

Mestrado Integrado em Engenharia Química

**Influência da Salinidade num Sistema Anaeróbio
de Tratamento de Águas**

Tese de Mestrado

de

Joana Catarina Barroso Gonçalves

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado na

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador: Prof. Isaac Volschan

Setembro de 2013

Agradecimentos

Em primeiro lugar a todos os amigos e família por todo apoio e força dada para me ajudar a superar os milhares de quilómetros que nos mantinham à distância.

À FEUP, e em especial ao Professor Luís Madeira por me terem proporcionado a hipótese de estudar num contexto internacional.

Ao Professor Isaac e à Professora Magali pela orientação.

Em especial aos meus pais, por sempre me apoiarem moral e financeiramente, sem os quais nada disto teria sido possível.

Às minhas irmãs, Alice e Margarida, por estarem sempre disponíveis para mim.

À Eugênia, Marta, Tiago, Tomás por me acolherem sem me conhecerem, pelas *tours* turísticas, por todos os almoços e jantares, pela ajuda e carinho quando eu estava doente, por todos os segundos de companhia e diversão. Obrigada por existirem e serem a melhor família “adoptiva” que eu poderia ter.

A toda a equipa do LEMA: Maria Cristina, Darlize, Cida, Mayra e Edér, não só pela ajuda técnica, mas também pela amizade e carinho quando eu mais precisava.

Aos funcionários do CESA principalmente ao Marcelo pela disponibilidade e tempo perdido a ajudar-me nas coletas e também pela simpatia e animação nos nossos tempos de espera.

A todos os profissionais do LTA, especialmente à Suzana, Luís, Vivian e Priscilla pelo empenho, paciência e ajuda na realização das análises, por toda a amizade.

À minha adorada Amélia, obrigada pelas mensagens diárias de apoio, e claro, pela tua visita (mais a dos meus pais) que me proporcionaram a melhor semana no Rio de Janeiro.

Ao Diogo, por ter estado sempre presente ao longo desta aventura, pelas horas de *skype* diárias e por acreditar sempre em mim.

Resumo

Nas últimas décadas, devido ao crescimento exponencial da população mundial houve um aumento da construção e das atividades industriais e agrícolas. Este crescimento, em muitos casos desordenado, afetou diretamente e negativamente o meio ambiente induzindo alterações na qualidade da água, ar e solo.

No que concerne à área das águas surgiu uma preocupação com a captação, tratamento e destino final das águas residuais domésticas e industriais, tendo vindo a ser feitos vários projetos de investigação e desenvolvimento tecnológico dos diversos sistemas de tratamento.

Um dos objetivos deste trabalho consistiu na caracterização, focada no parâmetro cloretos, de um efluente do Centro Experimental de Saneamento Ambiental da UFRJ. Para tal, foram analisados, no período compreendido entre o mês de Abril até ao mês de Julho, os parâmetros CQO, CBO, cloretos e sólidos. As amostras eram recolhidas 2 vezes por dia e analisadas posteriormente no LEMA.

O objetivo principal deste trabalho foi a avaliação do impacto de diferentes concentrações de cloretos num sistema anaeróbio de tratamento de águas. Para tal, foram avaliados os parâmetros carência química de oxigénio, pH, quantidade de biogás produzido e respetiva composição em metano, sempre ao início e fim de cada ensaio.

Os valores médios obtidos dos parâmetros CQO, CBO, cloretos, ST, SFT, SVT, SST, SSF, SSV para a caracterização do efluente no período da manhã foram: 383 mg.L⁻¹, 192 mg.L⁻¹, 3935 mg.L⁻¹, 4273 mg.L⁻¹, 3511 mg.L⁻¹, 762 mg.L⁻¹, 79 mg.L⁻¹, 24 mg.L⁻¹ e 55 mg.L⁻¹, respetivamente, estando estes valores dentro da faixa típica para efluentes domésticos, excepto os parâmetros cloretos, ST, SFT e SVT.

Os valores médios obtidos dos parâmetros CQO, CBO, cloretos, ST, SFT, SVT, SST, SSF, SSV para a caracterização do efluente no período da tarde foram: 475 mg.L⁻¹, 248 mg.L⁻¹, 1600 mg.L⁻¹, 1783 mg.L⁻¹, 1373 mg.L⁻¹, 410 mg.L⁻¹, 107 mg.L⁻¹, 33 mg.L⁻¹ e 74 mg.L⁻¹, respetivamente, estando estes valores dentro faixa típica para efluentes domésticos, excepto os parâmetros cloretos, SSF, SSF e SSV.

Verificou-se que com o aumento da concentração de cloretos de 130 para 7963 mg.L⁻¹ houve um decréscimo do pH de 7,6 para 7,2, da eficiência de remoção de CQO de 94% para 10%, do volume de biogás de 5,5 mL para 0 mL e da composição de metano de 74% para 0%.

Palavras Chave (Tema): efluente - inibição - cloretos - biogás - sistema anaeróbio.

Abstract

In recent decades due to the exponential growth of the world population there was an increase in construction, industrial activity and agriculture. This growth, in many cases cluttered, directly and negatively affected the environment by inducing changes in the quality of water, air and soil.

In respect to the area of water appeared a concern with the collection, treatment and final destination of domestic and industrial wastewater, having been made several research projects and technological development of water treatment systems.

One of the goals of this work was the characterization, focused on parameter chlorides, an effluent from the Experimental Center of Environmental Sanitation of the UFRJ. Therefore, it was analyzed, in the period between the months of April to July, the parameters COD, BOD, solids and chlorides. Samples were collected 2 times per day and analyzed later in LEMA.

The main objective of this work was to evaluate the impact of different concentrations of chloride in anaerobic system of a water treatment. For this purpose, we evaluated the parameters chemical oxygen demand, pH, amount of biogas and respective methane composition, always at the beginning and end of each test.

The average values of the parameters COD, BOD, chlorides, ST, SFT, SVT, SS, SSF, SSV for characterization of the effluent in the morning were: 383 mg·L⁻¹, 192 mg·L⁻¹, 3935 mg·L⁻¹, 4273 mg·L⁻¹, 3511 mg·L⁻¹, 762 mg·L⁻¹, 79 mg·L⁻¹, 24 mg·L⁻¹ and 55 mg·L⁻¹, respectively, being these values within the range typical for domestic sewage, except the parameters chlorides, ST, TSP and SVT.

The average values of the parameters COD, BOD, chlorides, ST, SFT, SVT, SS, SSF, SSV for characterization of the effluent in the afternoon were: 475 mg·L⁻¹, 248 mg·L⁻¹, 1600 mg·L⁻¹, 1783 mg·L⁻¹, 1373 mg·L⁻¹, 410 mg·L⁻¹, 107 mg·L⁻¹, 33 mg·L⁻¹ and 74 mg·L⁻¹, respectively, being these values within the range typical for domestic sewage, except the parameters chlorides, SSF, SSF and SSV.

It was found that with increasing chloride concentration from 130 to 7963 mg·L⁻¹ pH was decreased from 7.6 to 7.2, the COD removal efficiency of 94% to 10% the biogas volume of 5.5 mL to 0 mL and the composition of methane 74% to 0%.

Key words (Theme): effluent - inhibition - chlorides - biogas - anaerobic system.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Centro Experimental de Saneamento Ambiental (CESA)	2
1.3	Contributos do Trabalho	4
1.4	Organização da Tese	4
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Parâmetros Utilizados	5
2.2	Tratamento de Efluentes	8
2.3	Tratamento Anaeróbio	8
2.3.1	Perspetiva Histórica	8
2.3.2	Vantagens e Desvantagens	10
2.3.3	Fundamentos do Processo Anaeróbio	11
2.4	Influência da Presença de Cloretos na Digestão Anaeróbia	13
3	Descrição Técnica	16
3.1	Caracterização e Origem	16
3.1.1	Efluente	16
3.1.2	Lodo anaeróbio	17
3.2	Modo de Operação	17
3.2.1	Avaliação da influência da salinidade na biodegradabilidade anaeróbia	18
3.3	Métodos Analíticos	19
3.3.1	pH	19
3.3.2	Carência Química de Oxigénio (CQO)	19
3.3.3	Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO)	20
3.3.4	Cloretos	20
3.3.5	Sólidos Totais, Fixos e Voláteis	21
3.3.6	Composição do Biogás	22
4	Resultados e Discussão	23
4.1	Caraterização do efluente	23
4.1.1	Cloretos	23
4.1.2	Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO)	24
4.1.3	Carência Química de Oxigénio (CQO)	26
4.1.4	Sólidos Totais, Fixos e Voláteis	27
4.2	Avaliação da Influência da Salinidade na Biodegradabilidade Anaeróbia	28

4.2.1	pH.....	29
4.2.2	Volume de Biogás Produzido	30
4.2.3	Produção Específica de Metano (PEM).....	32
4.2.4	Eficiência de Remoção CQO (η CQO)	34
5	Conclusões	35
5.1	Objectivos Realizados	36
5.2	Outros Trabalhos Realizados	36
5.3	Limitações e Trabalho Futuro.....	37
	Referências.....	38
Anexo 1	Estudo da Influência das Marés na Concentração de Cloretos.....	42
Anexo 2	Volume de Biogás produzido em Função do Tempo para as Diferentes Concentrações de Cloretos Testadas	43

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Dados estatísticos dos valores obtidos para a concentração de cloretos ($\text{mg Cl}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$) de manhã e de tarde.....	24
Tabela 2 - Dados estatísticos dos valores obtidos para a CBO ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$) de manhã e de tarde	25
Tabela 3 - Dados estatísticos dos valores obtidos para a CQO ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$) de manhã e de tarde.....	26
Tabela 4 - Valores obtidos de manhã e de tarde para o parâmetro sólidos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	27
Tabela 5 - Intervalos de valores do parâmetro sólidos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para um esgoto tipicamente doméstico.....	28
Tabela 6 - Valores obtidos para os parâmetros controlados para as diferentes concentrações de cloretos analisadas (η significa eficiência)	29

Lista de Figuras

Figura 1 - Águas residuais tratadas por nível de tratamento 2009 (INE, 2010).....	2
Figura 2 - Vista geral do CESA/UFRJ (DRHIMA, 2013).....	3
Figura 3 - Vista por satélite do CESA/UFRJ (DRHIMA, 2013).....	3
Figura 4 - Caraterização sólidos (BOTELHO, 2012).....	6
Figura 5 - Comparação da conversão biológica nos sistemas aeróbios e anaeróbios (VALLADÃO, 2009).....	11
Figura 6 - Diagrama simplificado do processo de digestão anaeróbia (PIRES, 2007).....	13
Figura 7 - Relação entre concentração de sal e taxa de atividade biológica (SANTOS, 2010).....	14
Figura 8 - Frascos onde decorreram os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia.....	18
Figura 9 - Exemplo de um potenciômetro.....	19
Figura 10 - Cromatógrafo Varian CP-4900.....	22
Figura 11 - Gráfico “box-plot” da concentração de cloretos de manhã e de tarde.....	23
Figura 12 - Gráfico “box-plot” da CBO obtida de manhã e de tarde.....	25
Figura 13 - Gráfico “box-plot” da CQO obtida de manhã e de tarde.....	26
Figura 14 - Valores obtidos para o pH em função da concentração de cloretos.....	30
Figura 15 - Valores obtidos para o volume de biogás produzido em função da concentração de cloretos.....	31
Figura 16 - Valores obtidos de biogás produzido para as concentrações de cloretos 7964, 6353, 4922 e 3489 mg L ⁻¹	32
Figura 17 - Valores obtidos para PEM em função da concentração de cloretos.....	33
Figura 18 - Valores obtidos para a eficiência de remoção de CQO em função da concentração de cloretos.....	34

Notação e Glossário

°C	Temperatura em graus Celsius
V	Volume

Fórmulas Químicas

AgNO ₃	Nitrato de Prata
Ag ₂ SO ₄	Sulfato de Prata
CH ₄	Metano
CH ₃ COOH	Ácido Acético
CO ₂	Dióxido de Carbono
Cl ⁻	Cloretos
K ₂ CrO ₄	Cromato de Potássio
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de Potássio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HgSO ₄	Sulfato de Mercúrio II
H ₂ O	Água
NaCl	Cloreto de Sódio
NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio

Letras gregas

η	eficiência	%
---	------------	---

Índices

f	final
i	inicial
am	amostra
remov	removida

Lista de Siglas

AME	Atividade Metanogénica Específica
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CESA	Centro Experimental de Saneamento Ambiental
COT	Carbono Orgânico Total
CQO	Carência Química de Oxigénio
GC	Gas Chromatograph
INE	Instituto Nacional de Estatística
LEMA	Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente
LTA	Laboratório de Tecnologia Ambiental
OD	Oxigénio Dissolvido
PEM	Produção Específica de Metano
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SFT	Sólidos Fixos Totais
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis

ST Sólidos Totais
SVT Sólidos Voláteis Totais
UASB Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UFRJ Universidade Federal do Rio de Janeiro

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Nas últimas décadas tem havido um crescimento populacional exponencial e um aumento da atividade industrial e agrícola mundial que afetam diretamente o meio ambiente, através de alterações na qualidade do ar, solo e água.

Esta realidade levou a uma maior preocupação ao nível governativo e corporativo de vários países que teve como consequência a regulamentação, criando metas e limites, das atividades com influência negativa no ambiente.

No que à área das águas diz respeito, surgiu uma preocupação com a captação, tratamento e destino final das águas residuais resultando num desenvolvimento tecnológico dos sistemas de captação e tratamento das águas.

Em Portugal, em 2009, segundo o Instituto Nacional de Estatística (INE, 2010) 84% da população era servida por sistemas de drenagem de águas residuais e cerca de 95% das águas residuais rejeitadas foram tratadas. No entanto, em Portugal e também no resto do Mundo, grandes volumes de esgoto continuam a ser despejados, sem tratamento, nos rios e mares. Consequentemente a poluição das águas é cada vez mais elevada, tornando cada vez menor a quantidade de água disponível para abastecimento.

A escolha do sistema de tratamento é feita em função dos valores estabelecidos para a qualidade da água dos corpos receptores e, principalmente, das características do esgoto a ser tratado, tais como o caudal, pH, temperatura, carência bioquímica de oxigênio (CBO), carência química de oxigênio (CQO), toxicidade e teor de sólidos. Também é necessário ter em conta a eficiência e custo de cada processo, requisitos e disponibilidade de área, impactos ambientais e sustentabilidade.

