

A partir do índice volumétrico das lamas (IVL) pode inferir-se sobre a qualidade de sedimentação das lamas. Este parâmetro traduz-se na medida (em mL/mg) do volume ocupado pelas lamas após sedimentação, durante 30 minutos, de uma amostra de 1L de suspensão

reacional contendo 1 g SSV/L. Quanto maior o valor de IVL menor a capacidade de sedimentação das lamas.

Os valores de IVL são dados pela seguinte expressão:

$$IVL = \frac{V_{sed} \times 1000}{X} \quad (12)$$

em que V_{sed} é o volume de lamas sedimentadas por volume de amostra (mL_{lamas} sed/L_{amostra}) e X é a concentração de sólidos suspensos totais no reator (mg/L).

3.1.7.6 Relação alimento/microrganismo

A razão alimento/microrganismo é definida como o quociente entre o caudal mássico de contaminantes alimentados e a massa de biomassa contida no tanque de arejamento. Esta variável é também conhecida por carga orgânica específica e é calculada através da seguinte expressão:

$$A/M = \frac{Q_{alim} \times S}{V \times X} = \frac{S}{\theta X} \quad (13)$$

em que S é a concentração de CQO no afluente (mg/L), θ é o tempo de retenção hidráulico (h), V o volume do tanque (L), Q_{alim} é o caudal de alimentação ao tanque (L/h) e X é a concentração de sólidos suspensos voláteis no tanque (mg/L).

Quando a razão A/M apresenta valores baixos, a quantidade de substrato presente no sistema é insuficiente para o crescimento dos microrganismos, prevalecendo a respiração endógena que se caracteriza pelas fracas características de sedimentação das lamas – flocos dispersos. Por outro lado, quando os valores da razão de A/M são elevados, existe um excesso de alimento que leva a que o material orgânico disponível não seja todo oxidado, aumentando a concentração deste no efluente final, conduzindo a uma diminuição da qualidade do tratamento.

3.1.7.7 Idade das lamas

A idade das lamas (Θ_c) é o tempo médio de residência da biomassa no sistema. Este parâmetro é definido como o quociente entre a biomassa presente no tanque de arejamento e o somatório dos caudais mássicos de saída de biomassa do processo, ou seja:

$$\theta_c = \frac{V \times X}{Q_w X_w + Q_e X_e} \quad (14)$$

onde V é o volume do tanque (L), Q_w é o caudal da corrente purga de lamas (L/h), X_w é a concentração de sólidos suspensos voláteis na corrente purga de lamas (mg/L), Q_e é o caudal de efluente tratado (L/h), e X_e é a concentração de sólidos suspensos voláteis no efluente tratado (mg/L).

A purga de lamas é o principal ponto de controlo da idade das lamas.

3.2 Reator de leito móvel com biofilme

O processo MBBR foi desenvolvido na Noruega em 1989. Embora seja uma tecnologia relativamente recente nos Estados Unidos (primeiro sistema a ser implementado foi em 1995), existem perto de 400 instalações no Mundo, tanto em setores industriais como municipais (Borkar et al., 2013). O MBBR incorpora as características dos processos com crescimento de biomassa em suspensão (processo de lamas ativadas) e crescimento de biomassa aderida (processo de filtros biológicos). É um reator contínuo perfeitamente agitado, em que a biomassa cresce em pequenos suportes que têm uma densidade pouco menor que a água. Os suportes são mantidos em suspensão através de agitação, realizada pelo sistema de aeração, facilitando a absorção de oxigénio por meio da quebra das bolhas, em bolhas finas. Esta ação, proporciona elevada mobilidade aos meios suporte, e, conseqüentemente, exposição e contacto com a massa líquida em suspensão. Os difusores devem ser instalados no fundo do tanque de aeração de modo a provocar uma movimentação circular da massa líquida para evitar que os suportes se acumulem na superfície. No caso de o sistema ser anóxico ou anaeróbio a agitação é conseguida através de um dispositivo mecânico.

Segundo Qiqi et al. (2012) o MBBR pode ser usado como um processo autónomo de tratamento biológico para remoção de CBO, nitrificação e/ou desnitrificação ou também pode ser utilizado como um sistema de pré tratamento, antes de um sistema de lamas ativadas, com a finalidade de aumentar a remoção de matéria orgânica.

De entre as principais vantagens desta tecnologia tem-se a obtenção de sistemas compactos e resistentes aos picos de cargas orgânicas e hidráulicas, variações de pH e temperatura, uma remoção completa de sólidos e uma menor produção de lamas.

Este processo tem sido bem sucedido no tratamento de efluentes de várias indústrias, incluindo indústria da pasta e do papel, efluentes fenólicos, efluentes de laticínios, efluentes de refinarias e matadouros.

3.2.1 Suportes utilizados

A aderência dos microrganismos à superfície de um determinado tipo de meio de suporte é possível, através da produção de polímeros extracelulares. A imobilização da biomassa possibilita uma concentração elevada no reator com períodos de tempo elevados.

O material dos meios de suporte é, geralmente, polietileno de alta densidade ou polipropileno, com densidade inferior a 1 g/cm^3 . O facto de terem uma densidade inferior à água permite que estes se movam livremente no reator e, quando não existe agitação, estes tendem a flutuar. Podem ser adicionadas substâncias inorgânicas de tamanho nanométrico (zeolite) com o objetivo de aumentar a área de superfície e a rugosidade do suporte para uma melhor acomodação dos microrganismos (Chen et al., 2008).

A característica fundamental do MBBR é que a sua geometria, dimensionamento e material de construção são considerados de forma a maximizar o desempenho (Figura 3.3). Desta forma, as diferentes configurações dos suportes resultam em diferentes áreas de superfície que podem apresentar maior ou menor potencial para aderência de biomassa, em função do desenho geométrico da peça. Outra forma de aumentar a área de superfície é, para o mesmo volume de reator, adicionar uma maior quantidade de suportes, pois possibilita, o aumento na capacidade de tratamento do efluente sem ser necessário construir reatores adicionais (Qiqi et al., 2012).

Devido à intensa movimentação e ao choque entre os meios suportes contidos no reator, as faces externas destes estão continuamente sujeitas a perda de biomassa aderida. Desta forma, superfícies mais enrugadas e acidentadas tendem a conter recantos que proporcionam uma maior aglomeração do biofilme, dificultando o cisalhamento da biomassa aderida. A área superficial específica do meio suporte deve ser calculada com base na superfície interna, uma vez que testes microscópicos têm revelado que não há crescimento significativo do biofilme na superfície externa dos suportes lisos, devido à erosão do biofilme causado por frequentes colisões entre as partículas. Contudo, a área total de superfície é calculada, tendo em conta a superfície interior e exterior do suporte. A área superficial específica de meios de suporte encontrados no mercado varia entre 350 a $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.



Figura 3.3. Tipos de suportes

3.2.2 Aspectos operacionais

No processo MBBR os parâmetros operacionais de controlo são os mesmos que se aplicam ao sistema de lamas de ativadas, alterando-se apenas os valores usuais de aplicação e acrescentando os parâmetros que são inerentes a este processo. Seguidamente, são apresentados e discutidos os principais parâmetros envolvidos no processo MBBR: fração de enchimento, hidrodinâmica do MBBR, oxigénio dissolvido e formação do biofilme nos suportes.

3.2.2.1 Fração de enchimento

A fração de enchimento (FE) refere-se à razão entre o volume ocupado pelos suportes (V_s) e o volume total do reator (V_r). Este parâmetro pode ser alterado de modo a obter-se uma melhor eficiência no processo, contudo, são recomendadas frações de enchimentos superiores a 20% e inferiores a 70%. Para FE inferiores a 20%, existe perda no oxigénio transferido devido à falta de material para efetivar a redução dos tamanhos de bolhas de ar introduzidos pelos difusores (Oliveira et al., 2014). Para FE superiores a 70%, coloca-se em causa a hidrodinâmica do sistema, ou seja, não são conseguidas as condições ótimas de mistura, nem uma boa movimentação dos suportes. Estes fatores podem ter influência na espessura do biofilme e, consequentemente, no desempenho do processo.

Para determinar a quantidade de suportes a introduzir no reator, é necessário conhecer-se a superfície específica disponível para o crescimento microbiano, que está relacionada com o tamanho e com o desenho do suporte. Uma vez que, tanto a FE como a superfície específica de cada suporte determinam a área disponível para adesão dos microrganismos, se o reator precisar de uma maior capacidade em virtude do aumento da carga, pode adicionar-se mais suportes ao reator, aumentando a área superficial disponível para adesão microbiana.

3.2.2.2 Hidrodinâmica do sistema

Neste processo de tratamento, o biofilme fixado no suporte tem agregados microbianos densamente empacotados, que geram distâncias difusionais suficientemente grandes para que o transporte de solutos em direção ao interior das células microbianas se torne lento, comparado com as cinéticas de biodegradação. O biofilme ideal deve ter uma espessura menor que 100 μ m para que a penetração de substrato seja completa e estar uniformemente distribuído na

superfície do suporte. Para que tal aconteça, a turbulência no reator, juntamente com a ação das forças de cisalhamento por ela originadas é de fundamental importância, tanto no transporte dos substratos para o biofilme, como na formação de um biofilme pouco espesso. Se a turbulência for demasiado baixa, o cisalhamento do biofilme pode ser inadequado e pode permanecer mais biomassa do que a desejada nos suportes, impedindo a passagem de água e substrato para o biofilme (Odegaard, 1999).

A velocidade do ar é um parâmetro operacional importante para o controle da densidade do biofilme e da acumulação de biomassa no reator. Quando esta é elevada, provoca um aumento na turbulência do sistema levando a um movimento desordenado dos suportes e, conseqüentemente, originar um desprendimento do biofilme e um aumento da concentração de sólidos em suspensão.

3.2.2.3 Oxigénio dissolvido

A concentração mínima de oxigénio necessária para se operar em reatores biológicos destinados à remoção de material orgânico é de 2 mg/L.

Os perfis de concentração de oxigénio abrangem três fases distintas, como pode ser observado na Figura 3.4 (Masic et al., 2010):

- 1) Meio líquido: A concentração de oxigénio pode ser considerada como constante.
- 2) Camada limite: todas as resistências à transferência de oxigénio ocorrem fora do biofilme.
- 3) Biofilme: O oxigénio é consumido pelas bactérias.

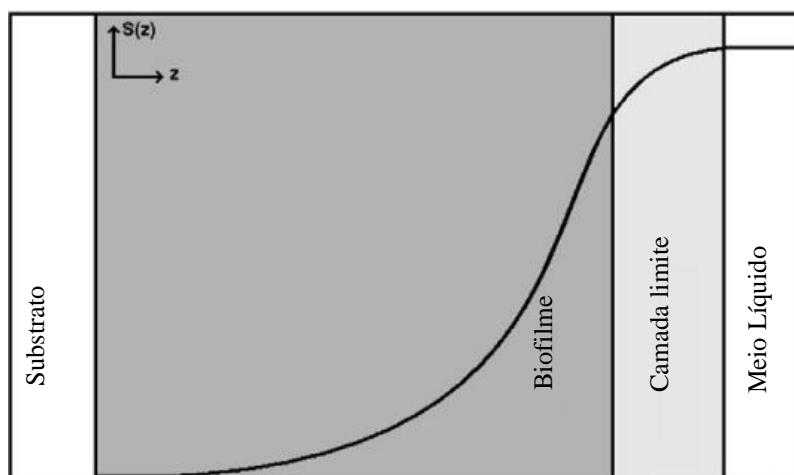


Figura 3.4. Perfil de oxigénio através de diferentes fases (adaptado de Masic et al. 2010)

Em particular, os sistemas com biofilme podem requerer maior concentração de oxigênio dissolvido devido às questões de limitação difusiva inerente a esses processos e também para garantir a suspensão dos suportes. Desta forma, é bastante frequente que o caudal de ar empregado nos sistemas MBBR seja muito superior ao requerido para a biodegradação aeróbia dos constituintes orgânicos.

3.3 Comparação entre os processos

Tendo em conta a explicitação de cada processo é possível estabelecer uma análise comparativa entre eles, a fim de facilitar a seleção do melhor sistema para a situação desejada. Desta forma, as principais vantagens do MBBR em relação ao sistema de lamas ativadas são (Qiqi et al., 2012; Gulhane & Kotangale, 2013): **i)** - é possível utilizar todo o volume do reator como volume útil para o crescimento microbiano, sendo, necessário um menor espaço físico quando comparado com os sistemas de lamas ativadas; **ii)** - menor tempo de residência hidráulico; **iii)** - menor sensibilidade a choques de carga orgânica e hidráulica; **iv)** - produção de sólidos 10 vezes menor; **v)** - baixa perda de carga. Como desvantagens, salientam-se: **i)** - os elevados custos iniciais; **ii)** - o elevado gasto energético com aeração; **iii)** - problemas de natureza hidrodinâmica com a formação de zonas estagnadas.

4 Metodologia experimental

4.1 Instalação laboratorial e condições de operação

Numa primeira fase, procedeu-se à montagem do reator biológico com leito móvel a funcionar em modo descontínuo. Para tal, utilizou-se um reator com volume útil de 5 litros, um difusor e suportes do tipo *Bioflow 9* (Figura 4.1 e Figura 4.2). O caudal de ar introduzido é cerca de 3 L/min, correspondendo ao caudal mínimo em que são visíveis os suportes em suspensão. As características do equipamento utilizado estão sintetizadas na Tabela 4.1.

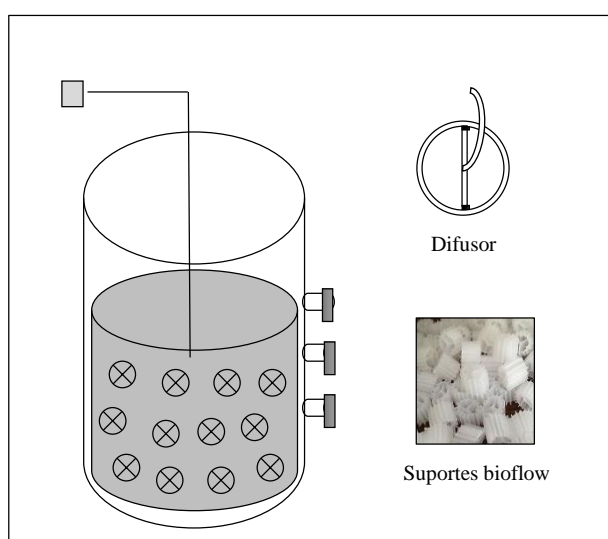


Figura 4.1. Esquema experimental do reator biológico com leito móvel.

Tabela 4.1. Características do reator e suportes

Características do reator	
Dimensão ($d_r \times h$) (cm)	25 × 30
Volume útil (L)	5
Forma	Cilíndrica
Características dos suportes	
Dimensão ($d_s \times z$) (cm)	9 × 7
Massa específica (g/cm^3)	0,92
Área de superfície específica (m^2/m^3)	100
Forma	Cilíndrica

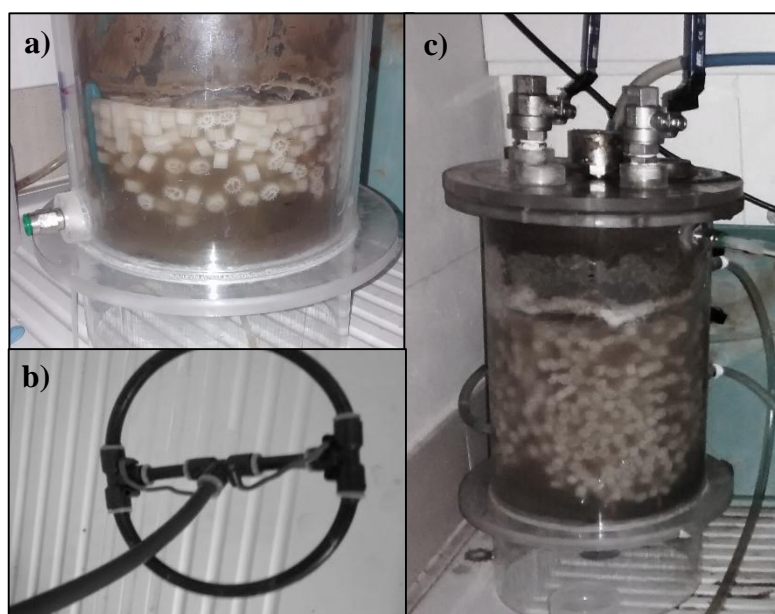


Figura 4.2. a) Reator com o inóculo e suportes; b) difusor; c) Reator a operar com efluente.

Ao longo das experiências foram retiradas amostras periódicas para estudos de crescimento microbiano e da degradação de matéria orgânica. As amostras são filtradas ou centrifugadas, com o objetivo de separar o sólido, do líquido, para posterior análise. As diferentes abordagens usadas em cada ensaio serão descritas e justificadas na seção referente à discussão dos resultados.

4.2 Métodos analíticos

Neste subcapítulo são descritas as técnicas analíticas realizadas de forma a caracterizar as amostras do efluente inicial e após o tratamento.

4.2.1 Sólidos suspensos

• Sólidos suspensos totais

Os sólidos suspensos totais (SST) referem-se aos sólidos que ficam retidos após a filtração de uma amostra. Neste caso, filtra-se 30 mL de efluente a baixa pressão, usando um filtro com porosidade de 0,45 µm. Após filtração é colocado na estufa cerca de 1 hora à temperatura de 105 °C a fim de promover a evaporação da água e, para ser possível contabilizar apenas o resíduo. De seguida, deixa-se arrefecer no exsiccador e procede-se à sua pesagem. Os SST são determinados de acordo com a equação 15.

$$\text{SST (mg/L)} = (A-B) \times 10^3 / (V_a \times 10^{-3}) \quad (15)$$

A – massa de filtro + resíduo seco, g

B – massa de filtro, g (obtida após a secagem do filtro a 105 °C)

V_a – volume de amostra, ml

• Sólidos suspensos voláteis

Os sólidos suspensos voláteis (SSV) dizem respeito aos sólidos que volatilizam à temperatura de 550 °C. Neste sentido o filtro com o resíduo seco é colocado numa mufla a 550 °C até massa constante. Posteriormente deixar-se arrefecer no exsiccador para se proceder à pesagem. Os SSV determinam-se de acordo com a equação 16.

$$\text{SSV (mg/L)} = (A-B) \times 10^3 / (V_a \times 10^{-3}) \quad (16)$$

A – massa de resíduo + cadinho, g

B – massa de resíduo + cadinho depois da mufla, g

V_a – volume de amostra, ml

• Sólidos suspensos fixos

Os sólidos suspensos fixos (SSF) referem-se aos sólidos que ficam após calcinação a 550 °C. Estes representam a matéria inorgânica existente na amostra. Depois de determinados os SST e os SSV, os SSF obtêm-se a partir da equação 17.

$$\text{SSF (mg/L)} = \text{SST (mg/L)} - \text{SSV (mg/L)} \quad (17)$$

4.2.2 Sólidos dissolvidos

• Sólidos dissolvidos totais

Os sólidos dissolvidos totais (SDT) referem-se aos sólidos que ficam no filtrado após filtração. Filtra-se 30 mL de efluente a baixa pressão, usando um filtro com porosidade de 0,45 µm. O filtrado é recolhido para um cadinho e levado à estufa a 105°C, até que a massa deste seja constante, arrefece-se no exsiccador e pesa-se. Os SDT são determinados de acordo com a equação 18.

$$\text{SDT (mg/L)} = (A-B) \times 10^3 / (V_a \times 10^{-3}) \quad (18)$$

A – massa de cadinho + resíduo seco, g

B – massa de cadinho, g

V_a – volume de amostra, ml

Os sólidos dissolvidos voláteis (SDV) e os sólidos dissolvidos fixos (SDF) são determinados da mesma maneira que os SSV e os SSF (explicados anteriormente).

4.2.3 Carência Química de Oxigénio

Carência Química de Oxigénio (CQO em mg O₂/ L) é definida como a quantidade de oxigénio necessário para oxidar quimicamente toda a matéria orgânica contida numa amostra líquida. Para tal, utiliza-se um agente oxidante forte, dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), em meio ácido (H₂SO₄) e na presença de um catalisador, sulfato de prata (Ag₂SO₄).

Em cada análise, na gama de CQO 100 – 1000 mg O₂/L, preparam-se dois vials contendo cada um deles 2,5 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestão e 3,5 mL de solução ácida. Agita-se levemente cada tubo e coloca-se no termoreator (*ECO 25- VELP Scientifica*) durante 2 horas a uma temperatura de 150 °C. Durante a reação, os compostos orgânicos são oxidados e o dicromato (Cr₂O₇²⁻) é reduzido a cromato (Cr³⁺), que é detetado por análise colorimétrica.

Mede-se a absorvância a 605 nm no fotómetro (*Photolab S6 WTW*). A relação entre o CQO e a absorvância medida é dada por uma curva de calibração construída usando soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio (C₈H₅KO₄) de CQO conhecido (**ANEXO I**).

4.2.4 Carência Bioquímica de Oxigénio

Carência Bioquímica de Oxigénio (mg O₂/ L) corresponde à quantidade de oxigénio que é consumido durante a oxidação biológica aeróbia da matéria orgânica, contida na amostra, a uma temperatura média de 20 °C, durante 5 dias, com pH ajustado entre 6,5 – 8,5. CBO₅. É determinada pela diferença entre o oxigénio dissolvido inicial e o oxigénio dissolvido após o período de incubação.

Inicialmente, prepara-se uma solução mineralizada (água de diluição) contendo, por litro de água destilada, 1 mL cloreto de ferro (III), sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e solução tampão. Seguidamente, borbulha-se ar na água de diluição para que esta fique saturada em oxigénio.

Para a realização deste teste utilizam-se *Erlenmeyers* com volume total de 300 mL (V_t), onde são adicionados 300 µL de inóculo, volume da amostra (V_A), que depende do valor de CQO e, por fim, água de diluição. É feito um branco, ou seja, um ensaio sem amostra (B), para ter em conta o oxigénio consumido durante a respiração endógena do inóculo. O valor do oxigénio dissolvido inicial é medido (OD_i). Os *Erlenmeyers* são fechados, verificando se não existe nenhuma bolha no interior e colocados num banho a 20 °C. Após o período de incubação de 5 dias, o oxigénio dissolvido é medido (OD_f) e, considerando a diluição, a CBO₅ é calculado

através da equação 19. O método é validado usando uma mistura de ácido glutâmico e glucose com CBO_5 conhecida.

$$CBO_5 = \frac{(OD_i - OD_f)_A - (OD_i - OD_f)_B}{\frac{V_A}{V_t}} \quad (19)$$

Na Tabela 4.2 está presente o volume de amostra (V_A) tendo em conta a gama de CBO em que se encontra.

Tabela 4.2. Volume de amostra por gama de CBO.

Usando percentagem de misturas		Pipetar diretamente em balões de 300 ml	
% Mistura	Gama de CBO	mL	Gama de CBO
0,01	20 000 – 70 000	0,02	30 000 – 105 000
0,02	10 000 – 35 000	0,05	12 000 – 42 000
0,05	4 000 – 14 000	0,10	6 000 – 21 000
0,1	2 000 – 7 000	0,20	3 000 – 10 500
0,2	1 000	0,50	1 200 – 4 200
0,5	400 – 1 400	1,0	600 – 2 100
1,0	200 – 700	2,0	300 – 1 050
2,0	100 – 350	5,0	120 – 420

4.2.5 pH

Utilizou-se o equipamento *Crison micropH 2002* para as medições de pH, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4 e 7.

4.2.6 Oxigénio dissolvido

O oxigénio dissolvido corresponde ao oxigénio solubilizado em água, sendo normalmente expresso em mg/L. A concentração de OD em meio aquoso, depende da solubilidade em água, e de outros fatores tais como, a temperatura, pressão e presença de iões.

Utilizou-se o equipamento *InoLab 740*, previamente calibrado, para a medição deste parâmetro.

4.2.7 Biodegradabilidade do Efluente

De forma a definir o processo de tratamento a aplicar é importante avaliar a biodegradabilidade do efluente. Este parâmetro é dado pela relação entre CBO_5 e CQO.

Se a biodegradabilidade tende para zero, significa que a parcela biodegradável do efluente é pequena e a possibilidade de aplicar processos biológicos para o tratamento é menor. Pelo contrário, quando o valor tende para 1, significa que o tratamento biológico consegue ser eficaz.