São utilizados, para o tratamento de esgoto, tratamentos preliminares, primários, secundários e terciários. Em Portugal, no que diz respeito às águas residuais tratadas por nível de tratamento, constata-se que cerca de 83% são submetidas ao nível de tratamento secundário e terciário, assumindo maior expressão o nível secundário que representa 57% do total de 550 milhões de m³ de águas residuais tratadas por ano (INE, 2010).

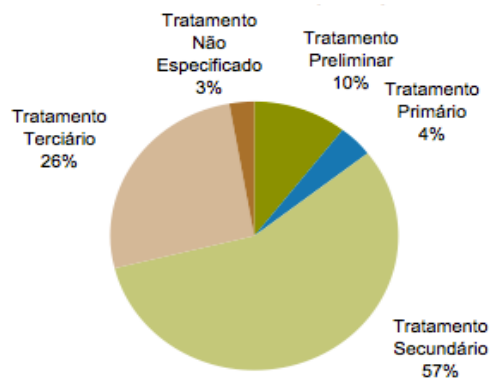


Figura 1 - Águas residuais tratadas por nível de tratamento 2009 (INE, 2010).

Os efluentes podem ser tratados por processos físicos, químicos e biológicos. Os processos químicos recorrem ao uso de substâncias químicas enquanto os processos biológicos consistem na degradação da matéria orgânica por ação metabólica de microrganismos.

Este trabalho focou-se no tratamento biológico anaeróbio. O tratamento anaeróbio ocorre na ausência de oxigénio e tem como principal produto o biogás (mistura maioritariamente constituída por metano e dióxido de carbono) que pode ser utilizado como uma fonte energética.

O facto de a digestão anaeróbia envolver microrganismos torna-a susceptível a um controlo rigoroso das condições ambientais, tais como: temperatura e pH do meio, nutrientes e ausência de substâncias tóxicas.

De acordo com a literatura o efeito inibidor dos cloretos sobre os sistemas anaeróbios tem sido pouco estudado. O presente trabalho foi especificamente direccionado para o estudo da influência do cloreto de sódio na degradação da matéria orgânica num sistema anaeróbio.

1.2 Centro Experimental de Saneamento Ambiental (CESA)

O CESA pertence à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e tem como missão atender os objetivos académicos de ensino e pesquisa dos cursos de graduação e pós-graduação em engenharia do ambiental e engenharia civil da UFRJ.

Consiste numa central de operações, processos e tecnologias dotada das seguintes unidades de tratamento de esgotos: grade de barras, desarenador por gravidade, decantação primária convencional, decantação primária quimicamente assistida, reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), tanque séptico, filtro anaeróbio, filtro biológico percolador, lodos ativados, filtro de areia, lagoa aerada, lagoa de sedimentação, lagoa facultativa e lagoa de maturação.

É uma das mais diversificadas instalações do país para o desenvolvimento de atividades de pesquisa, ensino e capacitação em saneamento ambiental, fazendo parte do grupo de

laboratórios e instalações piloto que compõem o Programa PROSAB (FINEP/CNPq), a Rede Nacional de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental, e o Programa Habitação e Saneamento (FINEP/CNPq).



Figura 2 - Vista geral do CESA/UFRJ (DRHIMA, 2013).

Teve origem no projeto UFRJ-HIDRO, conduzido no âmbito do Fundo Setorial de Recursos Hídricos (Edital MCT/FINEP/CT-HIDRO nº1). Com a presença do Presidente da Agência Nacional de Águas, o CESA/UFRJ foi inaugurado em Junho de 2004.

Ocupa uma área de 2500 m² e situa-se num dos principais acessos da Cidade Universitária/Ilha do Fundão que é localizada na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil. Situa-se próximo à estação elevatória de esgotos do Fundão, unidade responsável pela recepção dos esgotos coletados em todo o campus da UFRJ e pelo envio destes para a unidade de tratamento do sistema de esgotamento sanitário da Penha. Através de uma bomba submersa instalada no canal de grades da estação elevatória do Fundão, uma parte do esgoto gerado na Cidade Universitária, cerca de 8,0 L·s⁻¹, é encaminhada para o tratamento preliminar do CETE/UFRJ.



Figura 3 - Vista por satélite do CESA/UFRJ (DRHIMA, 2013).

1.3 Contributos do Trabalho

Com este trabalho pretendeu-se primeiramente caracterizar, com ênfase no parâmetro cloretos, um dos efluentes do CESA contribuindo, com os valores obtidos, para a escolha de novos procedimentos no CESA.

Também se pretende com este trabalho avaliar a influência da presença de cloretos sobre sistemas anaeróbios de tratamento de águas, cujos resultados se esperam que sejam uma contribuição positiva para a literatura que envolve esta temática.

1.4 Organização da Tese

A tese está organizada em 5 capítulos.

No capítulo 1 “Introdução”, presente capítulo, apresentou-se o enquadramento da tese, contributos da realização deste trabalho e o local onde se realizou a investigação.

No capítulo 2 “Contexto e Estado da Arte” é feita uma introdução aos parâmetros mais utilizados na caracterização de águas e ao tratamento anaeróbio, e referem-se estudos desenvolvidos registados na literatura relacionados com o tema deste trabalho.

O capítulo 3 “Descrição técnica”, tal como o nome indica, refere-se à descrição técnica do trabalho, onde são descritos os procedimentos e metodologias utilizadas para desenvolvimento do mesmo, bem como os principais equipamentos utilizados.

No capítulo 4 “Resultados e Discussão” são apresentados e discutidos os resultados obtidos, mais relevantes, no trabalho experimental para as duas fases do trabalho.

O capítulo 5 “Conclusões” resume as conclusões obtidas tenham elas sido bem sucedidas ou não, os objetivos do trabalho cumpridos bem como as limitações encontradas e sugestões para um trabalho futuro.

2 Contexto e Estado da Arte

Até ao início do século XX, a qualidade das águas destinadas para abastecimento público era avaliada segundo o senso comum: deveria ser límpida, paladar agradável e sem cheiro desagradável. Atualmente, a qualidade de uma água é avaliada pelas suas propriedades, seguida da comparação com valores limite (ALVES, 2007).

O conceito de qualidade da água é dependente do uso e objetivo a que se destina. Assim sendo, podemos definir a qualidade da água como o conjunto de características físicas, químicas e biológicas adequadas à sua utilização para determinado uso. Independentemente de qual o destino da água, é necessário estabelecer as exigências relativas à sua qualidade, ou seja, definir os parâmetros de qualidade e respetivos valores limite (PINTO, 2012).

A seleção do processo de tratamento mais adequado de uma água é uma tarefa que exige muito estudo, depende das características da água bruta que se vai usar, dos objetivos de qualidade e quantidade exigidos para o seu uso final, das condições físicas e económicas, da necessidade de reduzir o impacte ambiental (resíduos gerados e energia consumida), e das características de distribuição (BRITO *et al*, 2010).

Antes de se iniciar o tratamento do efluente é então necessário proceder-se à sua caracterização física, química e biológica, para tal utilizam-se 3 tipos de parâmetros (ALVES, 2007):

- **Parâmetros Físicos:** cor, cheiro, turvação, densidade, temperatura e teor de sólidos.
- **Parâmetros Químicos:** carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO), carbono orgânico total (COT), óleos e gorduras, tensoativos, pesticidas, pH, alcalinidade, azoto, fósforo, enxofre, metais pesados, oxigénio dissolvido (OD), sulfureto de hidrogénio e metano (CH₄).
- **Parâmetros Microbiológicos:** algas, fungos, protozoários, bactérias e vírus.

2.1 Parâmetros Utilizados

Uma vez que neste trabalho só foram analisados os parâmetros temperatura, teor de sólidos, carência química de oxigénio, carência bioquímica de oxigénio, pH, metano e cloretos, apenas estes irão ser definidos.

A temperatura da água é um parâmetro físico de qualidade da água importante na vida dos cursos de água, visto que a temperatura pode criar um efeito negativo na vida aquática. A temperatura também influencia a eficiência dos métodos de tratamento e purificação das águas, sendo uma condição de extrema importância em sistemas de tratamento biológicos

(ALVES, 2007). No caso deste trabalho a temperatura foi um dos parâmetros controlados para um bom desempenho do sistema anaeróbio, sendo mantida durante todos os ensaios a 30 °C. O autor MELLO (2007) refere que nas reações de natureza biológica a velocidade da decomposição da matéria no esgoto aumenta com o aumento da temperatura. ALLEY (2000) menciona que existem 2 faixas de temperatura ideais para o processo anaeróbio conforme o uso de microrganismos termofílicos ou mesofílicos. Os microrganismos termofílicos apresentam um crescimento ótimo na faixa de temperatura de 50 a 60 °C enquanto os microrganismos mesofílicos apresentam um crescimento ótimo para valores de temperatura entre 30 a 40 °C. Segundo a literatura, na digestão anaeróbia para temperaturas abaixo dos 15 °C, as bactérias formadoras de metano tornam-se inativas.

O parâmetro teor de sólidos foi utilizado neste trabalho para a caracterização do efluente do CESA. O teor de sólidos totais (ST) é dividido em sólidos suspensos totais (SST) ou sólidos dissolvidos totais (SDT), que por sua vez, podem ser divididos, conforme o tipo, em sólidos fixos (SF) ou sólidos voláteis (SV). Os sólidos totais (ST) são os que permanecem na cápsula após aquecimento da amostra a 103-105 °C. Os sólidos dissolvidos totais (SDT) correspondem à porção que passa no filtro quando a amostra é filtrada, sendo os sólidos suspensos totais (SST) a porção que fica retida no filtro. Os sólidos fixos (SF) correspondem à porção de resíduo, filtrável ou não filtrável, que resta após aquecimento a 500-550 °C, enquanto os sólidos voláteis (SV) são a porção de resíduo, filtrável ou não filtrável, que desaparece após aquecimento a 500-550 °C. Um esquema representativo da classificação de sólidos é apresentado na figura 4.



Figura 4 - Caracterização sólidos (BOTELHO, 2012).

O parâmetro carência química de oxigénio (CQO) é a quantidade de oxigénio requerida para a degradação da matéria orgânica existente numa amostra por meios químicos. É indicadora do grau de poluição de uma água. A CQO é um dos primeiros parâmetros determinados para se optar pelo tratamento anaeróbio ou aeróbio, apesar da possibilidade de se poderem tratar anaerobicamente águas com baixa carga orgânica, normalmente para CQO menores que $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ opta-se, geralmente, pelo tratamento aeróbio (ALLEY, 2000).

O parâmetro carência bioquímica de oxigénio (CBO) é um dos mais usados no que toca a tratamento de esgotos. Este parâmetro mede a quantidade de oxigénio necessária para degradação da matéria orgânica através de meios biológicos. A análise deste parâmetro é de máxima importância na escolha do tratamento mais eficiente para um determinado efluente. É um parâmetro indicador do grau de poluição de uma água. Altas concentrações de CBO levam à diminuição da quantidade de oxigénio dissolvido presente na água causando um impacto negativo na vida aquática.

O parâmetro potencial de hidrogénio, mais conhecido como pH, indica a alcalinidade, neutralidade ou acidez de uma amostra. De acordo com DORS (2006) o pH é um dos parâmetros com mais influência na eficiência de um tratamento anaeróbio. Na digestão anaeróbia a faixa de pH ótimo é em função das diferentes reações que ocorrem no processo (DORS, 2006). Considerando a metanogénese como a etapa limitante na digestão anaeróbia, e visto que nesta fase coexistem as bactérias acidogénicas e as metanogénicas, tem que se ter em conta as faixas de pH ótimo para ambas (FARIAS, 2012). Para as bactérias acidogénicas considera-se como faixa de pH ótimo os valores entre 5,5 a 6,5, sendo que para as metanogénicas esta faixa é de 7,8 a 8,2 (FARIAS, 2012). Segundo a literatura, considera-se como pH ótimo os valores situados na faixa de 6,8 a 7,5, embora o processo também ocorra para valores de pH entre 6,0 a 8,0.

O metano (CH_4) é um parâmetro utilizado para avaliar a eficiência de um processo anaeróbio. No processo anaeróbio uns dos principais produtos finais são o metano e o dióxido de carbono, que constituem o biogás. Ambos os compostos podem ser separados e quantificados. A quantidade de volume total de biogás produzido e a sua composição traduzem a eficiência do processo. Segundo DORS (2006) o volume de biogás produzido e a percentagem de metano em relação à de dióxido de carbono são condições dependentes da composição de matéria orgânica alimentada ao sistema.

A influência do parâmetro cloretos (Cl^-) no tratamento anaeróbio foi o objeto principal de estudo deste trabalho. A maior parte dos efluentes industriais apresentam concentrações elevadas de cloretos. Também as águas situadas em zonas costeiras apresentam concentrações de cloretos elevadas em consequência da chamada intrusão salina. Sabe-se que

os cloretos interferem no processo anaeróbio, não havendo no entanto na literatura ainda um consenso acerca de para que faixa de valores se verifica a inibição da atividade anaeróbia.

2.2 Tratamento de Efluentes

Em função da sua origem, os efluentes podem ser classificados na sua maioria em domésticos ou industriais. Os efluentes domésticos são caracterizados por conterem uma grande quantidade de matéria orgânica, e são geralmente resultantes da atividade habitacional, ou seja, águas fecais e saponáceas (CRUZ, 2013). Os efluentes industriais podem variar muito na sua composição conforme o tipo de indústria de onde são provenientes.

Atualmente, encontram-se disponíveis várias tecnologias de tratamento de efluentes. Em primeiro lugar existe uma divisão entre processos físico-químicos e processos biológicos. Os tratamentos físico-químicos permitem uma remoção parcial da matéria orgânica através do uso de substâncias químicas, no entanto, a remoção da CQO não é muito eficiente e os custos com os reagentes são elevados. Os tratamentos biológicos, aeróbios ou anaeróbios, são a opção menos dispendiosa, desta forma, na maioria dos casos, a opção pelos tratamentos biológicos é a mais escolhida (VALLADÃO, 2009).

Os principais requisitos a ser avaliados antes da escolha do tratamento de efluentes domésticos ou industriais são: custo de implantação e operacional baixo; sistema sustentável; simplicidade operacional e de manutenção; eficiência adequada na remoção das diversas categorias de poluentes; ausência de problemas na gestão do lodo produzido na estação e baixos requisitos de área (VALLADÃO, 2009).