5 Resultados

5.1 Caracterização do efluente e inóculo

5.1.1 Efluente sintético

No decorrer da experiência optou-se por utilizar um efluente sintético ao invés de um efluente real, uma vez que este não precisa de passar por unidades de separação para remoção de sólidos e gorduras. Desta forma, utilizou-se leite magro *continente* como efluente sintético, que tem a seguinte composição: proteínas (3,9 g/ 100 ml), hidratos de carbono (4,8 g/100 ml), ácidos gordos saturados (0,2 g/ 100 ml) e cálcio (160 mg/ 100 ml).

Na Tabela 5.1 são apresentadas as características do efluente sintético.

Tabela 5.1. Características do efluente sintético.

Parâmetro	Valor
pH	6,66 ± 0,04
CBO ₅ (mg/L)	64600 ± 8702
CQO (mg/L)	165925 ± 21651
CBO ₅ /CQO	0,42
SST (mg/L)	600 ± 9
SSV (mg/L)	565 ± 21
SDT (mg/L)	70810 ± 1881
SDV (mg/L)	63303 ± 1909

Pela observação da Tabela 5.1, verifica-se que o pH do leite se situa na gama de pH ótimo para o desenvolvimento de microrganismos, não sendo necessário a introdução de uma solução tampão para corrigir o pH. Os valores de CBO₅ e CQO são elevados, quando comparados com os valores de referência da indústria de laticínios, uma vez que se utiliza o leite sem diluição e, por norma, o efluente desta indústria tem apenas uma percentagem de leite, sendo o resto água. Relativamente à biodegradabilidade do efluente, apesar de o valor se situar abaixo dos 50%, já podemos considerar o efluente biodegradável. Pela observação dos sólidos, constata-se que existe uma grande percentagem de material orgânico uma vez que as relações SSV/SST e SDV/SDT tomam valores de 94% e 89%, respetivamente.

5.1.2 Inóculo

O reator foi inoculado com lamas provenientes de um sistema de lamas ativadas da Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de uma região de Portugal. Ao longo da experiência foram usadas lamas recolhidas em momentos diferentes. Para cada recolha foram determinados os SST, SSV, pH e CQO.

Na Tabela 5.2 estão apresentadas as características do inóculo.

Tabela 5.2. Características do inóculo.

Parâmetro	Valor
pH	$7,42 \pm 0,38$
CQO total (mg/L)	1888 ± 414
CQO solúvel (mg/L)	309 ± 87
SST (mg/L)	1884 ± 718
SSV (mg/L)	1516 ± 512

Por norma a percentagem de inóculo utilizada em sistemas biológicos é cerca de 10% (Fonseca & Teixeira, 2007). Neste estudo, decidiu-se aumentar a concentração de biomassa no reator para 50%, já que o principal objetivo da experiência é fixação da biomassa aos suportes.

5.2 Estudos de Aclimação

A aclimação visa melhorar o rendimento dos processos de tratamento biológicos, sendo o seu principal objetivo, o desenvolvimento de uma comunidade biológica adaptada às condições do efluente a tratar. Para tal, efetuou-se um procedimento experimental durante 17 dias, tendo consistido na adição de um efluente sintético, que permitiu a seleção de microrganismos mais resistentes e com maior capacidade metabólica em biodegradar contaminantes. No arranque, adicionou-se uma pequena percentagem de efluente, a qual foi sendo aumentada gradualmente ao longo dos dias para uma aclimação equilibrada. Este processo de aclimação foi efetuado para cada um dos estudos microbianos.

5.3 Análise do crescimento microbiano e degradação da matéria orgânica

Esta seção visa avaliar o crescimento microbiano, acompanhado da degradação da matéria orgânica, a partir da análise de vários parâmetros.

O estudo foi realizado num reator em descontínuo onde, no início de cada experiência, era introduzido um pequeno volume de efluente sintético. O tempo do ensaio dependia da velocidade de consumo de substrato, quantificável através da medição do valor de CQO_s ao longo do tempo. A experiência terminava quando este valor se mantinha estabilizado.

As diferentes experiências efetuadas incidiram na análise da evolução dos parâmetros SST, SSV e CQO_s da mistura reacional, cuja concentração inicial era diferente, nos diversos ensaios. Também foram monitorizados outros parâmetros operacionais, tais como, a temperatura e o pH, de forma a garantir as condições mais favoráveis de operação do sistema.

Cada uma das experiências foi dividida em várias etapas. Em cada uma das análises analisavam-se os resultados obtidos, a fim de detetar erros processuais. Nas etapas seguintes, procedeu-se aos ajustes necessários para que, no final, fosse possível fazer uma análise do crescimento microbiano.

Em anexo encontram-se, de forma detalhada, os dados experimentais obtidos no decorrer da investigação (**ANEXO II**).

ETAPA 1

Nesta etapa, foram analisados os dados de duas experiências em termos comparativos. Na experiência 1 (**E1**) e na experiência 2 (**E2**) a temperatura permaneceu constante, sendo 16 °C na E1 e 14 °C na E2. Esta diferença deve-se apenas a alterações da temperatura ambiente, uma vez que o reator não dispõe de um sistema de controlo de temperatura. O pH, em ambas as experiências, manteve um valor próximo da neutralidade, sem o auxílio de soluções tampão. A análise de CQOs permitiu acompanhar a evolução da quantidade de substrato (S) / degradação da matéria orgânica. Para o efeito, foram retiradas várias amostras nas duas experiências. A amostra inicial, t=0, era retirada após a introdução de leite, deixando que o sistema ficasse homogéneo. As amostras posteriores eram retiradas de uma única vez, mas as análises eram efetuadas em duplicado.

Na Figura 5.1 está representada a evolução do CQO_s ao longo do tempo (a) e a evolução da percentagem de remoção do CQO_s (b), ao longo do tempo.

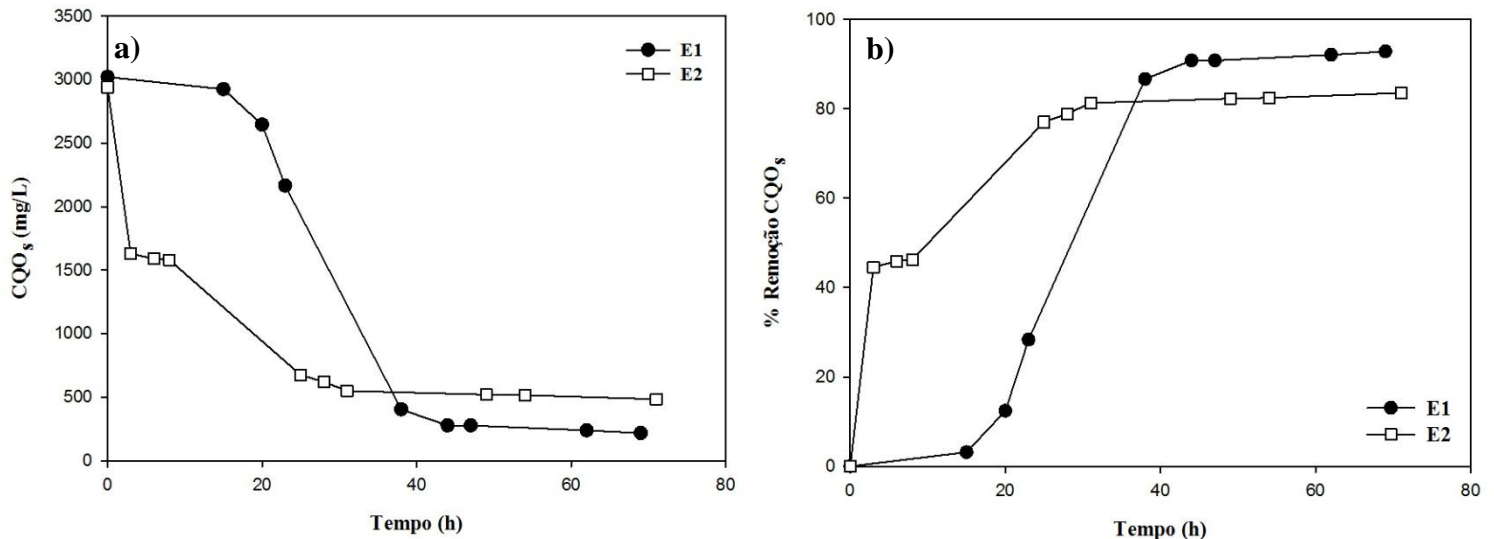


Figura 5.1. (a) Evolução da CQO_s ao longo do tempo. (b) Evolução da remoção de CQO_s ao longo do tempo.

Com base nos dados representados na Figura 5.1, constata-se que na E1, há um período de cerca de 15 horas, onde a remoção de CQO_s é de apenas 3 %. Este fenómeno não é, no entanto, observável, na E2. De facto, para esta experiência, em 3 horas, existe uma remoção de CQO_s de 45 %. Esta situação pode dever-se ao facto de os microrganismos ainda não estarem aclimatados, na totalidade, o que origina uma menor velocidade de consumo de substrato em E1, uma vez que esta, foi a primeira experiência em que os microrganismos estiveram em contacto com este efluente. Por outro lado, na E1, foi atingida uma maior percentagem de remoção de CQO_s (93%) do que na E2 (84%). No entanto, o início da fase de estabilização não varia significativamente, surgindo em ambas as experiências por volta das 40 horas.

Nesta etapa, concluiu-se que não era possível fazer uma análise da evolução da quantidade de biomassa produzida uma vez que se tinha efetuado, apenas, um controlo diário ao crescimento microbiano. Deste modo, é necessário que para cada amostra retirada, seja realizado o estudo ao clarificado e aos sólidos.

ETAPA 2

Foi realizada a Experiência 3 (**E3**) com o intuito de corrigir os erros detetados na etapa anterior, de forma a conseguir-se atingir os objetivos propostos.

O inóculo utilizado foi o mesmo das experiências anteriores, a temperatura diminuiu para os 12 °C e o pH continuou a situar-se na gama ótima de operação.

As primeiras duas amostras foram retiradas com 1 hora de intervalo pois, no primeiro instante, a carga de nutrientes é elevada, verificando-se uma maior velocidade de reação e, consequentemente, um maior consumo de substrato. Com o decorrer do tempo, não é necessário retirar amostras com um intervalo tão pequeno porque não se obtém uma diferença significativa no CQO_s.

Na Figura 5.2 está representada a evolução do CQO_s ao longo do tempo e a percentagem de remoção do CQO_s.

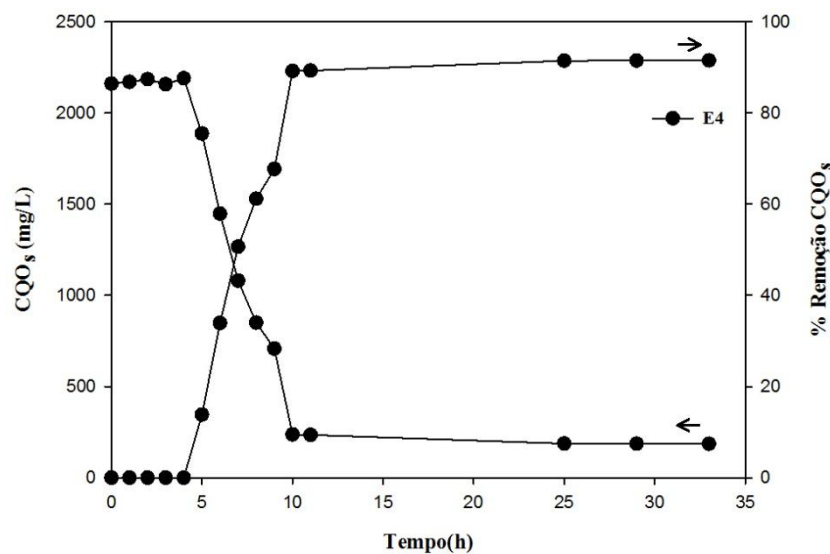


Figura 5.2. Evolução do CQO_s e da sua remoção ao longo do tempo.

Nesta situação (Figura 5.2) verifica-se que nas primeiras 5 horas existe uma remoção de CQO_s de cerca de 55%, e a partir das 20 horas, o sistema estabiliza. É de salientar que na E3 o sistema estabiliza em metade do tempo, quando comparado com as experiências anteriores. Este acontecimento pode dever-se ao facto de o sistema biológico ser constituído por microrganismos adaptados, por terem estado em contato com este efluente nos ensaios anteriores. Ao longo desta experiência, também se acompanhou a evolução da quantidade de biomassa produzida que é traduzida pelos SST e SSV ao longo do tempo.

Na Figura 5.3 encontram-se compilados os resultados relativos a estes parâmetros.

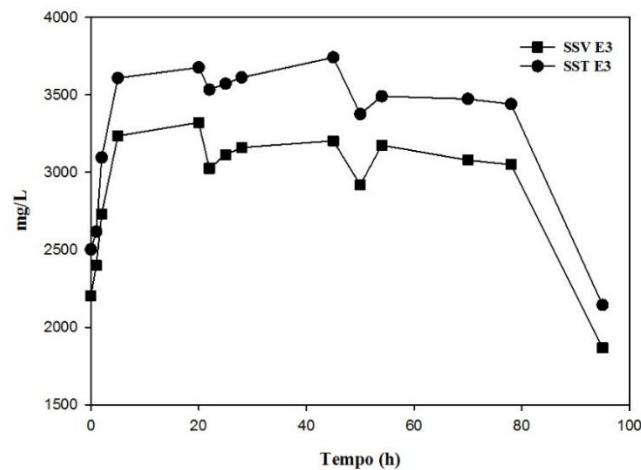


Figura 5.3. Evolução dos SSV e SST ao longo do tempo

Pela leitura da Figura 5.3, entre as 5 e as 78 horas, os SST e SSV encontram-se estabilizados, e após as 78 horas, segue-se a fase de decaimento que corresponde à morte das células. De forma a compreender com mais detalhe a evolução dos parâmetros e a relação entre eles ao longo do tempo, representam-se na Figura 5.4 os três parâmetros (SSV, SST e CQO_s) para E3.

Pela análise da Figura 5.4 pode observar-se que a evolução dos três parâmetros está correlacionada entre si, visto que o crescimento microbiano aumenta à medida que a quantidade de substrato vai diminuindo. O início da fase de estabilização, tanto no crescimento de microrganismos, como na quantidade de substrato correspondem aproximadamente a 20 horas. A fase de decaimento de SSV surge após um longo período em que a quantidade de CQO_s se mantém constante.

A quantidade de SST é ligeiramente superior à quantidade de SSV, sendo a diferença praticamente constante ao longo de toda a experiência, podendo ser justificada pelas substâncias inorgânicas presentes no sistema.

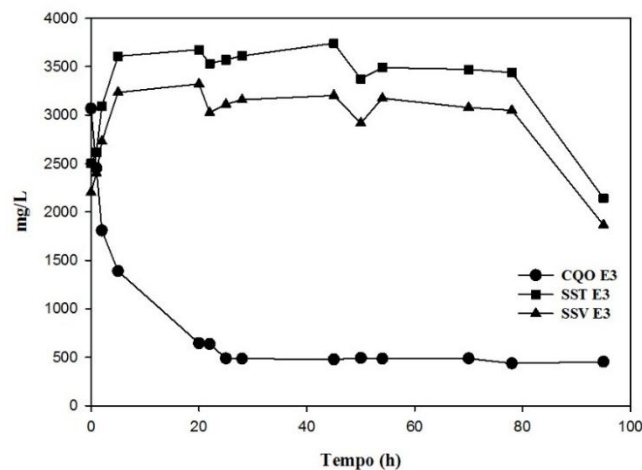


Figura 5.4. Evolução dos SST, SSV e CQO_s ao longo do tempo

ETAPA 3

Foi realizada uma nova experiência (**E4**) utilizando um novo inóculo, cujas características são semelhantes ao utilizado nas experiências anteriores, pelo que é possível conceber uma comparação entre a E3 e E4. No entanto, antes de se começar esta nova experiência houve um período de aclimação, com duração de 10 dias, onde o método utilizado foi o mesmo que o descrito na seção 5.2. Estudos de Aclimação.

Neste caso, a temperatura situou-se nos 14 °C e o pH encontra-se na gama ótima de operação. As amostras foram recolhidas de hora a hora, por um período de 11 horas, sendo retiradas duas amostras, enquanto nas experiências anteriores era apenas retirada uma, embora os métodos analíticos fossem realizados em duplicado.

Ao longo desta experiência, acompanhou-se a evolução do substrato bem como a quantidade de biomassa produzida, traduzida pelos SST e SSV ao longo do tempo.

Na Figura 5.5 está representada a evolução do CQO_s ao longo do tempo e a percentagem de remoção do CQO_s.

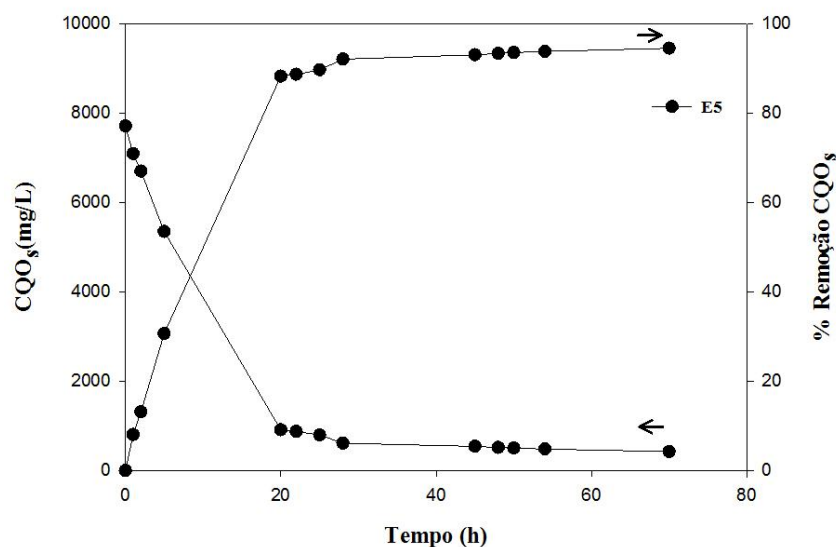


Figura 5.5. Evolução do CQO_s e da sua remoção ao longo do tempo

Observando a Figura 5.5, verifica-se que nas primeiras 4 horas não existe remoção de CQO_s. Este acontecimento pode dever-se ao facto de o inóculo não estar aclimatado ao efluente, consequência de se estar a trabalhar em descontínuo. De facto, quando se está a aclimatar o inóculo, o sistema devia operar em contínuo, permitindo uma CQO_s contante ao longo do tempo.

Refira-se que depois de o inóculo estar aclimatado, apenas são necessárias 5 horas para uma remoção significativa de CQO_s.

A Figura 5.6. expressa a evolução da biomassa.

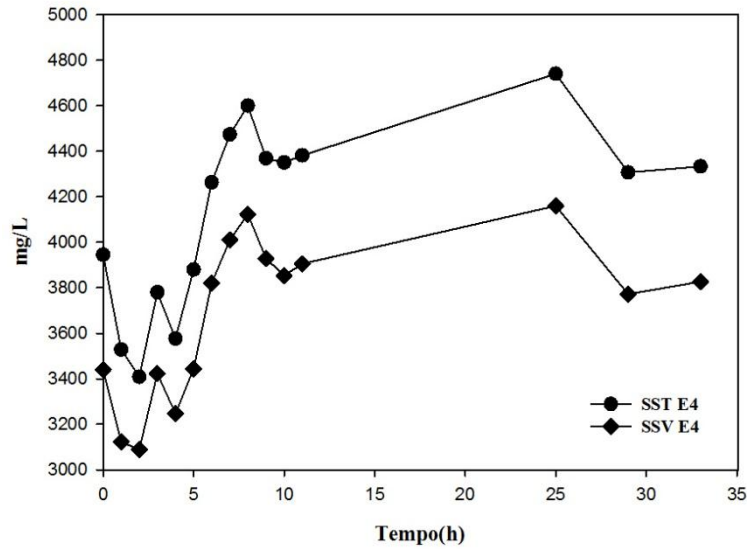


Figura 5.6. Evolução dos SSV e SST ao longo do tempo

Para ser coerente com a análise descrita anteriormente relativa ao consumo de substrato, nas primeiras 5 horas, o perfil devia ser constante, mas devido aos erros associados à determinação de sólidos, tal não aconteceu. No entanto, nota-se claramente um crescimento da biomassa a partir das 5 horas.

Com a Figura 5.7 é possível confrontar a evolução do substrato com o crescimento da biomassa.

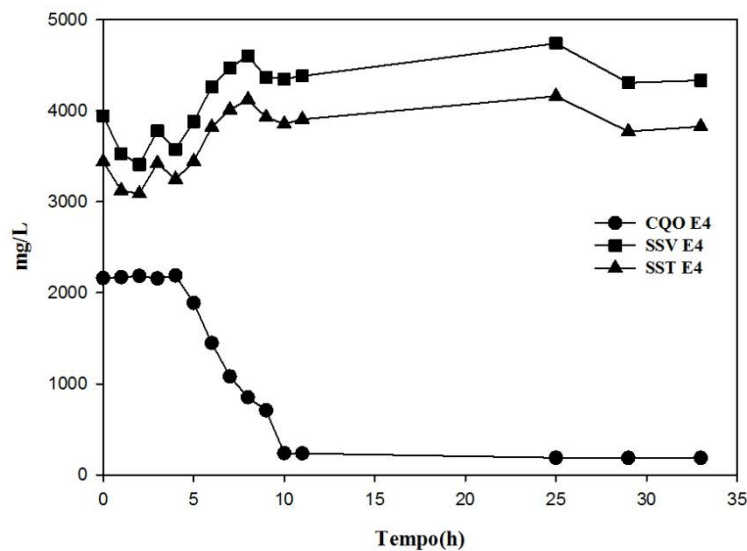


Figura 5.7. Evolução dos SST, SSV e CQO_s ao longo do tempo

A Figura 5.7 comprova que passadas 10 horas o sistema entra em estado estacionário, quer no que se refere ao consumo de substrato, quer ao crescimento da biomassa.

Também se verifica que a quantidade de SST é superior à quantidade de SSV, sendo a diferença praticamente constante ao longo de toda a experiência.

Na Etapa 2 e na Etapa 3 foram alcançadas diferentes percentagens de remoção de CQO_s. A razão alimento/microrganismo (A/M) é um dos parâmetros que se calcula para prever qual dos sistemas teria maior capacidade de remoção de CQO_s. Deste modo, calculando o valor de A/M para ambas as etapas, temos 1,4 mg CQO_s/ mg SSV para a Etapa 2 e 0,7 mg CQO_s/ mg SSV para a Etapa 3, atingindo-se uma eficiência de remoção na Etapa 2 menor (86%) do que na Etapa 3 (92%). Os resultados obtidos vão de encontro à afirmação apresentada por Lateef et al. (2013), que diz que a razão A/M e a eficiência de remoção são inversamente proporcionais, quando A/M aumenta, a eficiência diminui.

ETAPA 4

O aumento da temperatura induz o aumento da atividade microbológica, conseqüentemente, aumenta a taxa de remoção de substrato e diminui a solubilidade do oxigénio. De forma a avaliar a influência deste parâmetro foi realizada uma nova experiência (**E5**).

O inóculo utilizado foi diferente da experiência anterior mas as características eram semelhantes. Foi colocado um banho termostático com temperatura constante a 24 °C e o pH continuou a situar-se na gama ótima de operação.

Tal como nas experiências anteriores foram retiradas amostras periodicamente e avaliada a evolução da CQO_s, dos SSTe SSV.

Na Figura 5.8 está representada a evolução do CQO_s ao longo do tempo e a percentagem de remoção do CQO_s.

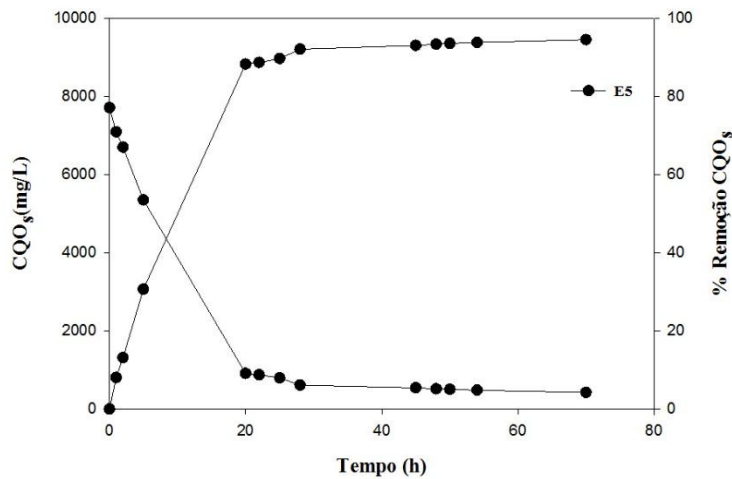


Figura 5.8. Evolução do CQO₅ e da sua remoção ao longo do tempo

O perfil descrito na Figura 5.8 é semelhante ao obtido nas experiências anteriores apesar da quantidade inicial de substrato (S_0) ser bastante superior. Contudo, é a experiência que apresenta maior eficiência de remoção (94%), atingida em 20 horas.