2.3 Tratamento Anaeróbio

O tratamento anaeróbio de efluentes consiste na degradação da matéria orgânica através de um complexo ecossistema de microrganismos, na ausência de oxigénio. É um processo fermentativo durante o qual a maior parte da matéria orgânica é convertida em metano, dióxido de carbono e biomassa (PIRES, 2007).

O biogás que é produzido pode ser coletado e utilizado como fonte de energia, sendo assim possível simultaneamente o tratamento do efluente e a produção de uma fonte de energia (PIRES, 2007).

2.3.1 Perspetiva Histórica

À semelhança de outras tecnologias, os processos anaeróbios foram evoluindo ao longo do tempo continuando atualmente a serem desenvolvidos estudos no intuito de se descobrirem novas potencialidades associadas à digestão anaeróbia (FARIAS, 2012).

Historicamente, sabe-se que o conhecimento e proveito da digestão anaeróbia remonta a séculos atrás (FARIAS, 2012). Um pequeno resumo histórico sobre a evolução do conhecimento da digestão anaeróbia é apresentado a seguir (FARIAS, 2012; MONTE, 2010; VALLADÃO, 2009):

- Século XVII, Jan Baptista Van Helmont associou a produção de gases inflamáveis à decomposição de matéria orgânica;
- 1776, Alessandro Volta descobre o “ar inflamável” metano em lagos e pântanos, conseguindo em 1778 isolá-lo;
- 1856, Reiset detetou a libertação de metano em estrumeiras e propõe um estudo sobre o manuseamento desse tipo de resíduos de forma a explicar o processo de decomposição anaeróbia;
- 1859, Bombaim, Índia, foi inaugurado o primeiro digestor anaeróbio;
- 1868, Bechamp conclui que o gás metano é produzido por microrganismos;
- 1875, Popoff investigou a formação de metano a partir de diferentes substratos;
- 1881, Louis Mouras criou, em França, o primeiro tanque séptico para tratamento de resíduos por digestão anaeróbia;
- 1884, Gayon (assistente de Pasteur) conduziu ensaios de estabilização anaeróbia de dejetos de animais, cujos resultados levam Pasteur a concluir que a digestão anaeróbia de estrume poderia produzir gás suficiente para aquecimento e iluminação;
- 1890, van Senus regista que a decomposição anaeróbia era realizada por diferentes microrganismos e Omeliansui isola organismos que através da celulose eram capazes de produzir hidrogénio, ácido acético e butírico, inferindo que o metano era produzido por redução do gás carbónico por o hidrogénio;
- 1895, Donald Cameron, em Inglaterra, construiu e patenteou o tanque séptico, e passou a aplicar o seu tanque de tratamento de esgotos a residências, em pequenas aglomerações e em cidades
- 1899, Harry Clarck, propôs a ideia de subdivisão interna dos tanques, de forma a melhorar as condições de funcionamento;
- 1904, William Travis iniciou a operação de um sistema constituído por dois estágios: sedimentação e tratamento de esgoto;
- 1905, Karl Imhoff criou, tendo como base o tanque séptico de Travis, um novo tanque séptico conhecido como “Tanque de Imhoff”.
- 1914, Thum e Reichle concluem que o processo anaeróbio ocorre em duas fases: ácida e metânica;
- 1927, Ruhrverband separa a zona de digestão de lamas da zona de decantação do efluente.
- 1956, Jerris verifica que 70% do metano vinha da degradação do acetato.

Em Portugal, foi construída a primeira instalação de biogás em 1953. Localizada em Vila Nova de Cerveira, tratava-se de uma instalação de pequenas dimensões de processamento de chorume de bovinos. O biogás produzido era utilizado em fins domésticos (aquecimento e cozinha). Só passados 25 anos é que surgiu, em Portugal, um segundo digestor, este de grandes dimensões (900 m³ de volume). Localizado em Leiria, utilizava os resíduos do abate de milhares de galinhas (MONTE, 2010)

Nos anos seguintes, os estudos da digestão anaeróbia intensificaram-se, e foram aperfeiçoando a tecnologia em termos de recuperação de energia e na redução da quantidade de resíduos sólidos orgânicos e atualmente (FARIAS, 2012).

Estima-se que cerca de 30 a 70% das lamas biológicas provenientes do tratamento de águas residuais são tratadas por estabilização anaeróbia, variando conforme a legislação e estratégia de cada país. No entanto, segundo MONTE (2010) a energia produzida a partir do biogás resultante de tratamentos anaeróbio de águas corresponde a só 14% da totalidade de energia produzida através do biogás gerado na Europa, sendo este valor muito inferior em relação à quantidade de energia produzida através do biogás gerado em aterros sanitários.

Atualmente, com o aumento da procura por fontes de energia alternativas devido ao aumento das necessidades energéticas e ao aumento do preço dos combustíveis fósseis, o interesse pela digestão anaeróbia tem aumentado levando ao desenvolvimento de novas configurações de reatores que possibilitam maiores cargas orgânicas (VALLADÃO, 2009).

2.3.2 Vantagens e Desvantagens

Os processos anaeróbios apresentam uma série de vantagens e desvantagens comparativamente aos processos aeróbios. As vantagens que mais se destacam são (ALVES, 1998; VALLADÃO, 2009): menor produção de sólidos; baixo consumo de energia; menor consumo de nutrientes; capacidade da biomassa preservar-se durante vários meses sem operar; produção de metano, um gás com elevado teor calorífico. As principais desvantagens do processo anaeróbio são (VALLADÃO, 2009): remoção de azoto, fósforo e microrganismos deficiente; possibilidade de geração de efluentes de aspecto e odor desagradáveis; bioquímica e microbiologia do processo complexa; as bactérias anaeróbias são sensíveis a alterações de carga, condições ambientais, compostos tóxicos e ausência de nutrientes.

A figura 5 é uma representação esquemática do processo aeróbio e anaeróbio. Destaca-se positivamente do processo anaeróbio a produção de biogás e a baixa produção de sólidos face ao processo aeróbio. Verifica-se que no sistema anaeróbio cerca de 70 a 90% da matéria orgânica contida no efluente alimentado é convertida em biogás, enquanto no sistema aeróbio cerca de 40 a 50% da matéria orgânica é convertida em CO₂. Também se verifica que

no processo aeróbio é produzida uma quantidade elevada de lodo (cerca de 50 a 60%) enquanto no processo anaeróbio a produção de lodo fica pelos 5 a 15% (VALLADÃO, 2009).

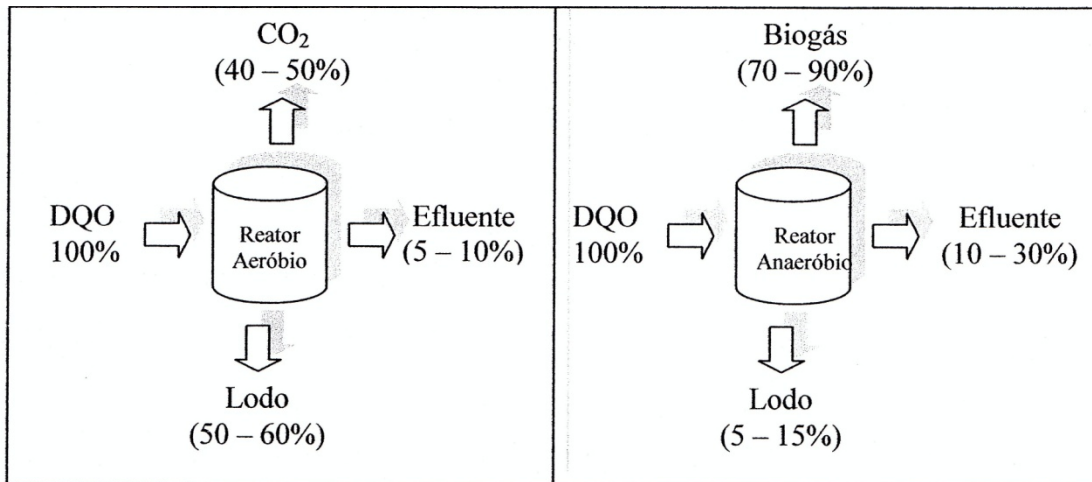


Figura 5 - Comparação da conversão biológica nos sistemas aeróbios e anaeróbios (VALLADÃO, 2009).

2.3.3 Fundamentos do Processo Anaeróbio

Como já foi dito anteriormente a bioquímica e microbiologia da digestão anaeróbia são complexas, como tal uma melhor compreensão deste processo permite obter melhores desempenhos dos sistemas (LUIZ, 2007). A degradação anaeróbia da matéria orgânica a dióxido de carbono e metano, envolve uma cadeia sequencial de percursos metabólicos e exige a ação combinada e coordenada dos diferentes grupos tróficos de bactérias anaeróbias (RIBEIRO, 1999).

O processo da digestão anaeróbia divide-se em 4 etapas principais: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese (figura 6).

A hidrólise é a primeira etapa da digestão anaeróbia, os compostos complexos (lípidos, proteínas e hidratos de carbono) são degradados em moléculas menores, por ação de enzimas extracelulares, em ácidos gordos, aminoácidos e açúcares (MONTE, 2010).

Os hidratos de carbono são convertidos em açúcares através das celulases, amilases e invertases. As proteínas são convertidas em aminoácidos por ação das proteases e peptidases. Os lípidos são transformados em ácidos gordos pela ação das lipases (VALLADÃO, 2009).

A hidrólise é normalmente um processo lento, sendo os lípidos, normalmente, hidrolisados mais lentamente (RIBEIRO, 1999).

Os produtos provenientes da etapa de hidrólise são convertidos, no interior das células bacterianas acidogénicas, em compostos orgânicos simples tais como cetonas, álcoois e ácidos gordos voláteis e em menores quantidades acetato, dióxido de carbono e hidrogénio, esta etapa denomina-se de acidogénese (FARIAS, 2012; MONTE, 2010).

A população fermentativa corresponde a cerca de 90% da população bacteriana total dos digestores anaeróbios, dependendo a diversidade e o número das espécies bacterianas fermentativas da composição do substrato (PIRES, 2007).

Geralmente as bactérias acidogénicas possuem um tempo de duplicação curto e, por isso, a acidogénese não é considerada como uma etapa limitante da digestão anaeróbia (RIBEIRO, 1999).

A maioria das bactérias acidogénicas são anaeróbias obrigatórias, sendo cerca de 1% anaeróbias facultativas sendo estas últimas de suma importância visto que consomem o oxigénio que eventualmente possa aparecer no digestor, protegendo as anaeróbias obrigatórias da exposição ao oxigénio (PIRES, 2007; VALLADÃO, 2009).

A terceira etapa da digestão anaeróbia denomina-se de acetogénese e consiste na transformação dos produtos formados na acidogénese em acetato, dióxido de carbono e hidrogénio. Nesta fase estão envolvidos dois grupos tróficos de organismos: as bactérias acetogénicas produtoras de hidrogénio e as bactérias homoacetogénicas (consumidoras de hidrogénio) que produzem acetato através do dióxido de carbono e hidrogénio (VALLADÃO, 2009).

A metanogénese, etapa final da digestão anaeróbia, consiste na conversão de acetato, hidrogénio e dióxido de carbono em metano. Este processo é altamente especializado e é realizado pelas bactérias metanogénicas do reino Arqueobactérias, que metabolizam os produtos finais das reações anteriores (principalmente hidrogénio, dióxido de carbono e acetato) formando metano (PIRES, 2007; VALLADÃO, 2009).

As metanogénicas, conforme a afinidade pelo substrato e quantidade de metano produzida, são divididas em 2 grupos: as metanogénicas acetoclásticas que produzem metano a partir de acetato, e as metanogénicas hidrogenotróficas que produzem metano a partir de dióxido de carbono e hidrogénio. As acetoclásticas são as predominantes na digestão anaeróbia sendo responsáveis pela produção de cerca de 70% do metano através da reação denominada de metanogénese acetoclástica (VALLADÃO, 2009).

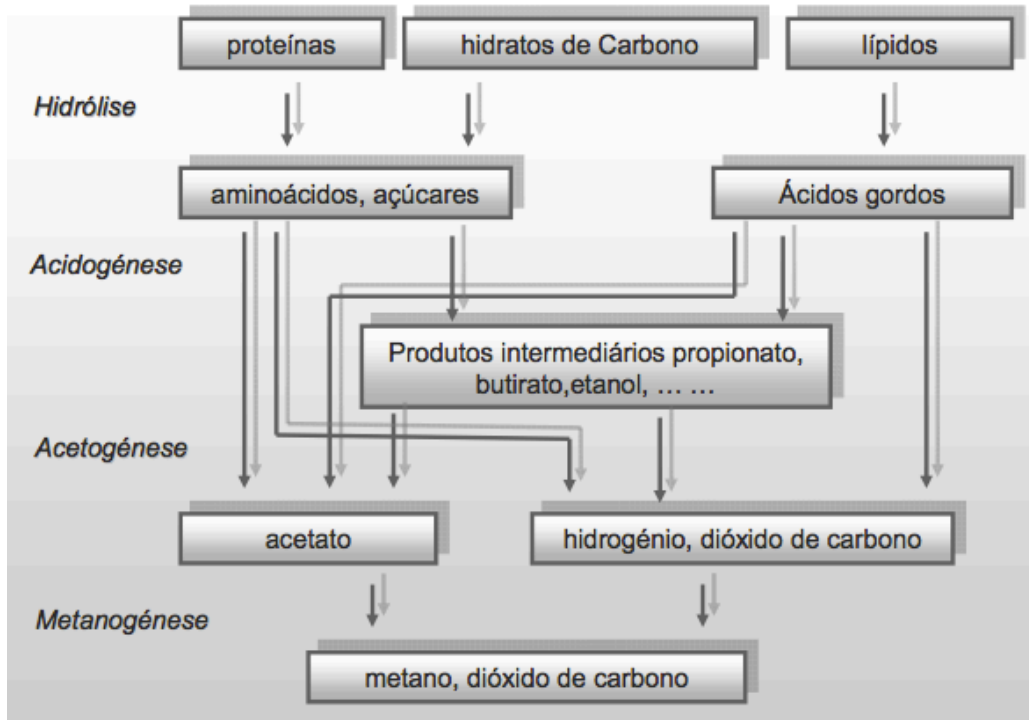


Figura 6 - Diagrama simplificado do processo de digestão anaeróbia (PIRES, 2007).