No que diz respeito à biomassa (Figura 5.9), nota-se um crescimento nas primeiras 2 horas, seguido de um decréscimo. Este incidente está relacionado com a formação de espumas que transportaram as lamas para fora do reator. No entanto, interpretando a Figura 5.8, conclui-se que a quantidade de inóculo no sistema era suficiente para haver degradação da matéria orgânica, uma vez que o perfil que traduz o consumo de substrato não exibe nenhuma falha.

Às 20 horas identifica-se um crescimento da biomassa, pois foi adicionado inóculo ao reator, de forma a compensar a perda anterior.

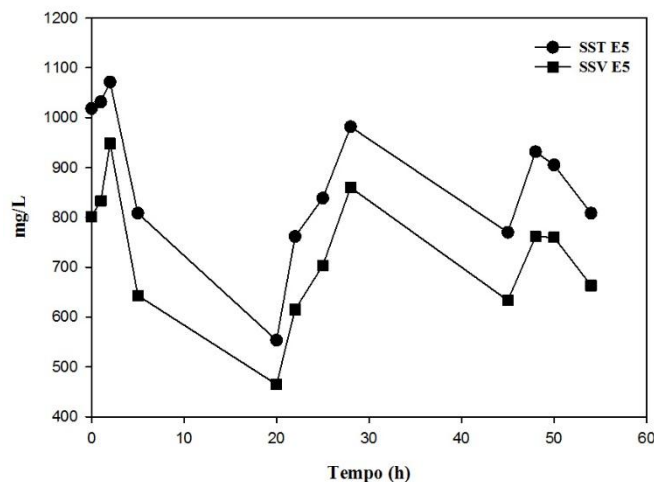


Figura 5.9. Evolução dos SST e SSV ao longo do tempo

5.4 Determinação dos parâmetros cinéticos para experiência em descontínuo

A descrição do comportamento cinético associado à degradação da matéria orgânica é importante para o projeto e operação de um processo de tratamento de efluentes.

Com o objetivo de determinar o modelo cinético que melhor descreve os resultados experimentais recorreu-se ao ajuste de diferentes modelos: modelo de Monod, *Lumped Kinetic Model* (LKM) e *Generalized Kinetic Model* (GKM).

5.4.1 Modelo de Monod

O modelo de Monod (equação 7) é um modelo cinético que descreve o crescimento microbiano, e baseia-se na relação entre a velocidade específica de crescimento e a concentração de substrato. É importante estimar os parâmetros cinéticos, μ_{\max} , Y e k_s para se concluir sobre a biodegradabilidade do efluente. Se os parâmetros se ajustarem ao modelo, significa que são capazes de descrever o crescimento microbiano para o efluente em estudo. Relativamente aos parâmetros acima mencionados, μ_{\max} depende da espécie química que se está a analisar e Y toma sensivelmente o mesmo valor para as espécies químicas que se degradam facilmente. Para a determinação de k_s é necessário a presença de culturas quimiostáticas durante largos períodos de tempo, especialmente quando se estudam organismos com crescimento microbiano lento (Blok, 1994; Corman & Pave, 1983)

5.4.1.1 Estimativa da velocidade máxima específica de crescimento

A determinação da velocidade máxima específica de crescimento (μ_{\max}) é feita, representando o logaritmo da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV), em função do tempo. Esta hipótese considera-se válida, apenas na fase de crescimento exponencial porque a concentração de substrato apresenta valores muito superiores a k_s , originando:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{\max}SX}{K_s+S} \approx \mu_{\max}X \leftrightarrow \ln \frac{X}{X_0} = \mu_{\max}t \leftrightarrow \ln X = \ln X_0 + \mu_{\max}t \quad (20)$$

A representação da equação 20 encontra-se na Figura 5.10, onde a ordenada na origem é 7,763 e o declive 0,0762, que correspondem aos valores de $\ln X_0$ e de μ_{max} , respetivamente. O coeficiente de determinação (R^2) é de 0,97.

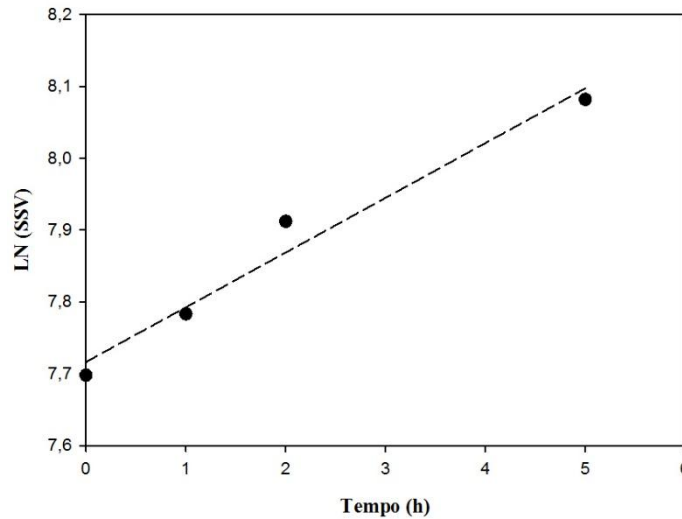


Figura 5.10. Representação semi-logarítmica dos SSV e o respetivo ajuste.

5.4.1.2 Estimativa do coeficiente de rendimento de biomassa

O coeficiente de rendimento de biomassa (Y) corresponde à quantidade de biomassa obtida, por unidade de massa de substrato consumido, para o crescimento microbiano.

Na Figura 5.11 estão representados os valores experimentais, segundo a equação 9 (Capítulo 3.1- Pág. 22). Não foram tidos em conta os pontos em que o processo estava em fase estacionária porque já não existe consumo de substrato.

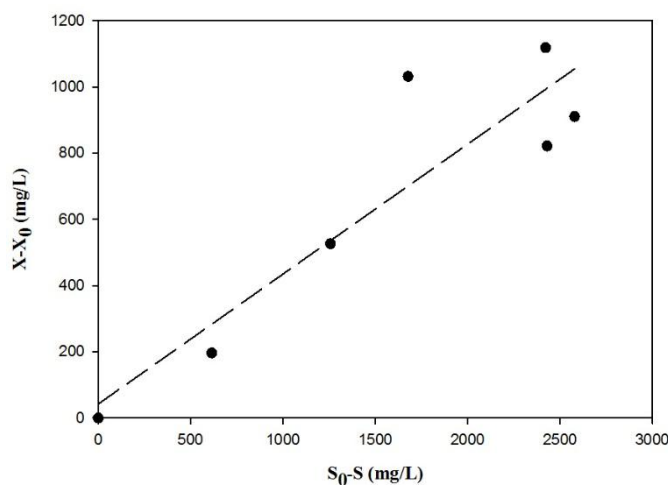


Figura 5.11. Representação da quantidade da biomassa formada em função da quantidade de substrato consumido e o respetivo ajuste.

O valor obtido de Y foi de 0,39 mgSSV/mgCQO_s, com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,94. Este valor indica que 39% do substrato foi consumido pelas bactérias e o restante foi libertado como CO₂.

5.4.1.3 Estimativa da constante de substrato

Devido a ser um parâmetro difícil de estimar, foram considerados dois caminhos mas, em cada um destes, os resultados obtidos são diferentes.

Partindo da equação de Monod, temos:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{\max}SX}{K_s+S} \quad (21)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{dX}{dt} \quad (22)$$

$$X = X_0 + Y(S_0 - S) \quad (23)$$

Substituindo a equação 23 na equação 22 obtemos:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\max}SX}{Y(K_s+S)} = \frac{\mu_{\max}S(X_0+Y(S_0-S))}{Y(K_s+S)} \leftrightarrow \int_{S_0}^S \frac{K_s+S}{S[X_0+Y(S_0-S)]} dS = -\frac{\mu_{\max}}{Y} \int_0^t dt \quad (24)$$

Integrando a equação 24 e rearranjando temos (**ANEXO III**):

$$\frac{t}{\ln \frac{X}{X_0}} = \frac{YK_s}{\mu_{\max}(X_0+YS_0)} \left(\frac{\ln \frac{S_0}{S}}{\ln \frac{X}{X_0}} + 1 \right) + \frac{1}{\mu_{\max}} \quad (25)$$

Pela análise da equação 25, é evidente uma relação linear entre $t/\ln(X/X_0)$ e $\ln(S_0/S)/\ln(X/X_0) + 1$, sendo possível estimar k_s , aplicando uma regressão linear. Na Figura 5.12 está representada o ajuste linear, onde a ordenada na origem toma o valor de 70,34, o declive 47,67 e o coeficiente de correlação (R^2) 0,85. A partir do valor do declive é possível retirar o valor de k_s , pois todos os outros parâmetros são constantes e foram determinados anteriormente. Assim, o valor determinado foi de 31915 mgCQO_s/L.

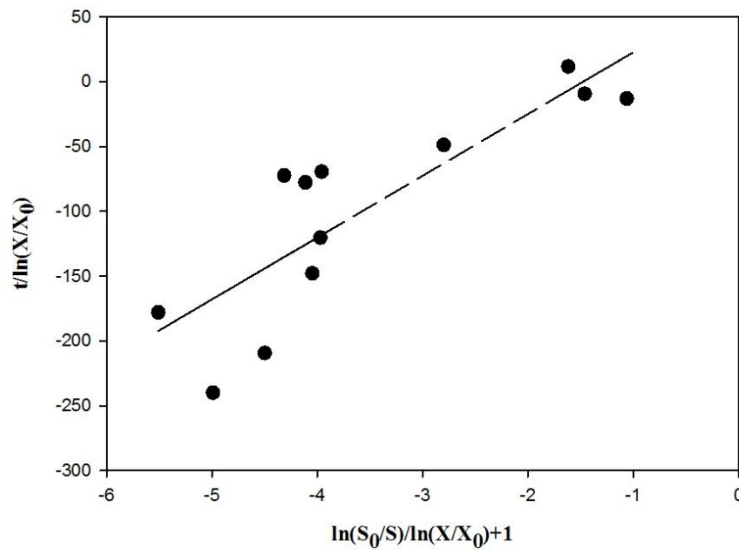


Figura 5.12. Representação da relação entre $t/\ln(X/X_0)$ e $\ln(S_0/S)/\ln(X/X_0)+1$ e o respetivo ajuste.

Sendo um valor bastante elevado, foi explorada outra via, com a finalidade de perceber como a evolução de substrato varia com o k_s e de que maneira é possível otimizar este parâmetro.

Para tal foi encontrada uma expressão que relacionasse o substrato, com k_s . Da equação 25, chegamos à seguinte expressão (**ANEXO IV**):

$$S_{\text{modelo}} = S_0 \left(\frac{X}{X_0}\right)^{\frac{1}{\mu_{\max}+1}} e^{\frac{-t}{A}} \quad (26)$$

$$\text{Em que } A = \frac{YK_s}{\mu_{\max}(X_0+YS_0)} \quad (27)$$

Foram calculados valores do S_{modelo} para um determinado valor de k_s . Os valores de X_{modelo} são calculados através da equação 23, para o valor de Y estimado anteriormente. Seguidamente, foi calculado o erro entre o S da experiência e o S do modelo. Como o objetivo é encontrar o valor de k_s , formulou-se uma função em excel, para que se encontrasse o menor erro possível manipulando o K_s , μ_{\max} e Y . Os valores obtidos foram os seguintes: $k_s = 216,5$ mgCQO_{sb}/L, $Y = 0,37$ mgSSV/mgCQO_{sb} e $\mu_{\max} = 0,11$ h⁻¹, apresentando um erro de 1009×10^3 . É de referir que neste estudo foi apenas considerada a fração solúvel e biodegradável, retirando o valor de CQO para o último tempo, a todos os valores de CQO.

Em anexo (**ANEXO V**) encontram-se as iterações que foram efetuadas para cada k_s .