2.4 Influência da Presença de Cloretos na Digestão Anaeróbia

O cloreto de sódio (NaCl) é um dos sais mais comuns e utilizado no mundo. Na natureza o melhor exemplo de um ambiente rico em sal é a água do mar, no entanto, o NaCl também pode ser encontrado, por exemplo, em alimentos, em resíduos de diferentes indústrias, lagos e em lixiviados de aterros sanitários. De acordo com SANTOS (2010) o sal pode ser aproveitado em cerca de 14 mil utilizações diferentes.

A ampla utilização do NaCl nas indústrias leva à geração de efluentes e resíduos com elevadas concentrações de sólidos dissolvidos, sendo o tratamento deste tipo de resíduos dispendioso e difícil.

O descarte destes efluentes, sem tratamento prévio, poderá levar à contaminação dos solos alterando as características destes e à contaminação das águas subterrâneas e superficiais, impossibilitando a sua utilização para abastecimento público e prejudicando as comunidades de microrganismos existentes nos locais contaminados (SANTOS, 2010).

Os tratamentos mais utilizados para efluentes com elevadas concentrações de cloretos são os processos físico-químicos, no entanto também se utilizam processos biológicos aeróbios ou anaeróbios (SANTOS, 2010).

Altas concentrações de cloretos dificultam o tratamento físico-químico e, principalmente, o tratamento biológico. Segundo VIANA (2011) os cloretos têm um efeito tóxico nos

microrganismos levando à plasmólise celular, ou seja, há contração do volume das células devido à perda de água ou perda da atividade celular provocada pela elevada pressão osmótica, causando a diminuição significativa do tratamento biológico. Os cloretos não sofrem qualquer alteração durante o processo de digestão anaeróbia, saindo do reator praticamente da mesma forma que entraram (VIANA, 2011).

O efeito dos cloretos sobre o processo anaeróbio tem vindo a ser objeto de estudo para diversos pesquisadores.

Segundo McCARTY (1964) a concentração de sal pode inibir ou estimular a taxa de atividade biológica do sistema (figura 7). Dependendo do tipo de sal normalmente para concentrações baixas de sal, há uma estimulação da atividade. À medida que esta concentração aumenta, a partir da concentração ótima, a taxa de atividade biológica começa a diminuir, aproximando-se de zero para concentrações elevadas de sais. McCARTY e McKINNEY (1961) também referem que o efeito tóxico dos sais varia de organismo para organismo, sendo certas espécies mais tolerantes a concentrações elevadas do que outras.

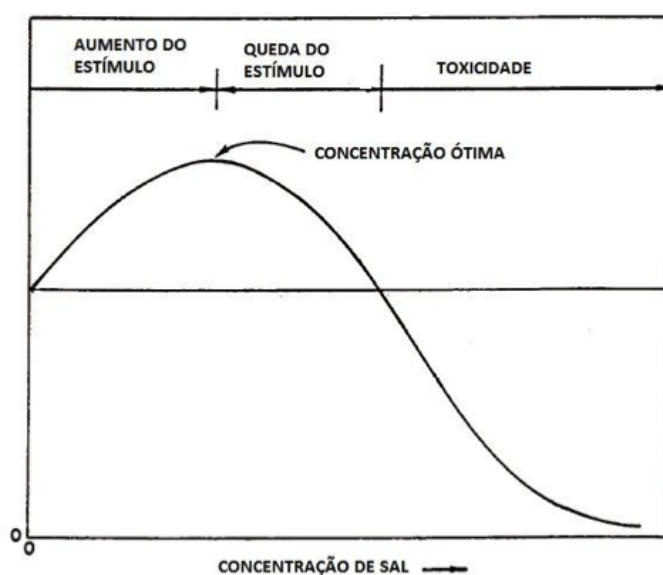


Figura 7 - Relação entre concentração de sal e taxa de atividade biológica (SANTOS, 2010).

KARGI e DINCER (1996) estudaram o efeito de diferentes concentrações salinas na eficiência de remoção da CQO no tratamento biológico de um efluente sintético. Foram testadas concentrações de sal de 0 a 5% NaCl e foi utilizada uma cultura dominante de *Zooglea ramigera*. O aumento da concentração de NaCl causou uma redução na eficiência de remoção da CQO do processo.

KARGI (2002) estudou o tratamento biológico de um efluente salino utilizando as bactérias halofílicas (*Halobacter Halobium*). Os ensaios foram conduzidos num tanque arejado operado por *feed-batch*, foi utilizado um efluente sintético com concentrações de NaCl variando de 1

a 5%. Verificou-se, claramente, que a utilização de bactérias halofílicas nos lodos ativados para tratamento biológico era benéfica, obtendo-se maiores eficiências de remoção da CQO, em comparação com os sistemas sem as bactérias halofílicas, principalmente para os efluentes com concentrações de 5% NaCl.

DEORSOLA (2006) estudou o efeito dos cátions (sódio, potássio, cálcio e magnésio) no tratamento biológico de efluentes numa concentração de 0 a 6% e concluiu, focando o NaCl, que o aumento do teor de sal não causava uma diminuição significativa na eficiência de remoção de CQO, a turvação do efluente aumentava devido à desfragmentação dos flocos, e mesmo para a menor concentração testada (2%) se verificou o desaparecimento completo de protozoários e metazoários, ou seja, houve uma diminuição gradual do desempenho do tratamento biológico.

CHEN *et al* (2007) num estudo sobre os fatores inibidores do processo anaeróbio concluíram que a acumulação de substâncias inibidoras poderá levar à redução de produção de biogás e respetivo teor de metano e sugerem que a adaptação dos microrganismos a estas substâncias ou a integração de métodos para remover ou neutralizar estas mesmas antes da digestão anaeróbia poderá melhorar significativamente a eficiência do tratamento anaeróbio.

ALOUI *et al* (2008) estudaram o efeito da aplicação de uma cultura aclimatada no tratamento de um efluente salino, proveniente duma indústria de processamento de peixe, num processo de lamas ativadas. Para se estudar o efeito da salinidade na eficácia do tratamento foram adicionadas concentrações crescentes de NaCl (1 a 6%) ao efluente (inicialmente com $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Os resultados experimentais demonstraram que a aclimação da cultura foi eficiente para o tratamento de efluentes salinos nos ensaios com concentrações crescentes de 1 a 4% de NaCl.

VIANA (2011) refere que a concentração de cloretos necessária para causar forte inibição da metanogénese varia entre 5000 a 9000 $\text{mg Cl}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ e indica que a solução para atenuar os problemas de inibição causados pela elevada salinidade dos afluentes nos reatores anaeróbios passa por aclimatar a biomassa às características do ambiente salino.

LORENZO *et al* (2012) investigaram o efeito da salinidade sobre a atividade enzimática no tratamento de um esgoto municipal. A influência da salinidade nas enzimas hidrolíticas foi avaliada para 4 concentrações diferentes de NaCl: 0; 3,7; 24,1 e 44,1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da concentração salina diminui a taxa de degradação da matéria orgânica no reator, e induz um decréscimo da atividade enzimática. As concentrações salinas afetam diretamente a atividade biológica dos biofilmes, reduzindo a capacidade destes na bio-transformação da matéria orgânica.

3 Descrição Técnica

Os ensaios experimentais realizados envolveram 2 fases, a 1ª fase consistiu na caracterização do efluente proveniente do CESA cujos ensaios foram realizados no departamento de recursos hídricos e meio ambiente da UFRJ no Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA). A segunda e principal fase foi realizada no instituto de química da UFRJ no Laboratório de Tecnologias do Ambiente (LTA) e teve como objetivo determinar o impacto de diferentes concentrações de cloretos na biodegradabilidade do efluente.

3.1 Caracterização e Origem

3.1.1 Efluente

O efluente utilizado neste trabalho foi proveniente da estação do Centro Experimental de Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio de Janeiro, localizado na Ilha do Governador, Rio de Janeiro. Este efluente foi recolhido à entrada da estação de tratamento, ou seja, antes de ser submetido a qualquer tipo de tratamento na estação.

As amostras para a primeira fase do trabalho, caracterização do efluente da estação do CESA, foram recolhidas em garrações de plástico de 1 litro. Estas coletas iniciaram-se no mês de Abril e mantiveram-se até ao fim do mês de Junho. Eram realizadas normalmente às terças, quartas e quintas-feiras, duas vezes ao dia, sendo a primeira coleta por volta das 9 horas e a segunda coleta por volta das 14 horas.

Para a caracterização do efluente do CESA foram analisados os parâmetros: carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO), concentração de cloretos, sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos fixos (SSF).

Para a segunda fase deste trabalho, influência da salinidade num sistema anaeróbio, as amostras foram coletadas em garrações de 5 litros. Foram recolhidas no total 3 amostras de efluente bruto, entre o mês de Maio a Junho, no período da tarde (horário em que se verificou menores concentrações de cloretos).

Na segunda fase deste trabalho foram analisados os parâmetros carência química de oxigénio (CQO), pH, quantidade de biogás produzido e respetiva composição em metano, sempre ao início e fim de cada ensaio.

3.1.2 Lodo anaeróbio

O lodo anaeróbio utilizado nos ensaios do presente trabalho provinha de um reator do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) em operação numa indústria de abate de aves situada em Jacarepaguá, Rio de Janeiro. Este lodo encontrava-se armazenado e mantido em refrigeração a uma temperatura de 4°C até o momento da sua utilização, e apresentava uma quantidade de sólidos suspensos voláteis (SSV) igual a 18000 mg·L⁻¹.

3.2 Modo de Operação

Para se atingir o objetivo principal deste trabalho foram realizados vários ensaios de forma a avaliar o impacto de diferentes concentrações de sal (NaCl) na eficiência do sistema anaeróbio na degradação da matéria orgânica do efluente, os frascos foram operados e avaliados durante cerca de 73 dias, compreendendo os meses de Maio, Junho e início de Julho.

Foram realizados no total 9 ensaios, operados até a estabilização da produção de biogás. Normalmente este estado era atingido ao fim de 7 dias.

Cada ensaio era constituído por um total de 20 frascos, sendo 5 (F₁, F₂, F₃, F₄ e F₅) por cada condição diferente (C₁, C₂, C₃ e C₄) em que cada uma delas correspondia a uma concentração diferente de sal.

No início do primeiro, quinto e nono ensaio foi coletada uma amostra de efluente e determinadas as respectivas concentrações de cloretos (766, 1017 e 7963 mgCl⁻¹·L⁻¹). Com este valor determinado, especificaram-se outras 3 concentrações diferentes de sal (C₂, C₃ e C₄) e calcularam-se os volumes de solução salina necessários a adicionar ao efluente para se atingirem as ditas concentrações.

Para os restantes ensaios o procedimento adotado foi diferente, em vez de se utilizar uma nova amostra de efluente mais a solução salina, era adicionada a cada frasco uma solução de ácido acético (CH₃COOH). Por cada frasco eram retirados 40 mL de amostra em troca de 40 mL de ácido acético. Este método permitiu diluir as amostras e obter concentrações de cloretos menores.

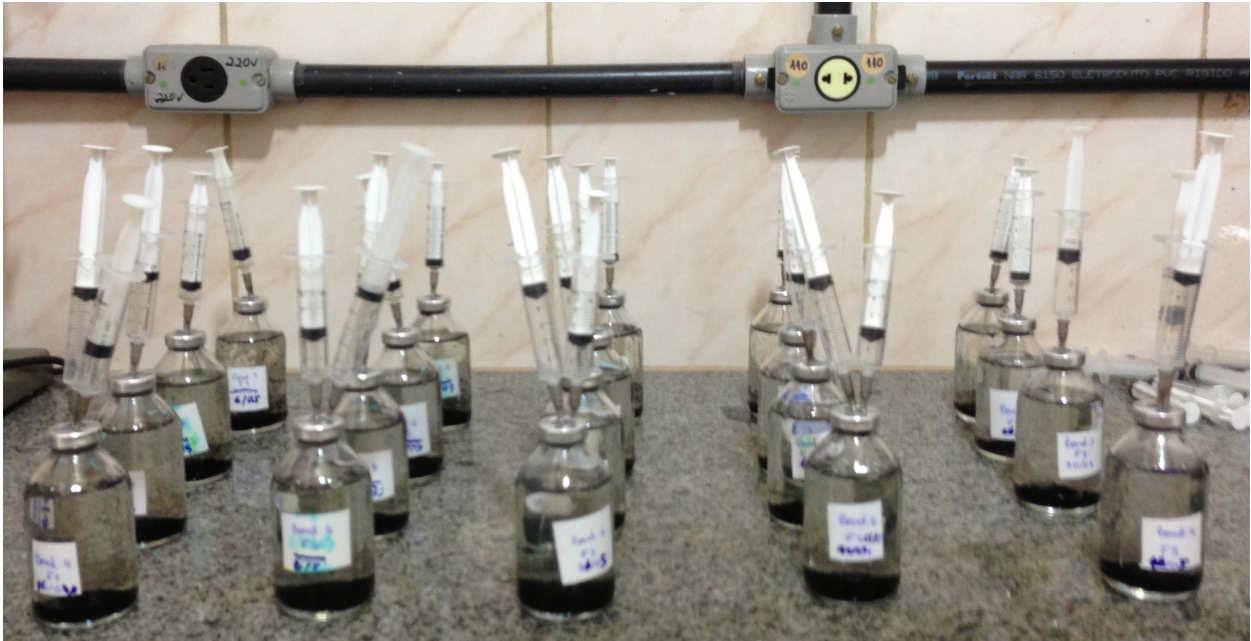


Figura 8 - Frascos onde decorreram os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia.

3.2.1 Avaliação da influência da salinidade na biodegradabilidade anaeróbia

Ensaio para a avaliação da influência da salinidade na biodegradabilidade do efluente foram realizados com os efluentes brutos (sem adição da solução salina) e com os efluentes modificados (com adição da solução salina).

Os ensaios de biodegradabilidade anaeróbia foram efetuados em frascos tipo penicilina de 100 mL com 90% do volume útil. O volume útil era composto do lodo anaeróbio coletado no reator UASB da indústria referida anteriormente e de efluente bruto ou modificado. A quantidade de lodo utilizada em cada ensaio foi calculada para se manter uma relação CQO (inicial do efluente): SSV (lodo) de 1:1.

O pH dos efluentes foi ajustado para $7,0 \pm 0,2$, antes da mistura com o lodo, com uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3). Os frascos foram incubados numa sala climatizada a uma temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$ até à estabilização da produção de biogás. Para o estudo da influência da salinidade na biodegradabilidade foram avaliados os parâmetros eficiência de remoção de CQO, quantidade de biogás e respetiva composição em metano.

A medida do volume de biogás foi realizada por deslocamento do êmbolo de seringas plásticas graduadas de 5 mL conectadas aos frascos.

Amostras para determinação da CQO (denominadas CQO inicial) foram retiradas após a homogeneização dos efluentes bruto com a solução salina, antes da mistura com o lodo anaeróbio. A CQO final foi determinada no último dia de cada ensaio de biodegradabilidade, após a abertura dos frascos. No final de cada ensaio o biogás produzido foi recolhido e

injetado para análise da composição num cromatógrafo *Varian CP-4900 microgas chromatograph*.

3.3 Métodos Analíticos

3.3.1 pH

O pH das amostras foi medido por leitura direta num potenciômetro (idêntico ao representado na figura 9). A leitura foi efetuada no início e fim de cada ensaio.

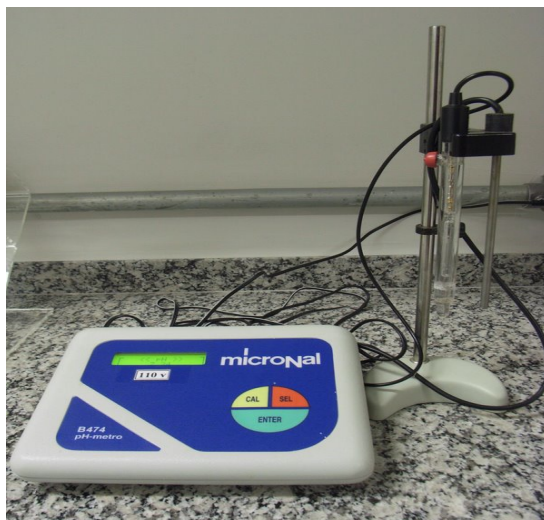


Figura 9 - Exemplo de um potenciômetro.

3.3.2 Carência Química de Oxigênio (CQO)

A análise da CQO total foi realizada pelo método padrão colorimétrico do refluxo fechado 5220 D. (APHA, 2005). Este método consiste na oxidação da matéria orgânica existente na amostra utilizando uma quantidade definida de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido, usando sulfato de prata (Ag_2SO_4) como catalisador e sulfato de mercúrio II ($HgSO_4$) para eliminar a interferência de cloretos presentes na amostra (para concentrações até $2000 \text{ mg Cl} \cdot \text{L}^{-1}$). Adicionavam-se os reagentes e após digestão a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, e posterior arrefecimento, era lida a absorvância a 600 nm num espectrofotômetro *Hach DR 200*. As análises eram realizadas em triplicado e o branco reacional era preparado pela adição de um volume de água destilada igual ao volume da amostra (2 mL).

As amostras que não eram analisadas no mesmo dia da coleta, eram acidificadas com H_2SO_4 até um $\text{pH} \leq 2$ e mantidas sob refrigeração até a análise.

A eficiência de remoção de CQO ($\%CQO_{\text{remov}}$) nos ensaios de avaliação da influência da salinidade na biodegradabilidade do efluente foi calculada com a equação seguinte (Eq.1):

$$\%CQO_{remov} = \frac{CQO_i - CQO_f}{CQO_i} * 100 \quad \text{Eq.1}$$

Em que CQO_i representa a CQO inicial do efluente antes dos ensaios e CQO_f representa a CQO do efluente depois dos ensaios

3.3.3 Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO)

A CBO foi medida pelo método das diluições (5210 B.) (APHA, 2005). Este método baseia-se na diluição da amostra de efluente com água destilada e adição das seguintes soluções: tampão fosfato pH 7,0, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto férrico na proporção de 1 mL de cada uma das soluções por cada litro de água destilada. A mistura formada denomina-se água de diluição e a partir do instante em que é preparada deve ser utilizada nas 8 h seguintes. A leitura da concentração de oxigénio dissolvido (OD) foi feita pelo método Winkler/Iodométrico, este método baseia-se na propriedade oxidante do oxigénio dissolvido (APHA, 2005). Os frascos contendo a água de diluição foram incubados durante 5 dias a 20 °C no escuro. Após este período a concentração de OD era novamente determinada.

As amostras, depois de recolhidas, eram analisadas em menos de 24 h e mantidas sob refrigeração até análise.

A CBO do afluente foi calculada pela equação seguinte (eq.2):

$$CBO \text{ (mg } O_2\text{/L)} = \frac{OD_1 - OD_5}{V_{amostra}} * V_{média} \quad \text{Eq.2}$$

Sendo OD_1 o oxigénio dissolvido na diluição antes da incubação em $\text{mg } O_2 \cdot \text{L}^{-1}$, OD_5 o oxigénio dissolvido na diluição depois da incubação em $\text{mg } O_2 \cdot \text{L}^{-1}$, $V_{amostra}$ o volume da amostra e $V_{média}$ a média do volume dos frascos.

3.3.4 Cloretos

Os cloretos foram determinados pelo método argentométrico (4500B) descrito no *Standard Methods For The Examination of Water & Wastewater* (2005). Neste método uma solução de cromato de potássio (K_2CrO_4) é usada com indicador do ponto final de uma titulação usando uma solução de nitrato de prata ($AgNO_3$) contra uma amostra que contém cloretos. O fim da reação é indicado pela formação do precipitado cromato de prata de coloração cor de tijolo (APHA, 2005).

Para calcular a quantidade de cloretos presentes na amostra começou por calcular-se, primeiramente, a normalidade da solução utilizada de nitrato de prata pela equação 3 e por fim calculou-se a concentração de cloretos pela equação 4.

$$N_{AgNO_3} = \frac{N_{NaCl} * V_{NaCl}}{V_{AgNO_3 \text{ gastos}}} \quad \text{Eq.3}$$

Sendo que N_{AgNO_3} representa a normalidade da solução de nitrato de prata, N_{NaCl} a normalidade da solução de cloreto de sódio, V_{NaCl} o volume utilizado de cloreto de sódio e o V_{AgNO_3} o volume de nitrato de prata gasto na padronização.

$$mg \text{ Cl}^- / L = \frac{(A - B) * N_{AgNO_3} * 35450}{V_{amostra}} \quad \text{Eq.4}$$

Sendo $mg \text{ Cl}^- / L$ a concentração de cloretos, A o volume de nitrato de prata utilizado para titular a amostra (mL), B o volume de nitrato de prata utilizado para titular o branco (mL) e $V_{amostra}$ o volume de amostra (mL).

3.3.5 Sólidos Totais, Fixos e Voláteis

Os métodos empregados para a determinação dos sólidos totais, fixos e voláteis foram gravimétricos (APHA, 2005). Utilizaram-se cápsulas de porcelana previamente taradas em mufla a 550 °C durante 30 minutos (P_1). Um volume de amostra de efluente foi adicionado à cápsula e aquecido em estufa a 105 °C até peso constante (P_2). A cápsula foi, então, novamente levada à mufla a 550 °C por 30 minutos (P_3). As concentrações de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV) foram calculadas pelas equações 5, 6 e 7 (APHA, 2005).

$$ST (mg/L) = \frac{(P_2 - P_1) * 10^6}{V_{am}} \quad \text{Eq.5}$$

$$STF (mg/L) = \frac{(P_3 - P_1) * 10^6}{V_{am}} \quad \text{Eq.6}$$

$$STV (mg/L) = \frac{(P_2 - P_3) * 10^6}{V_{am}} \quad \text{Eq.7}$$

Sendo P_1 o peso da cápsula vazia (g); P_2 o peso da cápsula após estufa a 105 °C (g); P_3 o peso da cápsula após mufla (g) e V_{am} o volume da amostra (mL).

O mesmo procedimento foi adotado para a quantificação de sólidos suspensos totais fixos e voláteis, o peso equivalente aos sólidos suspensos totais (SST) foi determinado filtrando sob vácuo com filtros de fibra de vidro um certo volume de amostra e o resíduo que ficava no filtro era seco na estufa à temperatura de 105 °C.

$$SST (mg/L) = \frac{(m_2 - m_1) * 10^3}{V_{am}} \quad \text{Eq.8}$$

Sendo m_1 o peso do filtro vazio (mg), m_2 o peso do filtro com o resíduo retido (mg) e V_{am} o volume da amostra (mL)

3.3.6 Composição do Biogás

A análise da composição do biogás produzido em cada ensaio foi realizada por cromatografia gasosa, recorrendo a um cromatógrafo da marca *Varian*, modelo *CP-4900 Micro-Gas Chromatograph (GC)*, coluna *PPQ (10 mesh)*, utilizando os gases de arraste hélio ou azoto.



Figura 10 - Cromatógrafo Varian CP-4900.

No final de cada ensaio recolhia-se o biogás retido nas seringas de todos frascos de cada condição para um recipiente específico para leitura no cromatógrafo. O biogás era injetado na coluna do GC e obtinha-se a proporção relativa de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O).

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo irão ser discutidos e apresentados os principais resultados obtidos nas duas fases do trabalho.

4.1 Caracterização do efluente

Ao longo deste trabalho foram realizadas cerca de 80 coletas do efluente proveniente do Centro Experimental de Saneamento Ambiental da UFRJ. Logo após a coleta, foram retiradas amostras para as determinações analíticas necessárias e o restante efluente foi armazenado.

Estas coletas tiveram como finalidade avaliar as características do efluente do CESA de forma a planear e otimizar o tratamento mais adequado a que tem que ser submetido e, por outro lado, identificar se existe intrusão, no efluente, de água do mar.

4.1.1 Cloretos

Este parâmetro foi o objeto principal de estudo da primeira fase deste trabalho. Foram recolhidas no total 80 amostras de efluente para análise dos cloretos, estas recolhas eram realizadas 2 vezes por dia, sendo uma no período da manhã e outra no da tarde.

Os valores encontrados estão representados no gráfico “caixa-de-bigodes” seguinte.

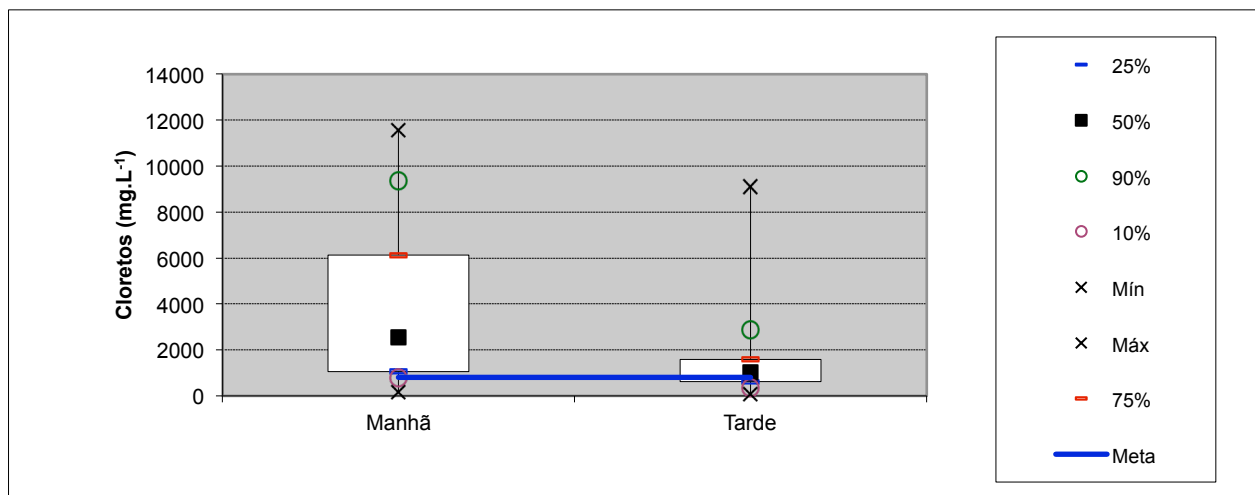


Figura 11 - Gráfico “box-plot” da concentração de cloretos de manhã e de tarde.

Tabela 1 - Dados estatísticos dos valores obtidos para a concentração de cloretos ($\text{mg Cl}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$) de manhã e de tarde.

Estatística	Manhã ($\text{mg Cl}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$)	Tarde ($\text{mg Cl}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$)
25%	1060	622
50%	2565	1026
90%	9349	2876
10%	776	365
Mín	168	84
Máx	11558	9112
75%	6132	1583

Considerando como meta a concentração $800 \text{ mg Cl}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$, valor a partir do qual houve uma diminuição acentuada de produção de biogás, verifica-se que o efluente contém uma concentração de cloretos prejudicial à atividade biológica.

Verificou-se uma discrepância entre os valores da manhã e da tarde, principalmente para os valores acima de 50%. Este resultado levou a que se fizesse um estudo em paralelo, apresentado no anexo 1, das marés da Baía de Guanabara, donde se concluiu que as marés não eram a única variável a interferir no aumento e diminuição das concentrações durante o dia.

Sendo o valor de cloretos estabelecido para a água doce inferior a $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, considerando que na água do mar os cloretos estão presentes numa concentração perto de $25000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ALLEY, 2000) e que o efluente apresentou um valor máximo de cloretos de $11558 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, confirmou-se a existência duma intrusão da água do mar no efluente que dá entrada na estação do CESA.

4.1.2 Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO)

Foram analisadas 34 amostras de efluente para caracterização da CBO do efluente, uma parte das amostras foram recolhidas de manhã e outra parte no período da tarde. Os resultados obtidos encontra-se representados no gráfico (figura 12).