A Figura 5.13, traduz a representação do S do modelo para vários valores de k_s , incluindo o valor ótimo, o S da experiência, o X do modelo e o X da experiência.

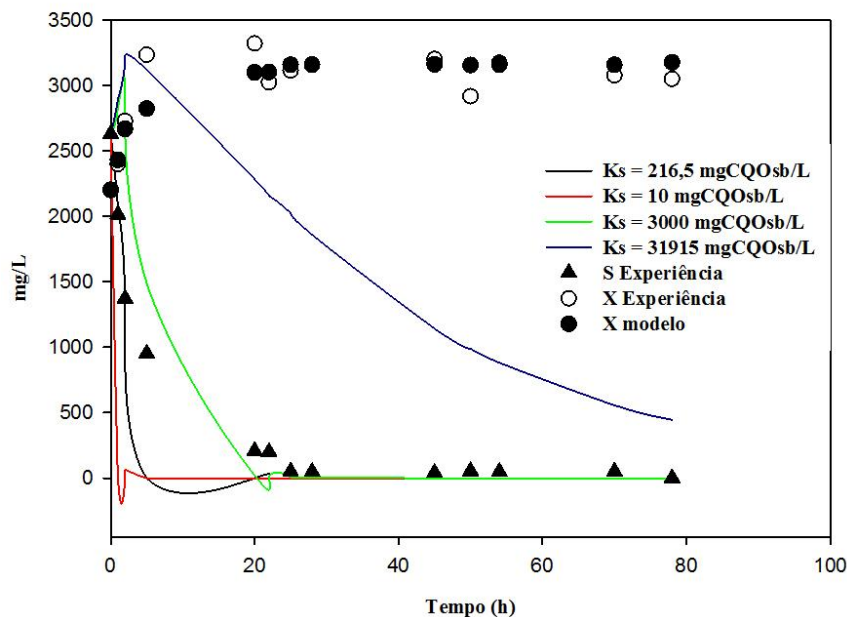


Figura 5.13. Representação de X modelo, X experiência, S modelo e S experiência.

Observando a Figura 5.13 constata-se que os valores de biomassa, X, da experiência e do modelo têm o mesmo comportamento, contrariamente ao que se passa com a evolução de substrato. Para valores de k_s inferiores a $216 \text{ mgCQO}_{sb}/\text{L}$ (curva a vermelho, $k_s=10\text{mgCQO}_{sb}/\text{L}$; curva a preto, $k_s=216,5\text{mgCQO}_{sb}/\text{L}$) existe uma zona para tempos superiores que não é explicada pelo ajuste. Para k_s igual $3000 \text{ mgCQO}_{sb}/\text{L}$ (curva a verde) parece existir um comportamento semelhante à evolução do substrato, S, da experiência mas, nos instantes iniciais apresenta um crescimento de S que não é possível acontecer na prática. Foi também testado para o valor de k_s obtido anteriormente ($k_s = 31915 \text{ mgCQO}_{sb}/\text{L}$, curva a azul) mas como se pode verificar afasta-se muito do comportamento da experiência.

5.4.1.4 Análise comparativa dos resultados com a literatura

A melhor forma de verificar a veracidade dos parâmetros calculados é compará-los com valores da literatura.

A Tabela 5.3 apresenta os valores estimados e os valores de referência para as constantes k_s , μ_{\max} e Y .

Tabela 5.3. Parâmetros cinéticos para sistema de lamas ativadas

Parâmetros	Estimativas	Literatura (Metcalf & Eddy, 1972)
k_s	216,5 mgCQO _{sb} /L	10 - 60 mgCQO _{sb} /L
μ_{max}	0,11 h ⁻¹	0,03 – 0,17 h ⁻¹
Y	0,37 mgSSV/mgCQO _{sb}	0,3 – 0,6 mgSSV/mgCQO _{sb}

Analisando a Tabela 5.3, verifica-se que o μ_{max} e Y estão dentro da gama de valores da literatura, já o k_s toma valores muito superiores, não se ajustando ao modelo de Monod. Este resultado era expectável uma vez que a lei de Monod apenas considera uma espécie e, neste estudo, sendo o inóculo utilizado proveniente de um sistema de lamas ativadas, tem na sua constituição inúmeras espécies, cada uma com comportamentos de crescimento e de adaptação diferentes.

5.4.2 Modelo Cinético Generalizado e Modelo Cinético *Lumped*

Devido ao facto de um efluente industrial ser constituído por inúmeros compostos, não é possível estabelecer uma equação cinética para cada espécie reacional pelos métodos convencionais usados nos estudos cinéticos, uma vez que a oxidação de uma mistura é muito mais complexa do que a oxidação de uma solução com um único composto. No entanto, modelos cinéticos agrupados (*Modelo Cinético Lumped*) têm sido propostos para prever as condições de operação ótimas, usando-se como parâmetros CQO, CBO, COT ou TKN. O sucesso desta técnica ajudou a simplificar redes de modelos cinéticos, reduzir custos e esforço experimental bem como proporcionar resultados práticos do processo.

Neste estudo foram utilizados os modelos Modelo Cinético *Lumped* (LKM – *Lumped Kinetic Model*) e Modelo Cinético Generalizado (GKM – *Generalized Kinetic Model*). Os compostos químicos, geralmente, são agrupados em 4 grupos: o Grupo A, diz respeito a substâncias facilmente oxidáveis, o Grupo B contabiliza as substâncias que dificilmente são oxidáveis, o Grupo D contém os compostos refratários que não oxidam e, por último, o Grupo C engloba os produtos finais desejados.

5.4.2.1 Modelo Cinético *Lumped*

O LKM considera que existem dois passos de oxidação. No primeiro, temos a oxidação de A, a produtos desejados, C, e no segundo passo, é contabilizada a degradação de A, a espécies não oxidáveis, D, tal como se pode observar na Figura 5.14.

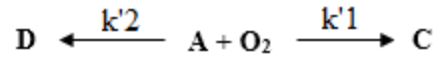


Figura 5.14. Mecanismo LKM

A expressão cinética envolve a contribuição de CQO do Grupo A (equação 28) e do Grupo D (equação 29).

$$-r_{CQO_A} = -\frac{dC_{CQO_A}}{dt} = (k'_1 + k'_2)C_{CQO_A} \quad (28)$$

$$-r_{CQO_D} = -\frac{dC_{CQO_D}}{dt} = -k'_2 C_{CQO_D} \quad (29)$$

Considerando que D não está presente no efluente inicial ($C_{CQO_{D0}} = 0$) e integrando as equações acima, temos:

$$\frac{C_{CQO}}{C_{CQO_0}} = \frac{C_{CQO_A} + C_{CQO_D}}{C_{CQO_{A0}} + C_{CQO_{D0}}} = \frac{C_{CQO_{D0}} + C_{CQO_{A0}}}{C_{CQO_0} + C_{CQO_0}} \left(\frac{k'_2}{k'_1 + k'_2} + \frac{k'_1}{k'_1 + k'_2} e^{-(k'_1 + k'_2)t} \right) \quad (30)$$

$$\frac{C_{CQO}}{C_{CQO_0}} = \frac{C_{CQO_A} + C_{CQO_D}}{C_{CQO_{A0}}} = \frac{k'_2}{k'_1 + k'_2} + \frac{k'_1}{k'_1 + k'_2} e^{-(k'_1 + k'_2)t} = c + ae^{-bt} \quad (31)$$

onde, $c = \frac{k'_2}{k'_1 + k'_2}$ traduz a fração dos poluentes iniciais que não reagem levando à formação de produtos que não oxidam, D, $a = \frac{k'_1}{k'_1 + k'_2}$ traduz a fração dos poluentes iniciais que são oxidados em produtos desejados e, por ultimo, $b = k'_1 + k'_2$ representa a constante cinética global aparente do processo.

5.4.2.2 Modelo Cinético Generalizado

O GKM consiste em três passos reacionais. No primeiro, temos a oxidação de A, a produtos desejados, C, no segundo passo é contabilizada a degradação de A, a espécies que são dificilmente oxidáveis, B, e que são conseqüentemente degradadas em C (terceiro passo). O mecanismo referente a este processo pode ser observado na Figura 5.15.

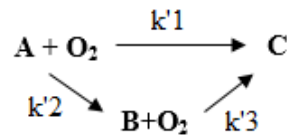


Figura 5.15. Mecanismo GKM

A expressão cinética envolve a contribuição de CQO do Grupo A (equação 32) e do Grupo B (equação 33).

$$-r_{CQO_A} = -\frac{dC_{CQO_A}}{dt} = (k'_1 + k'_2)C_{CQO_A} \quad (32)$$

$$-r_{CQO_B} = -\frac{dC_{CQO_B}}{dt} = k'_3C_{CQO_B} - k'_2C_{CQO_A} \quad (33)$$

Para efeitos de simplificação considera-se que B não está presente no efluente inicial ($C_{CQO_{B_0}} = 0$). Integrando as equações acima, temos:

$$\begin{aligned}
 \frac{C_{CQO}}{C_{CQO_0}} &= \frac{C_{CQO_A} + C_{CQO_B}}{C_{CQO_{A_0}} + C_{CQO_{B_0}}} \\
 &= \frac{C_{CQO_{A_0}}}{C_{CQO_0}} \left(\frac{k'_2}{k'_1 + k'_2 - k'_3} e^{-k'_3 t} + \frac{k'_1 - k'_3}{k'_1 + k'_2 - k'_3} e^{-(k'_1 + k'_2)t} \right) + \frac{C_{CQO_{B_0}}}{C_{CQO_0}} e^{-k'_3 t} \quad (34)
 \end{aligned}$$

$$\frac{C_{CQO}}{C_{CQO_0}} = \frac{k'_2}{k'_1 + k'_2 - k'_3} e^{-k'_3 t} + \frac{k'_1 - k'_3}{k'_1 + k'_2 - k'_3} e^{-(k'_1 + k'_2)t} = ae^{-bt} + ce^{-dt} \quad (35)$$

5.4.2.3 Ajuste dos modelos aos dados obtidos

Procedeu-se então ao cálculo dos parâmetros dos modelos, com base no método dos mínimos quadrados, usando o algoritmo de Levenberg-Marquardt, recorrendo ao Matlab. Os resultados obtidos estão sumariados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Parâmetros cinéticos para o modelo LKM e GKM

Experiência	Temperatura	Modelo	k'1 (h ⁻¹)	k'2 (h ⁻¹)	k'3 (h ⁻¹)	R ²	SQE
E3	12	LKM	0,201	0,044		0,9913	0,0087
		GKM	0,216	0,057	0,004	0,9906	0,0096
E4	14	LKM	0,254	0,012		0,9947	0,0050
		GKM	0,245	0,021	4,513E-7	0,9947	0,0050
E5	Temperatura variável	LKM	0,104	0,001		0,995	0,0106
		GKM	0,100	0,005	2,976E-10	0,994	0,0106

A análise irá basear-se nos dois modelos. Com o aumento da temperatura, a velocidade de reação aumenta. Esta premissa verifica-se na experiência 4, com um pequeno aumento do valor de k'1 relativamente a E3, mas o mesmo não acontece na E5. Esta situação pode dever-se à variação da temperatura ao longo da experiência e também à saída de lamas do reator. Se tal não sucedesse, seria expetável que o valor de k'1 tivesse aumentado relativamente a E3. Analisando o valor de k'2, verifica-se que este diminui com o aumento da temperatura, ou seja, o valor de k'2 na E4 é menor que o valor obtido na E3. A justificação deste facto pode estar relacionada com o tempo de estabilização já que na E3 estabiliza para um CQO/CQO₀ de 0,15 e na E4 em 0,08 (Figura 5.16(a) e (b)), conduzindo a uma menor velocidade de reação. Por ultimo, k'3 apresenta valores próximos de zero, o que já era de esperar uma vez que o sistema apresenta um patamar bem definido, dando a entender que os subprodutos não degradam mais matéria orgânica. Os modelos LKM e GKM para as experiências E4 e E5 são idênticos, apresentando o mesmo valor de R² e SQE (Figura 5.16 (b), (c) e Tabela 5.4). De facto, quando existem compostos completamente refratários à oxidação, o GKM simplifica-se no LKM.