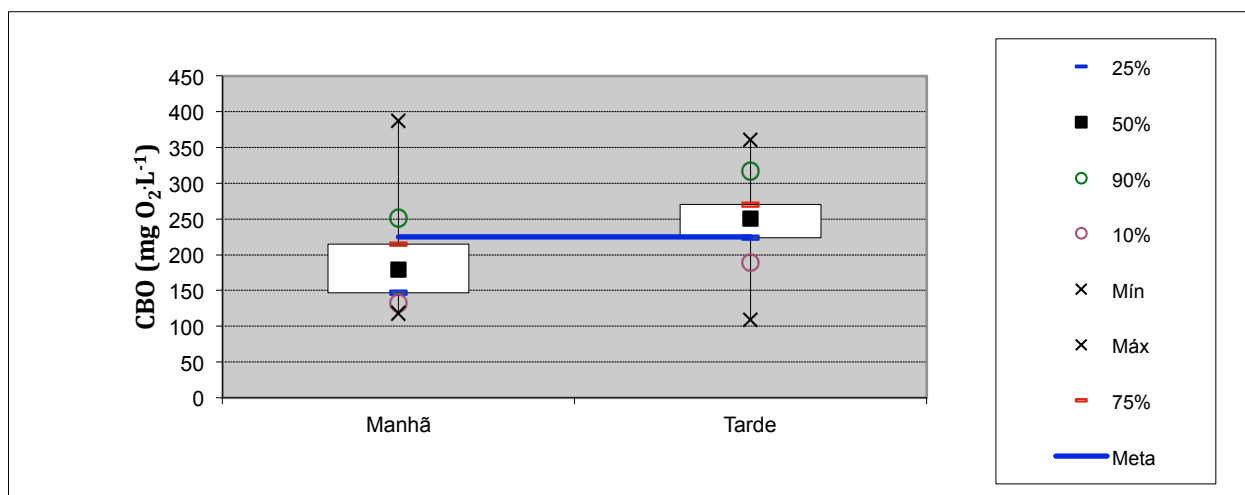


Figura 12 - Gráfico "box-plot" da CBO obtida de manhã e de tarde.

Tabela 2 - Dados estatísticos dos valores obtidos para a CBO ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$) de manhã e de tarde.

Estatística	Manhã ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	Tarde ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)
25%	147	224
50%	179	251
90%	252	317
10%	132	189
Mín	118	109
Máx	388	361
75%	215	270

O efluente em estudo apresentou um valor médio de CBO para o período da manhã e o da tarde de 192 e $248 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respetivamente. Pela classificação de ALLEY (2000) os valores típicos de CBO para um esgoto doméstico variam entre 120 a $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, podendo assim constatar-se que se está na presença de um efluente doméstico.

Por observação do gráfico e tabela retira-se que mais de 75% dos valores da manhã e quase 50% dos valores obtidos de tarde encontram-se abaixo da meta de $225 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ representativa do valor de CBO médio de um efluente doméstico (ALLEY, 2000), concluindo-se então que o efluente doméstico em estudo é fraco em CBO.

O facto dos valores médios do período da tarde serem superiores ao do período da manhã, justifica-se pela razão do efluente em estudo ser proveniente de uma zona universitária donde se afere que exista um fluxo de pessoas desde do início da manhã até ao final da tarde muito superior ao período da noite, donde resulta uma maior utilização da restauração, dos sanitários e dos laboratórios inseridos na UFRJ que levam ao aumento da carga orgânica do efluente.

4.1.3 Carência Química de Oxigénio (CQO)

Foram analisadas 51 amostras de efluente para caracterização da CQO do efluente, uma parte das amostras foram recolhidas de manhã e outra parte no período da tarde. Os resultados obtidos encontram-se representados no gráfico da figura 13.

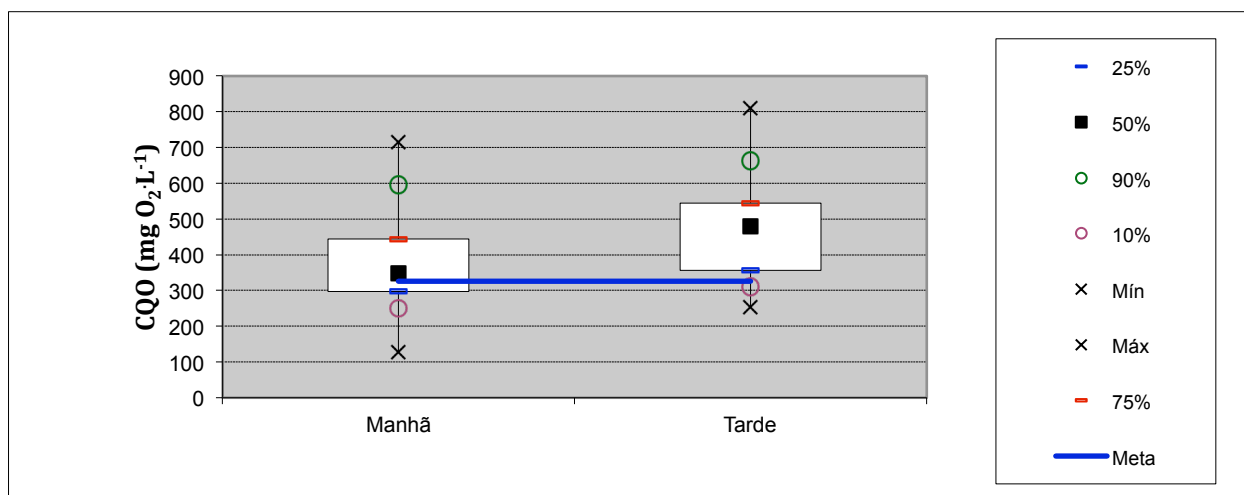


Figura 13 - Gráfico "box-plot" da CQO obtida de manhã e de tarde.

Tabela 3 - Dados estatísticos dos valores obtidos para a CQO ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$) de manhã e de tarde.

Estatística	Manhã ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	Tarde ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)
25%	297	357
50%	350	479
90%	596	663
10%	250	310
Mín	127	254
Máx	715	809
75%	444	544

O efluente em estudo apresentou um valor médio de CQO para o período da manhã e o da tarde de 383 e $475 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respetivamente. Pela classificação de ALLEY (2000) os valores típicos de CQO para um esgoto doméstico variam entre 175 a $575 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, podendo assim constatar-se que se está na presença de um efluente doméstico típico.

Pela análise do gráfico e tabela observa-se que menos de 50% dos valores da manhã e pouca mais do que 10% dos valores da tarde se encontram abaixo da meta de $320 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ representativa do valor de CQO médio de um efluente doméstico (ALLEY, 2000), concluindo-se então que o efluente em relação ao nível de concentração de CQO é considerado forte.

Os valores médios obtidos para o período da tarde são superiores aos do período da manhã, isto justifica-se pela mesma razão referida na subsecção 4.4.2, ou seja, pelo facto do efluente em estudo ser proveniente de uma zona universitária donde se afere que exista um fluxo de pessoas desde do início da manhã até ao final da tarde muito superior ao período da noite, donde resulta uma maior utilização da restauração, dos sanitários e dos laboratórios inseridos na UFRJ que levam ao aumento da matéria orgânica do afluente.

4.1.4 Sólidos Totais, Fixos e Voláteis

O afluente utilizado foi caracterizado em termos de sólidos totais, fixos e voláteis. Foram analisadas no total 13 amostras de efluente para a caracterização, uma parte das amostras foram recolhidas de manhã e outra parte no período da tarde. Os resultados podem ser observados na tabela 4.

Tabela 4 - Valores obtidos de manhã e de tarde para o parâmetro sólidos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Variáveis	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
	Manhã	Tarde
Sólidos Totais (ST)	4273	1783
Sólidos Fixos Totais (SFT)	3511	1373
Sólidos Voláteis Totais (SVT)	762	410
Sólidos Suspensos Totais (SST)	79	107
Sólidos Suspensos Fixos (SSF)	24	33
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	55	74

Analisando a tabela 4 verifica-se uma discrepância entre os valores da manhã e tarde. No período da manhã registou-se uma maior concentração de ST, SFT e SVT (4273 , 3511 e 762 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respetivamente) em relação ao período da tarde (1783 , 1373 , 410 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respetivamente). No período da tarde registou-se uma maior concentração de SST, SSF e SSV (107 , 33 e 74 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respetivamente) comparando com os respetivos valores da manhã (79 , 24 , e 55 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Considerando que a concentração de SFT é dada pela diferença entre ST e SST, obtêm-se 4194 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para a manhã e 1676 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para a tarde, estes valores foram muito superiores aos valores obtidos de SST para o período da manhã e da tarde, 79 e 107 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respetivamente.

Por observação da tabela 4 conclui-se que concentrações de sólidos fixos totais são superiores às concentrações de sólidos voláteis totais, tanto de manhã como de tarde, indicando que o afluente contém uma maior fração de matéria inorgânica em relação à matéria orgânica.

Também se verifica, por leitura da tabela 4, que os valores obtidos para a manhã e tarde de sólidos suspensos fixos foram inferiores ao respetivos valores de sólidos suspensos voláteis, indicando que os sólidos suspensos contabilizados são maioritariamente matéria orgânica.

Na tabela estão representados os intervalos de composição típicos de sólidos num efluente doméstico (JORDÃO e PESSOA, 2000).

Tabela 5 - Intervalos de valores do parâmetro sólidos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para um esgoto tipicamente doméstico.

Variáveis	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
	Fraco	Médio	Forte
Sólidos Totais (ST)	200	500	1000
Sólidos Fixos Totais (SFT)	80	150	300
Sólidos Voláteis Totais (SVT)	120	350	700
Sólidos Suspensos Totais (SST)	100	300	500
Sólidos Suspensos Fixos (SSF)	30	50	100
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	70	250	400

Por observação das tabelas 4 e 5 verifica-se que os valores de ST, SFT e SVT da manhã encontram-se acima dos limites de composição dum efluente típico doméstico, e os valores de tarde para SST, SSF e SSV encontram-se abaixo dos limites de composição típicos de um efluente doméstico.

4.2 Avaliação da Influência da Salinidade na Biodegradabilidade Anaeróbia

A tabela 6 apresenta os resultados obtidos nos testes de influência da salinidade na biodegradabilidade anaeróbia para os 9 ensaios. O efluente utilizado neste estudo apresentava características semelhantes aos reportados na literatura.

Tabela 6 - Valores obtidos para os parâmetros controlados para as diferentes concentrações de cloretos analisadas (η significa eficiência).

Cloretos (mg L ⁻¹)	pH	CQO inicial (mg L ⁻¹)	CQO final (mg L ⁻¹)	η CQO (%)	Metano (%)	Volume de biogás (mL)
130	7,6 ± 0,1	278 ± 2	19 ± 7	94 ± 3	74	6 ± 1
154	7,6 ± 0,1	281 ± 7	17 ± 2	94 ± 1	75	5,5 ± 0,6
172	7,5 ± 0,1	278 ± 2	11 ± 3	96 ± 1	73	5,3 ± 0,5
174	7,7 ± 0,1	285 ± 9	86 ± 1	86 ± 1	74	5,8 ± 0,5
206	7,6 ± 0,1	283 ± 4	16 ± 4	94 ± 2	76	5,8 ± 0,7
235	7,5 ± 0,2	292 ± 3	36 ± 3	88 ± 1	71	5,7 ± 0,5
240	7,7 ± 0,1	290 ± 9	83 ± 5	83 ± 5	77	6 ± 1
254	7,7 ± 0,1	282 ± 9	86 ± 3	86 ± 3	79	6,5 ± 0,7
278	7,7 ± 0,1	292 ± 6	42 ± 12	86 ± 4	77	6,5 ± 0,3
309	7,7 ± 0,1	296 ± 2	37 ± 3	88 ± 1	78	6,6 ± 0,4
314	7,7 ± 0,1	288 ± 4	49 ± 17	83 ± 3	74	6,6 ± 0,6
370	7,7 ± 0,1	285 ± 7	46 ± 8	88 ± 1	78	6,3 ± 0,5
422	7,6 ± 0,1	322 ± 3	62 ± 5	81 ± 2	67	7 ± 3
432	7,7 ± 0,1	291 ± 9	58 ± 15	80 ± 5	77	6,3 ± 0,3
457	7,7 ± 0,1	285 ± 7	44 ± 17	85 ± 5	79	6,2 ± 0,6
500	7,6 ± 0,1	329 ± 3	62 ± 9	81 ± 3	75	6 ± 2
556	7,6 ± 0,1	331 ± 14	64 ± 11	81 ± 4	75	6 ± 1
565	7,7 ± 0,1	310 ± 5	55 ± 8	82 ± 2	80	6,2 ± 0,2
667	7,7 ± 0,1	327 ± 6	49 ± 13	84 ± 4	77	6 ± 2
767	7,4 ± 0,1	498 ± 14	118 ± 5	76 ± 1	75	2,1 ± 0,7
778	7,6 ± 0,1	304 ± 4	61 ± 16	80 ± 5	78	5,7 ± 0,4
823	7,7 ± 0,1	306 ± 4	50 ± 12	84 ± 4	78	6 ± 1
900	7,4 ± 0,1	460 ± 27	118 ± 5	72 ± 2	73	6 ± 1
1000	7,2 ± 0,1	456 ± 17	134 ± 25	71 ± 6	78	3 ± 2
1017	7,4 ± 0,1	334 ± 1	93 ± 10	72 ± 3	78	3 ± 2
1200	7,4 ± 0,1	305 ± 1	89 ± 9	71 ± 3	73	3 ± 2
1400	7,5 ± 0,1	307 ± 1	83 ± 9	73 ± 3	73	2,3 ± 0,4
1482	7,6 ± 0,1	297 ± 5	83 ± 11	72 ± 4	76	2,2 ± 0,4
3489	7,5 ± 0,1	465 ± 13	195 ± 9	58 ± 9	85	4,2 ± 0,6
4922	7,5 ± 0,1	422 ± 2	208 ± 11	51 ± 12	80	3,3 ± 0,4
6353	7,4 ± 0,1	395 ± 5	210 ± 8	47 ± 9	68	0,7 ± 0,3
7963	7,2 ± 0,1	260 ± 2	242 ± 4	10 ± 3	0	0 ± 1

4.2.1 pH

O pH é um parâmetro de grande importância para o funcionamento do processo anaeróbio, na figura 14 estão representados os valores de pH dos afluentes obtidos (amostras recolhidas no final de cada ensaio) para as diferentes condições analisadas. Tanto o efluente bruto (proveniente da estação do CESA) como o efluente modificado (mistura do efluente com

solução salina e/ou solução de ácido acético) tiveram os seus valores de pH ajustados para $7 \pm 0,2$ no início de cada ensaio. As medições dos valores de pH do afluente foram uma média dos valores obtidos da leitura dos 5 frascos no final de cada ensaio, as medições foram feitas logo a seguir ao final de cada ensaio.

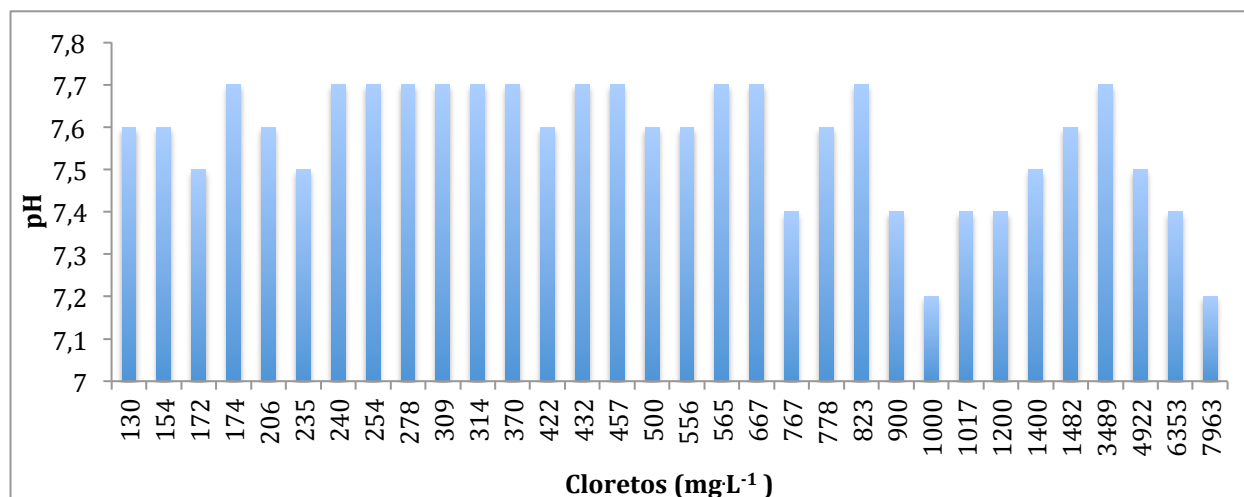


Figura 14 - Valores obtidos para o pH em função da concentração de cloretos.

Foram obtidos valores médios de pH do afluente entre 7,2 a 7,6, não havendo grande oscilação com a alteração da concentração de cloretos, embora se verifique que em média os valores de pH são mais baixos para os valores de concentração de cloretos mais elevados, no entanto os valores médios obtidos encontram-se, segundo a literatura, dentro dos valores descritos como ideais para o tratamento anaeróbio¹.

4.2.2 Volume de Biogás Produzido

A figura 15 representa a produção de biogás por cada concentração de cloretos testada. Os resultados do 1º e 9º ensaio não foram contabilizados na representação gráfica, no primeiro ensaio (767, 900, 1000 e 1200 mgCl⁻¹) o material utilizado (frascos, lacre e seringas) não era adequado levando, portanto, a perdas do biogás produzido em cada frasco.

¹ O pH ótimo para a digestão anaeróbia é de 6,8 a 7,5 (Empresa de Engenharia Ambiental).

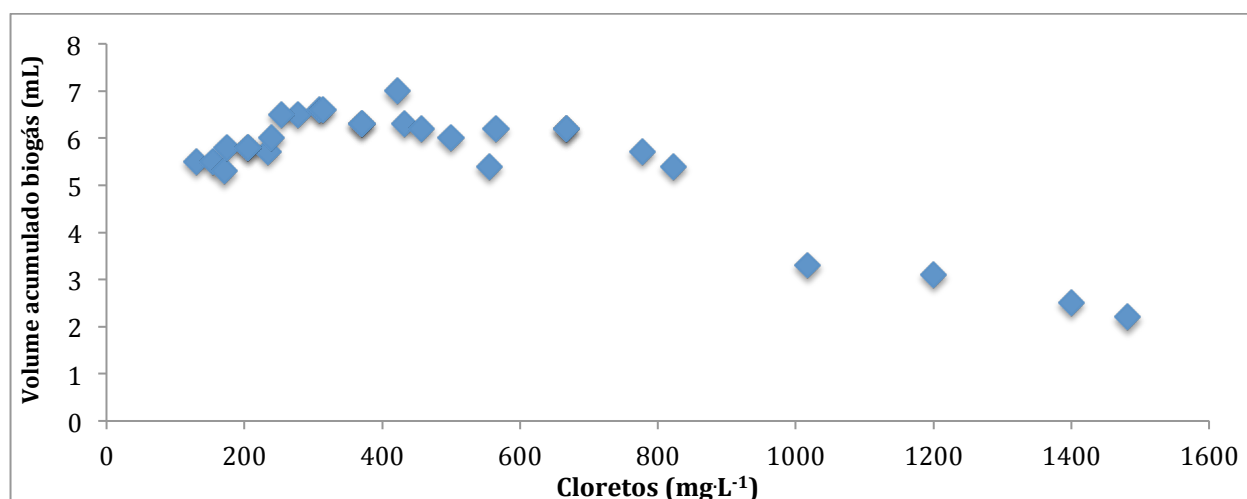


Figura 15 - Valores obtidos para o volume de biogás produzido em função da concentração de cloretos.

Analisando a figura 15 observou-se que o volume de biogás produzido foi influenciado pela concentração de cloretos. Percebe-se claramente que existe uma quebra acentuada na produção de biogás a partir dos 800 mg Cl⁻L⁻¹, de cerca de 5,5 mL houve uma quebra para valores inferiores a 3,3 mL.

Também se ressalta que para valores baixos de cloretos houve uma quebra de produção de biogás, havendo uma tendência de aumento da produção do biogás com o aumento da concentração de cloretos até aproximadamente o valor de 235 mg Cl⁻L⁻¹, a partir daqui a curva de produção estabiliza até aproximadamente os 500 mg Cl⁻L⁻¹, e a partir deste valor houve uma diminuição na produção de biogás. Dito isto, foi considerada como faixa de concentração ideal dos 235 aos 500 mg Cl⁻L⁻¹.

A produção de biogás apresentou um mínimo de 2,2 mL para os 1482 mg Cl⁻L⁻¹, e um máximo de 7 mL para a concentração de 422 mgCl⁻L⁻¹.

A figura 16 corresponde à evolução da produção de biogás ao longo de 10 dias, para as concentrações 3489, 4922, 6353 e 7964 mg Cl⁻L⁻¹, concentrações testadas no 9º ensaio.

Este último ensaio teve como finalidade avaliar concentrações mais extremas de cloretos, para tal usou-se uma amostra de efluente com uma concentração elevada de cloretos e diluiu-se a amostra com 3 diferentes volumes de ácido acético, este ensaio teve também a intenção de analisar a interferência de amostras com maior quantidade de matéria orgânica na produção de biogás.

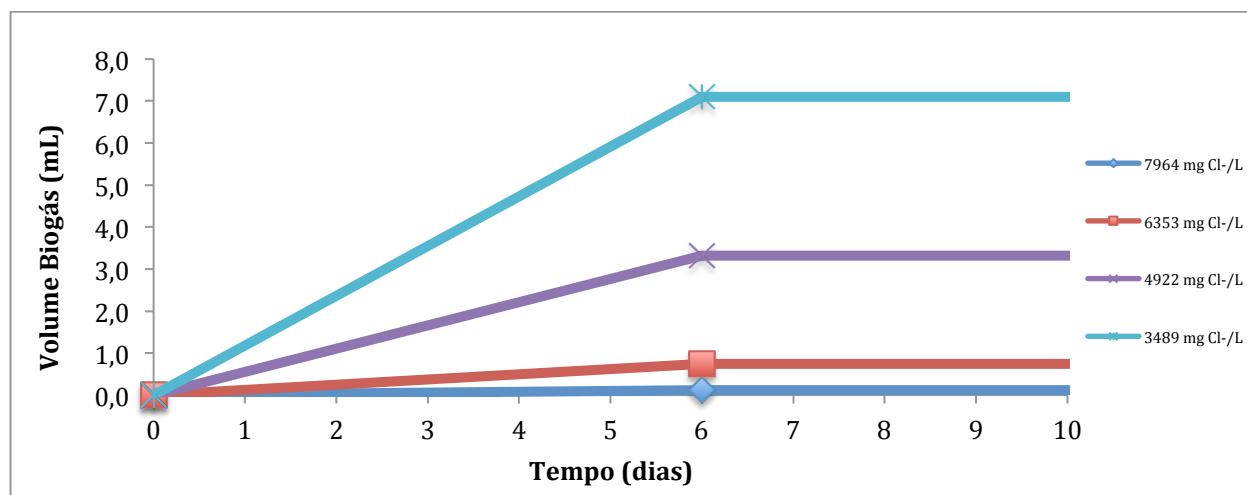


Figura 16 - Valores obtidos de biogás produzido para as concentrações de cloretos 7964, 6353, 4922 e 3489 mg L⁻¹.

Observou-se que para a concentração de 7964 e 6353 mg Cl⁻L⁻¹ a produção de biogás foi quase nula, percebendo-se claramente que concentrações elevadas de cloretos inibem os microrganismos anaeróbios.

Tendo em conta a tendência da curva de produção de biogás da figura 15, seria de se esperar que para as concentrações 4922 e 3489 mg Cl⁻L⁻¹ o volume final de biogás fosse menor do que o realmente obtido (3,3 e 4,2 mL), o que levou a este resultado poderá ser o facto de ser ter uma CQO inicial (422 e 465 mg L⁻¹ para 4922 e 3489 mg Cl⁻L⁻¹, respetivamente) mais elevada em relação aos outros ensaios.

4.2.3 Produção Específica de Metano (PEM)

O cálculo da produção de metano por grama de CQO removida foi feito de acordo com a equação seguinte (eq.8).

$$V_{CH_4} = \frac{CQO_{CH_4}}{K(T)} \quad \text{Eq.8}$$

Onde V_{CH_4} representa o volume de metano produzido em mL; CQO_{CH_4} é a massa de CQO convertida em metano, em gramas (g_{CQO}) e $K(T)$ é o fator de correção para a temperatura de incubação dos frascos em $g_{CQO} \cdot mL^{-1}$ e é calculado pela equação 9.

$$K(T) = \frac{P * K}{R * (273 + T)} \quad \text{Eq.9}$$

Em que P é a pressão atmosférica (1 atm); K é a CQO correspondente a um mol de CH_4 ($64 \text{ g}_{\text{CQO}} \cdot \text{mol}^{-1}$); R é a constante universal dos gases perfeitos ($0,082057 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura de incubação dos frascos ($30 \text{ }^\circ\text{C}$).

As produções específicas de metano foram então calculadas a partir das CQO's convertidas a metano, obtidas no final de cada ensaio e expressas em $\text{mL}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}_{\text{CQO}}^{-1}$.

Por leitura dos valores de metano (%) da tabela 6, verifica-se que a produção de CH_4 durante os diferentes ensaios foi estável.

É de salientar que as maiores percentagens obtidas de metano 80% e 85% foram para as concentrações testadas mais elevadas (6353 e 7963 $\text{mg Cl} \cdot \text{L}^{-1}$, respetivamente). Este facto, segundo AUGUSTO (2010), poderá ser justificado pelo facto de amostras com maior quantidade de matéria orgânica sofrerem uma menor influência de cloretos.

A figura 17 mostra os resultados obtidos de PEM em relação às diferentes concentrações de cloretos, os resultados do 1º e 9º ensaio foram descartados.

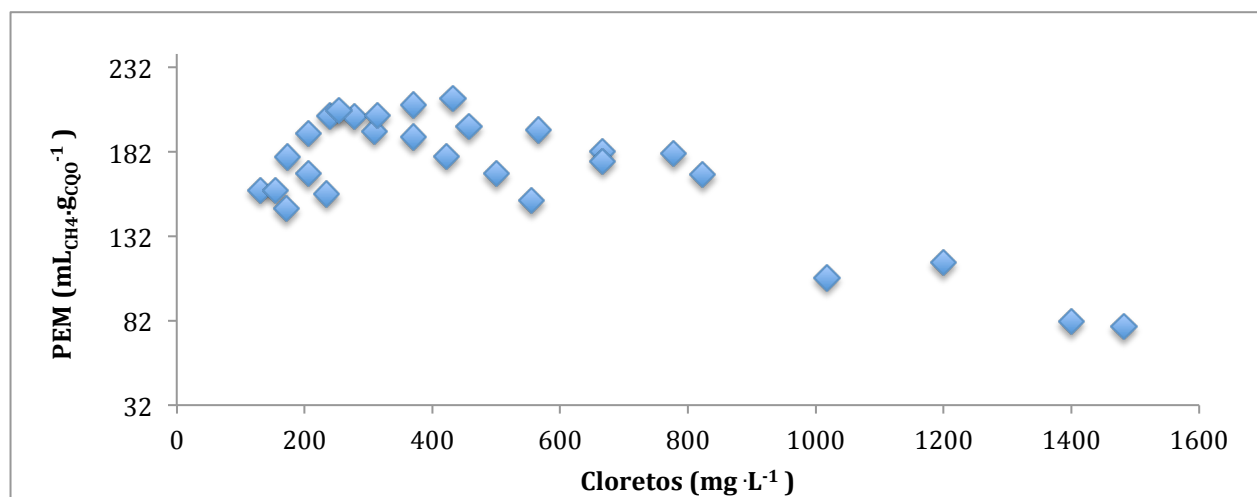


Figura 17 - Valores obtidos para PEM em função da concentração de cloretos.

Observando o gráfico verificou-se que existe uma tendência de aumento da PEM com o aumento da concentração de cloretos, perto dos $240 \text{ mg Cl} \cdot \text{L}^{-1}$ até aproximadamente a concentração de $457 \text{ mg Cl} \cdot \text{L}^{-1}$ os valores obtidos estabilizam, a partir deste valor houve uma diminuição da PEM, principalmente a partir dos $1000 \text{ mg Cl} \cdot \text{L}^{-1}$.

Determinou-se que a PEM máxima foi igual a $213 \text{ mL}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}_{\text{CQO}}^{-1}$ para a concentração de $432 \text{ mg Cl} \cdot \text{L}^{-1}$.

Como seria esperado o menor valor obtido ($79 \text{ mL}_{\text{CH}_4} \cdot \text{g}_{\text{CQO}}^{-1}$) correspondeu à maior concentração de cloretos ($1482 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

4.2.4 Eficiência de Remoção CQO (η CQO)

Os valores de CQO de todos os frascos foram analisados no início (CQO_i) e no fim de cada ensaio (CQO_f), com a média dos valores obtidos calculou-se a eficiência de remoção de CQO pela equação 10 (já apresentada na secção 3).

$$\%CQO_{remov} = \frac{CQO_i - CQO_f}{CQO_i} * 100 \quad \text{Eq.10}$$

A figura 18 apresenta os resultados obtidos de CQO em função da quantidade de cloretos.