Analisando os perfis das experiências ilustrados na Figura 5.16, verifica-se que os parâmetros calculados anteriormente vão de encontro ao que visualizamos nas figuras. Era expectável que em E4 se obtivesse um k'1 maior, seguido de E3 e por último de E5, uma vez que o declive da reta tangente aos pontos experimentais vai diminuindo, originando uma velocidade de reação menor. Deste modo, para obter o mesmo valor de CQO/CQO₀ é necessário mais tempo.

A grande vantagem de se utilizarem estes métodos relativamente à lei de Monod, para prever o comportamento do sistema, é que estes têm em conta possíveis reações secundárias, isto é, admitem a formação de sub-produtos, podendo estes serem compostos refratários ou não. Como desvantagem, não se conseguem tirar conclusões relativamente ao crescimento microbiano.

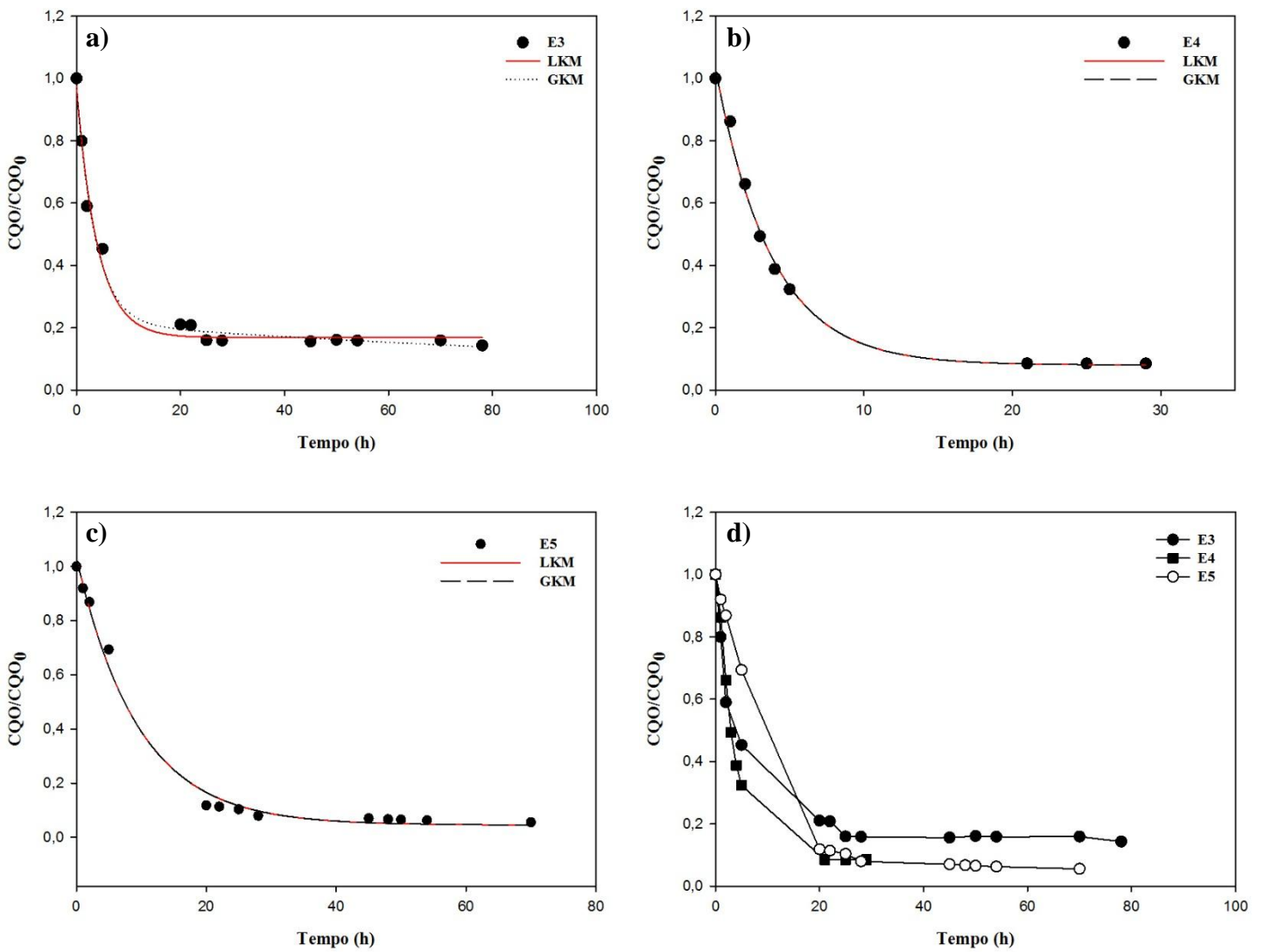


Figura 5.16. (a) Ajuste da experiência 3 (E3) pelos modelos LKM e GKM. (b) Ajuste da experiência 4 (E4) pelos modelos LKM e GKM. (c) Ajuste da experiência 5 (E5) pelos modelos LKM e GKM e (d) Evolução de E3, E4 e E5 ao longo do tempo.

6 Conclusões e Perspetivas futuras

6.1 Conclusões

Perante a atual preocupação com os ecossistemas e a escassez mundial de água, é fundamental a procura de soluções que melhorem a qualidade dos recursos hídricos. Entre os tratamentos que permitem a reutilização das águas residuais destacam-se os processos biológicos, em especial os sistemas MBBR em alternativa aos métodos convencionais.

O estudo foi repartido em duas etapas, a primeira, consistiu na pesquisa de sistemas MBBR aplicados ao tratamento de efluentes de laticínios e a segunda teve como base a construção de um reator descontínuo com a finalidade de se estudar o crescimento microbiano/degradação da matéria orgânica do efluente em estudo.

Relativamente à pesquisa efetuada na literatura foram retiradas as seguintes conclusões: a variação da eficiência de remoção de CQO_s situa-se entre os 80 e os 97%; a remoção de CQO_s varia na razão inversa da carga orgânica volumétrica. A situação pode ser atenuada com a utilização de maior número de reatores, ligados em série.

O trabalho experimental iniciou-se com a caracterização do efluente e do inóculo, através da determinação dos parâmetros pH, CBO₅, CQO_s, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos e a razão CBO₅/CQO.

Para os ensaios de crescimento microbiano e degradação da matéria orgânica, foi necessário proceder-se a estudos prévios de aclimação com o objetivo de garantir afinidade, entre o efluente a tratar e os microrganismos. De forma a verificar se estava a ocorrer a adaptação da biomassa, foram realizadas análises periódicas aos sólidos totais e voláteis bem como ao CQO_s, constatando-se que para maiores razões A/M a eficiência do processo era menor. Na etapa 2, para uma razão A/M de 1,4 mg CQO_s/mg SSV foi alcançada uma remoção de CQO de 86% e, na etapa 3, para uma razão de A/M de 0,7 mg CQO_s/mg SSV foi atingida uma remoção de CQO_s de 92%.

Com o objetivo de verificar se a lei de Monod se ajustava aos dados experimentais foram calculados os parâmetros cinéticos, μ_{\max} , k_s e Y . Os valores obtidos foram os seguintes: $k_s = 216,5 \text{ mgCQO}_{\text{sb}}/\text{L}$, $Y = 0,37 \text{ mgSSV}/\text{mgCQO}_{\text{sb}}$ e $\mu_{\max} = 0,11 \text{ h}^{-1}$, onde μ_{\max} e Y , vão de encontro aos valores encontrados na literatura, ao contrário de k_s . No entanto já seria de esperar uma vez que lei de Monod descreve sistemas onde só é estudada uma espécie e não um conjunto de várias espécies.

Para além do estudo da lei de Monod foram também investigados outros modelos como o *Lumped Kinetic Model* (LKM) e *Generalized Kinetic Model* (GKM) com o objetivo de se estudar as velocidades de reação associadas a cada experiência. Verificou-se que a velocidade de reação aumenta na razão direta da temperatura e que, na E4 e E5, os dois modelos sobrepõem-se.

Os resultados deste estudo permitiram um conhecimento do comportamento deste tipo de sistemas biológicos avançados para tratamentos de efluentes líquidos.

6.2 Perspetivas de trabalho futuro

Para que seja possível implementar o sistema MBBR a nível industrial é necessário conseguir-se a fixação da biomassa aos suportes. Durante a dissertação, ficou comprovado que o tempo dedicado para a execução daquela tarefa não foi suficiente, por se ter trabalhado em ambientes não controlados onde, para além do controlo da temperatura e do pH, também é importante uma medição constante do oxigénio dissolvido já que o caudal de ar introduzido ao sistema não é constante: maior caudal pode provocar maiores velocidades de ar, dando origem a um maior desprendimento do biofilme ou, por outro lado, o caudal de ar pode ser insuficiente, originando zonas mortas no sistema.

Visando a continuidade da investigação sugere-se:

- A otimização das condições de formação do biofilme em laboratório;
- Implementação do sistema MBBR em modo contínuo;
- O estudo de diferentes tipos de suporte para o tratamento de efluentes;
- A otimização dos parâmetros operacionais seria interessante a introdução do para um efluente real com a finalidade de se compararem os resultados obtidos e ajustar as condições de operação.

7 Bibliografía

- Andreottola, G., Foladori, P., Ragazzi, M., & Villa, R. (2002). Dairy wastewater treatment in a moving bed biofilm reactor. *Water Science and Technology*, 45, 321-328.
- Arbeli, Z., Brenner, A., & Abeliovich, A. (2006). Treatment of high-strength dairy wastewater in an anaerobic deep reservoir: Analysis of the methanogenic fermentation pathway and the rate-limiting step. *Water research*, 3653-3659.
- Arp, D. J. (2009). Nitrification. *Encyclopedia of life sciences*.
- Arvanitoyannis, I. S., & Giakoundis, A. (2006). Current strategies for dairy waste management: A Review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 379-390.
- Blok, J. (1994). Classification of biodegradability by growth kinetic parameters. *Ecotoxicology and environmental safety* .
- Borja, R., & Banks, C. J. (1995). Response of an anaerobic fluidized bed reactor treating ice-cream wastewater to organic, hydraulic, temperature and pH shocks. *Journal of biotechnology*, 251-259.
- Borkar, R. P., Gulhane, M. L., & Kotangale, A. J. (2013). Moving bed biofilm reactor - a new perspective in wastewater treatment. *Journal of environmental science, toxicology and food technology*, 6, 15-21.
- Carta-escobar, F., Pereda-Marín, J., Álvarez-Mateos, P., Romero-Guzmán, F., Durán-Barrantes, M. M., & Barriga-Mateos, F. (2004). Aerobic purification of dairy wastewater in continuous regime. Part I: Analysis of the biodegradation process in two reactor configurations. *Biochemical Engineering Journal*, 183-191.
- Chen, S., Sun, D., & Chung, J.-S. (2008). Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic-aerobic moving-bed biofilm reactor system. *Waste Management*, 339-346.
- Corman, A., & Pave, A. (1983). On parameter estimation of monod's bacterial growth model from batch culture data. *J. Gen. Appl. Microbial*.

- Danalewich, J. R., Papagiannis, T. G., Belyea, R. L., Tumbleson, M. E., & Raskin, L. (1998). Characterization of dairy waste streams, current treatment practices, and potential for biological nutrient removal. *Elsevier Science*, 32, 3555-3568.
- Daverey, A., & Pakshirajan, K. (2015). Treatment of dairy wastewater containing high amount of fats and oils using a yeast-bioreactor system under batch, fed-batch and continuous operation. *Desalination and water treatment*, 1-7.
- Eckenfelder, W. W., & Grau, P. (1992). *Activated sludge process design and control: theory and practice*. Technomic Publishing Company, Inc.
- Fang, H. H. (1991). Treatment of wastewater from a whey processing plant using activated sludge and anaerobic processes. *Journal of dairy science*.
- Gavala, H. N., Kopsinis, H., Skiadas, I. V., Stamatelatou, K., & Lyberatos, G. (1998). Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *J. Agri. Engng. Res.*, 59-63.
- Gulhane, M. L., & Kotangale, A. J. (2013). Moving bed biofilm reactor - new innovation in the field of conventional biological wastewater treatment. *International Journal of Scientific Research*, 167-170.
- Gutiérrez, J. L., Encina, P. G., & Fdz-Polanco, F. (1991). Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor. *Bioresource Technology*, 271-276.
- Ince, O. (1998). Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. *Water research*, 32, 2707-2713.
- Janczukowicz, W., Zielinski, M., & Debowski, M. (2008). Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. *Bioresource Technology*, 4199-4205.
- Jandal, J. (1996). Comparative aspects of goat and sheep milk. *Small Ruminant Research*, 177-185.

- Jooyandeh, H., & Aberoumand, A. (2010). Physico-chemical, nutritional and heat treatment effects and dairy products aspects of goat and sheep milks. *World Applied Sciences Journal*, 1316-1322.
- Kushwaha, J. P., Srivastava, V. C., & Mall, I. D. (2011). An Overview of Various Technologies for the Treatment of Dairy Wastewater. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 442-452.
- Lateef, A., Chaudhry, M. N., & Ilyas, S. (2013). Biological treatment of dairy wastewater using activated sludge. *Science Asia*.
- Lojestani, A. A., Bashir, H., Asadi, A., & Bonakdari, H. (2012). Comparison of different fluid dynamics in activated sludge system for the treatment of a simulated milk processing wastewater: Process analysis and optimization. *Korean J. Chem. Eng.*, 1352-1361.
- Manuela da Fonseca, M., & Teixeira, J. A. (2007). *Reactores Biológicos - Fundamentos e Aplicações*. Lidel - edições técnicas, Lda.
- Masic, A., Bengtsson, J., & Christensson, M. (2010). Measuring and modeling the oxygen profile in a nitrifying moving bed biofilm reactor. *Mathematical Bioscience*.
- Mendes, A. A., & Ferreira de Castro, H. (2005). Effect on the enzymatic hydrolysis of lipids from dairy wastewater by replacing gum arabic emulsifier for sodium chloride. *Brazilian archives of biology and technology*, 48, 135-142.
- Metcalf & Eddy, I. (1972). *Wastewater Engineering: collection, treatment, disposal*.
- Mishra, S., Barik, S. K., Ayyappan, S., & Mohapatra, B. C. (2000). Fish bioassay for evaluation of raw and bioremediated dairy effluent. *Bioresource Technology*, 213-218.
- Monroy, O., Johnson, K. A., Wheatley, A. D., Hawkes, F., & Caine, M. (1994). The anaerobic filtration of dairy waste: Results of a pilot trial. *Bioresource Technology*, 243-251.
- Odegaard, H. (1999). The moving bed biofilm reactor. *Water Environmental Engineering and Reuse*, 250-305.

- Oliveira, D. V., Rabelo, M. D., & Nariyoshi, Y. N. (2014). Evaluation of a MBBR (moving bed biofilm reactor) pilot plant for treatment of pulp and paper mill wastewater. *Science Publishing Group*, 220-225.
- Place, S. E., & Mitloehner, F. M. (2010). Invited review: Contemporary environmental issues: A review of the dairy industry's role in climate change and air quality and the potential of mitigation through improved production efficiency. *Journal of Dairy Science*, 3407-3416.
- Qiqi, Y., Qiang, H., & Ibrahim, H. T. (2012). review on moving bed biofilm processes. *Pakistan Journal of Nutrition*, 804-811.
- Sottomayor, M., Costa, L., & Ferreira, M. P. (2012). *Impacto da Reforma da PAC Pós-2013 no setor do leite em Portugal*.
- Von Keyserlingk, M. A., Martin, N. P., Kebreab, E., Knowlton, K. F., Grant, R. J., Stephenson, M., . . . Smith, S. I. (2013). Invited review: Sustainability of the US dairy industry. *Journal of Dairy Science*, 5405-5425.
- Wang, L. K., Hung, Y.-T., Lo, H. H., & Yapijakis, C. (2006). *Waste Treatment in the Food Processing Industry*. Taylor & Francis Group, LLC.

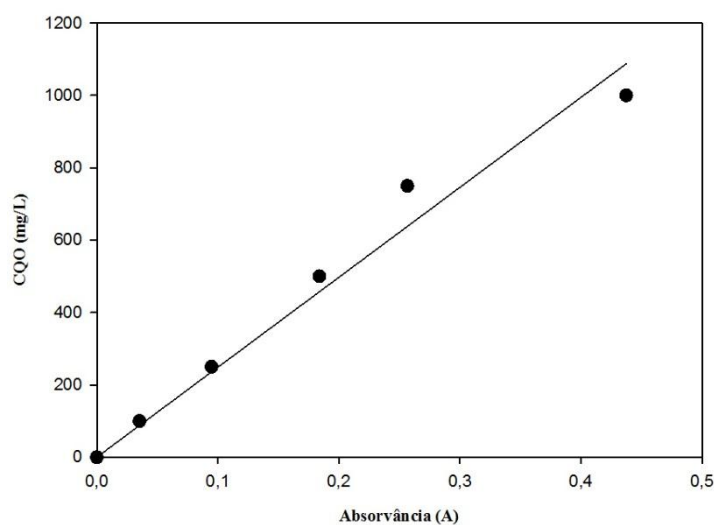
Netgrafia

- APA. (2015). *Agência Portuguesa do Ambiente (APA)*. <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=81>. Consultado em 4 de Março 2015.
- Mimosa. (2013). *Mimosa*. Retrieved 2015 йил 27-Janeiro from <http://www.mimosa.com.pt/>
- Parmalat. (2008). *Parmalat*. Retrieved 2015 йил 27-Janeiro from http://www.parmalat.pt/index.php?include=content&page=Despre%20noi&module_name=Companie&record_id=1

ANEXOS

ANEXO I – Determinação da curva de calibração de CQO

A relação entre o CQO e a absorvância medida é dada por uma curva de calibração construída, usando soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$) de CQO conhecido. A absorvância do branco é subtraída à absorvância das restantes amostras, sendo assim possível representar a curva de calibração (Figura I.1).



ANEXO II – Dados experimentais obtidos relativos a cada experiência

Tabela II.1. Dados experimentais relativos a cada experiência

E1			E2			E3			E4			E5		
t (h)	CQO (mg/L)	% Remoção	t (h)	CQO (mg/L)	% Remoção	t (h)	CQO (mg/L)	% Remoção	t (h)	CQO (mg/L)	% Remoção	t (h)	CQO (mg/L)	% Remoção
0	3020	0	0	2940	0	0	3068	0	0	2160	0	0	7710	0
15	2925	3	3	1630	45	1	2453	20	1	2170	0	1	7090	8
20	2645	12	6	1590	46	2	1810	41	2	2185	0	2	6698	13
23	2165	28	8	1580	46	5	1390	55	3	2158	0	5	5348	31
38	403	87	25	675	77	20	645	79	4	2190	0	20	910	88
44	277	91	28	620	79	22	638	79	5	1888	14	22	875	89
47	277	91	31	550	81	25	489	84	6	1448	34	25	798	90
62	239	92	49	520	82	28	486	84	7	1080	51	28	613	92
69	217	93	54	516	82	45	478	84	8	850	61	45	540	93
			71	483	84	50	493	84	9	708	68	48	515	93
						54	486	84	10	237	89	50	502	93
						70	488	84	11	234	89	54	482	94
						78	438	86	25	187	91	70	427	94
									29	186	91			
									33	186	92			

ANEXO III – Manipulação matemática da equação 24

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\max} SX}{Y(K_S+S)} = \frac{\mu_{\max} S(X_0+Y(S_0-S))}{Y(K_S+S)} \leftrightarrow \int_{S_0}^S \frac{K_S+S}{S[X_0+Y(S_0-S)]} dS = -\frac{\mu_{\max}}{Y} \int_0^t dt$$

$$\frac{K_S+S}{S(X_0+Y(S_0-S))} = \frac{A}{S} + \frac{B}{X_0+Y(S_0-S)}$$

$$A(X_0 + Y(S_0 - S)) + BS = K_S + S \leftrightarrow \begin{cases} A(X_0 + YS_0) = K_S \\ -AY + B = 1 \end{cases} \leftrightarrow \begin{cases} A = \frac{K_S}{X_0+YS_0} \\ B = 1 + \frac{YK_S}{X_0+YS_0} \end{cases}$$

$$\frac{K_S+S}{S(X_0+Y(S_0-S))} = \frac{K_S}{X_0+YS_0} \frac{1}{S} + \left(1 + \frac{YK_S}{X_0+YS_0}\right) \frac{1}{X_0+Y(S_0-S)}$$

$$\int_{S_0}^S \frac{K_S+S}{S(X_0+Y(S_0-S))} dS = \frac{K_S}{X_0+YS_0} \int_{S_0}^S \frac{dS}{S} + \left(\frac{X_0+YS_0+YK_S}{X_0+YS_0}\right) \int_{S_0}^S \frac{dS}{X_0+Y(S_0-S)}$$

$$u = X_0 + Y(S_0 - S)$$

$$du = -YdS$$

$$\frac{K_S}{X_0+YS_0} \ln \frac{S}{S_0} - \frac{X_0+YS_0+YK_S}{Y(X_0+YS_0)} \ln \frac{X_0+YS_0+YK_S}{X_0} = \frac{K_S}{X_0+YS_0} \ln \frac{S}{S_0} - \frac{X_0+YS_0+YK_S}{Y(X_0+YS_0)} \ln \frac{X}{X_0}$$

$$t = -\frac{YK_S}{\mu_{\max}(X_0+YS_0)} \ln \frac{S}{S_0} + \frac{X_0+YS_0+YK_S}{\mu_{\max}(X_0+YS_0)} \ln \frac{X}{X_0}$$

ANEXO IV - Manipulação matemática da equação 25

$$\begin{aligned} \ln \frac{S}{S_0} &= \left(\frac{X_0 + YS_0 + YK_s}{\mu_{\max}(X_0 + YS_0)} \ln \frac{X}{X_0} - t \right) \frac{\mu_{\max}(X_0 + YS_0)}{YK_s} \\ &= \frac{X_0 + YS_0 + YK_s}{YK_s} \ln \frac{X}{X_0} - \frac{\mu_{\max}(X_0 + YS_0)}{YK_s} t \\ &= \left(\frac{1}{\mu_{\max}A} + 1 \right) \ln \frac{X}{X_0} - \frac{t}{A} \end{aligned}$$

$$S = S_0 e^{\left(\frac{1}{\mu_{\max}A} + 1 \right) \ln \frac{X}{X_0} - \frac{t}{A}}$$

$$S = S_0 e \ln \left(\frac{X}{X_0} \right)^{\frac{1}{\mu_{\max}} + 1} e^{\left(\frac{-t}{A} \right)}$$

$$S = S_0 \left(\frac{X}{X_0} \right)^{\frac{1}{\mu_{\max}} + 1} e^{\frac{-t}{A}}$$

$$\text{Em que } A = \frac{YK_s}{\mu_{\max}(X_0 + YS_0)}$$

ANEXO V – Perfil de CQO_{sb} para diferentes k_s Tabela IV.1 – Valores de CQO_{sb} para diferentes K_s

t (h)	Xexp (mg/L)	Xmodelo (mg/L)	Erro	$CQO_{sb,exp}$ (mg/L)	$CQO_{sb,}$ $k_s= 10$ mg/L	Erro ($\times 10^{-3}$)	$CQO_{sb,}$ $k_s= 216,5$ mg/L	Erro ($\times 10^{-3}$)	$CQO_{sb,}$ $k_s= 3000$ mg/L	Erro ($\times 10^{-3}$)	$CQO_{sb,}$ $k_s= 31915$ mg/L	Erro ($\times 10^{-3}$)
0	2203	2203	0	2630	2630	0	2630	0	2630	0	2630	0
1	2400	2431	961	2015	2	4051,6	2077	3,9	2833	668,5	2895	774,7
2	2730	2669	3740	1372	0	1883,6	1340	1,1	2993	2624,8	3167	3220,2
5	3235	2824	168656	952	0	907,2	0	907,1	1490	288,7	3122	4707,2
20	3322	3100	49086	207	0	43	0	43	22	34,4	2284	4314
22	3025	3103	6067	200	0	40	0	40	12	35,4	2159	3839,7
25	3113	3158	1994	51	0	2,6	0	2,6	5	2,1	2026	3282,3
28	3160	3159	1	48	0	2,3	0	2,3	2	2,1	1860	3900,4
45	3203	3162	1708	40	0	1,6	0	1,6	0	1,6	1143	1215,9
50	2918	3157	56751	55	0	3	0	3	0	3,0	988	870,4
54	3175	3159	252	48	0	2,3	0	2,3	0	2,3	882	695
70	3078	3158	6391	50	0	2,5	0	2,5	0	2,5	557	256,5
78	3050	3177	16107	0	0	0	0	0	0	0	446	198,8
Total			311714			6940		1009		3665		27275