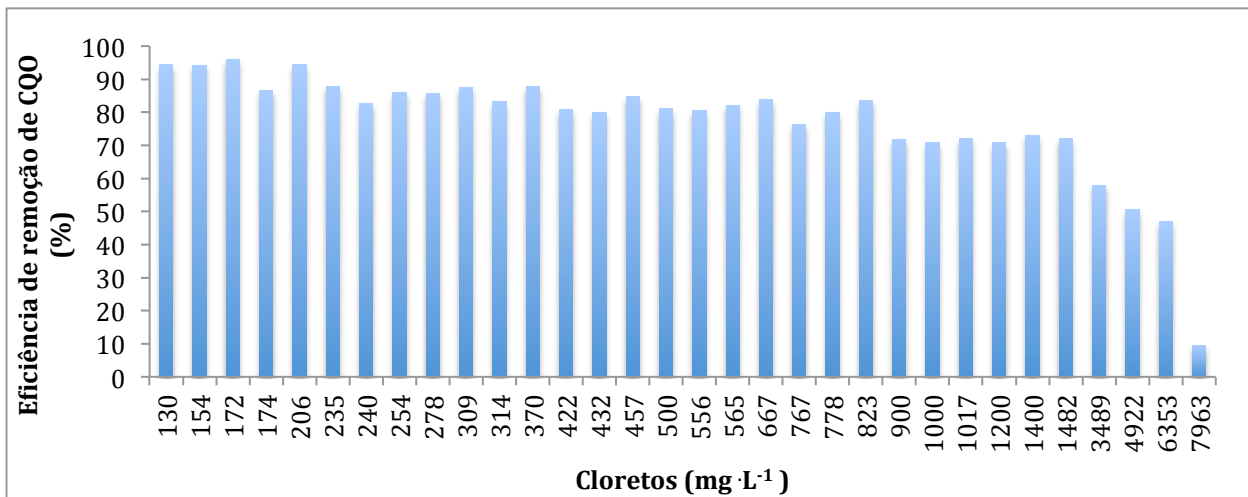


Figura 18 - Valores obtidos para a eficiência de remoção de CQO em função da concentração de cloretos.

Observou-se que as percentagens de eficiência de remoção de CQO em função do aumento da concentração de cloretos não sofreram uma variação tão acentuada como os parâmetros referidos anteriormente (excepto para as concentrações acima dos 1482 mg Cl⁻¹·L⁻¹).

Apesar de não ser muita acentuada, facilmente se verificou uma tendência de queda na eficiência de remoção de CQO com o aumento da concentração de cloretos, a eficiência de 94% para a concentração mínima testada de 130 mg Cl⁻¹·L⁻¹ sofreu uma queda para o valor 10% para a concentração máxima testada de 6353 mg Cl⁻¹·L⁻¹.

Até aos 235 mg Cl⁻¹·L⁻¹ verificaram-se eficiências acima de 90%, sendo o valor máximo atingido de 96% para a concentração 172 mg Cl⁻¹·L⁻¹.

A maior queda de eficiência aconteceu a partir dos 3489 mg Cl⁻¹·L⁻¹ onde a eficiência baixou até aos 58%. Os baixos valores de eficiência de remoção de CQO obtidos nos ensaios com as concentrações mais elevadas já eram esperados devido à diminuição da atividade anaeróbia.

5 Conclusões

As análises realizadas no Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA) da UFRJ para a caracterização do efluente do CESA permitiram obter os seguintes resultados: sólidos totais (ST) $3074 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sólidos fixos totais (SFT) $2476 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sólidos voláteis totais (SVT) $598 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sólidos suspensos totais (SST) $95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sólidos suspensos fixos (SSF) $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sólidos suspensos voláteis (SSV) $66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, carência química de oxigénio (CQO) $427 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, carência bioquímica de oxigénio (CBO) $216 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e cloretos (Cl^-) $2900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Excepto os cloretos e sólidos totais, todos os outros parâmetros estão dentro da faixa de valores típica de um esgoto doméstico.

Os valores obtidos de concentração de cloretos elevados poderão ser justificados pela posição geográfico do CESA, localizado numa zona costeira. Verificou-se que no período da manhã a concentração média de cloretos era sempre mais elevada que no período da tarde, 3935 e $1600 \text{ mg Cl}^-\cdot\text{L}^{-1}$, respetivamente. Com o intuito de se descobrir a causa responsável por esta oscilação desenvolveu-se um estudo em paralelo das marés da Baía de Guanabara, donde se depreendeu que esta não era a única causa interferente, por falta de tempo não foi possível estudar outros factores possíveis.

Para o período da manhã também se verificou que os valores médios obtidos para a carência química de oxigénio (CQO) e carência bioquímica de oxigénio (CBO) (383 e $192 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respetivamente) eram menores que os encontrados no período da tarde (475 e $248 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), apesar de os valores se encontrarem dentro da faixa típica de um esgoto doméstico, concluiu-se que o esgoto da parte da tarde contém mais matéria orgânica sendo classificado como um esgoto doméstico forte. A causa principal para o aumento da concentração de matéria orgânica de manhã para o período da tarde deve-se ao aumento da atividade nas infraestruturas servidas pela rede de coleta que se destina ao CESA.

Verificou-se que a relação, CBO/CQO, que avalia o grau de biodegradabilidade do afluente, foi igual a $0,7$ tanto para o período da manhã como para o período da tarde, indicando que o efluente tem um bom índice de matéria biodegradável.

Foi comprovada a influência dos cloretos na biodegradabilidade anaeróbia.

Os resultados obtidos dos 9 ensaios para o pH variaram entre $7,2$ a $7,7$. Não se verificaram alterações significativas do pH com a variação da concentração de cloretos. A faixa de valores de pH obtida encontra-se dentro da faixa ótima para um desempenho positivo do processo de digestão anaeróbia.

O volume de biogás produzido variou entre 0 a 7 mL, sendo a menor quantidade produzida correspondente à concentração de 7963 mg Cl⁻L⁻¹ e a maior quantidade produzida correspondente à concentração de 422 mgCl⁻L⁻¹.

Os ensaios com diferentes concentrações de cloretos demonstraram que a concentração ideal para a produção de biogás é entre a faixa de 235 aos 500 mg Cl⁻L⁻¹ e que a partir de uma concentração de 800 mg Cl⁻L⁻¹ o volume de biogás produzido é muito reduzido.

Para concentrações superiores a 6353 mg Cl⁻L⁻¹ a produção de biogás foi nula.

A avaliação da presença de cloretos sobre a produção de metano sugeriu a ausência de efeitos inibidores sobre os sistema anaeróbio.

Os ensaios permitiram identificar uma influência dos cloretos na produção específica de metano. Os valores de PEM obtidos variaram de 79 mL_{CH₄}·g_{CCO}⁻¹ para a concentração (1482 mg Cl⁻L⁻¹) até 213 mL_{CH₄}·g_{CCO}⁻¹ para a concentração de 432 mg Cl⁻L⁻¹.

Para as concentrações superiores a 823 mg Cl⁻L⁻¹ verificou-se uma diminuição acentuada na PEM.

O aumento da concentração de cloretos causou uma perda de eficiência de remoção de matéria orgânica. A eficiência de remoção de matéria orgânica dos sistemas caiu de 94% para 10% quando a concentração de cloretos variou de 130 a 7963 mg Cl⁻L⁻¹.

5.1 Objectivos Realizados

Dos objetivos assinalados no início deste projeto foi possível obter-se uma caracterização do efluente do CESA que permitiu identificar os parâmetros que se encontram fora da faixa típica e que necessitam de atenção, com os resultados obtidos já vai ser possível à equipa do CESA definirem novos procedimentos de operação.

O objetivo principal deste trabalho foi verificar qual a influência da salinidade nos sistemas anaeróbios de tratamento de águas, e cumpriu-se este objetivo verificando-se que, de facto para concentrações diferentes de cloretos, existe uma resposta diferente do sistema.

Também foi possível avaliar-se qual o intervalo de concentrações de cloretos ideais para um sistema anaeróbio

5.2 Outros Trabalhos Realizados

Durante o decurso desta tese, também se fez um registo das condições meteorológicas nos dias em que se faziam as colectas e um estudo das marés da Baía de Guanabara (os resultados obtidos encontram-se no anexo 1).

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

O factor mais limitante neste trabalho foi a falta de tempo, era necessário continuar a monitorização dos parâmetros com o objetivo de se obter e enriquecer os dados existentes e com isso se garantir uma melhor caracterização do afluente e conseqüentemente o tratamento mais adequado.

Não foi possível, por falta de tempo, identificar-se os factores associados às concentrações elevadas de cloretos encontradas no afluente do CESA. É de máximo interesse, num trabalho futuro, enumerar e estudar os possíveis factores que levem ao resultado encontrado.

Apesar de se ter verificado a influência dos cloretos e de se ter determinado uma faixa de concentrações ideais no sistema anaeróbio, era necessário ampliar o número de ensaios, ou seja testar mais concentrações de forma a se determinar com maior precisão a partir de que valor de concentração se verifica a maior inibição do sistema anaeróbio.

Num trabalho futuro seria interessante realizar mais ensaios com diferentes concentrações principalmente para concentrações superiores a $2000 \text{ mg Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$ e analisar a resposta do sistema para uma concentração nula de cloretos.

Referências

- ALLEY, E. **Water Quality Control Handbook**. McGraw-Hill, Inc., New York, USA, 2000.
- ALOUI, F., KHOUI, S., LOUKIL, S., SAYADI, S. **Performances of an Activated Sludge Process for the Treatment of Fish Processing Saline Wastewater**. *Desalination* 246 (2009) 389-396.
- ALVES, C. **Tratamento de Águas de Abastecimento**. Publindústria, 2º edição, Porto, 2007.
- ALVES, M. **Estudo e Caracterização de Digestores Anaeróbios de Leito Fixo**. Dissertação de Doutoramento. Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 1998.
- APHA, AWWA, WEF (American Public Health Association, American Water Works Association e Water Environment Federation). **Standard Methods For The Examination of Water & Wastewater**. American Public Health Association, 21st ed., Washington, 2005.
- BOTELHO, C. **Apontamentos da aulas de Tecnologias e Sistemas de Tratamento de Águas - Aula 2**, 2012.
- BRITO, A., OLIVEIRA, J., PEIXOTO, J. **Tratamento de Água para Consumo Humano e Uso Industrial**. Publindústria, Porto, 2010.
- CARVALHO, A.H. **Guia de Análise Química das Águas**. Lisboa, 1961.
- CHEN, Y., CHENG, J.J., CREAMER, K.S. **Inhibition of Anaerobic Digestion Process: A Review**. *Bioresource Technology*, **99**, 4044-4064 (2008).
- CRUZ, L. **Principais Técnicas de Tratamentos de Águas Residuais**. [Online] http://www.ipv.pt/millennium/ect7_lpvc.htm
- DEORSOLA, A. **Influência dos Cátions (Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio) no Tratamento Biológico de Efluentes**. Tese de Doutoramento, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- DORS, G. **Hidrólise Enzimática e Biodigestão de Efluentes da Indústria de Produtos Avícolas**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2006.
- DRHIMA. **Centro Experimental de Saneamento Ambiental**. [Online] <http://www.saneamento.poli.ufrj.br/site/pt-br/home/>

- ELELA, S., KAMEL, M., FAWZY, M., **Biological Treatment of Saline Wastewater Using a Salt-Tolerant Microorganism**. *Desalination* 250 (2010) 1-5.
- EMPRESA DE ENGENHARIA AMBIENTAL. **Curso de Tratamento de Esgoto - Capítulo 5: Tratamento Anaeróbio**. [Online] http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Curso-Trat-Esgoto_Capitulo-5.pdf
- FARIAS, N. **Acidogénese Anaeróbia de Lamas DAF na Produção de Biopolímeros**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2012.
- FONSECA, P. **Avaliação do Desempenho e Caracterização de Parâmetros em Lagoas Facultativa e de Maturação**. Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
- GIASANTE, A. **II-114 Determinação das Taxas Operacionais das Lagoas Aeradas da Estação de Tratamento de Esgotos Sanitários de Jundiaí**. ABES Trabalhos Técnicos, 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. [Online] <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/brasil/ii-114.pdf>
- INSTITUTO NACIONAL DE ESTATÍSTICA. **Estatísticas do Ambiente 2009**. Edição de 2010. [Online] http://www.ine.pt/ngt_server/attachfileu.jsp?look_parentBoui...att
- JORDÃO, E., PESSOA, C. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária. Editora ABES, 3ª edição, Rio de Janeiro, 1995.
- KARGI, F. **Enhanced Biological Treatment of Saline Wastewater by Using Halophilic Bacteria**. *Biotechnology Letters* 24: 1569-1572, 2002.
- KARGI, F., DINCER, L. **Effect of Salt Concentration on Biological Treatment of Saline Wastewater by Fed-Batch Operation**. *Enzyme and Microbial Technology*, 19:529-537, 1996.
- LORENZO, C., Díaz, M., LOPEZ, C., PEINADO, M., RODELAS, B., LÓPEZ, J. **Effect of Salinity on Enzymatic Activities in a Submerged Fixed Bed Biofilm Reactor for Municipal Sewage Treatment**. *Bioresource Technology*, 121 (2012) 312-319.
- LUIZ, F. **Desempenho de Reatores Anaeróbios de Leito Fixo no Tratamento de Águas Residuárias da Lavagem e Descascamento/Despolpa dos Frutos do Cafeeiro**. Dissertação de Pós-Graduação, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 2007.
- McCARTY, P. **Anaerobic Waste Treatment Fundamentals - Part three: Toxic Materials and Their Control**. PUBLIC WORKS, p.91, November 1964.

- McCARTY, P., McKINNEY. **Salt Toxicity in Anaerobic Digestion**. JOURNAL WPCF, vol. 33, no.4, April 1961.
- MELLO, E. **Tratamento de Esgoto Sanitário - Avaliação da Estação de Tratamento de Esgoto do Bairro Novo Horizonte na Cidade de Araguari - MG**. Projeto de Pós-Graduação, Uniminas, Faculdade Pitágoras de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, 2007.
- MONTE, M. **Contributo para o Estudo da Valorização Energética de Biogás em Estações de Tratamento de Águas Residuais**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2010.
- NASCIMENTO, R. **Desempenho de Reator Anaeróbio de Manta de Lodo Utilizando Efluentes Líquidos de Indústria Alimentícia**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 1996.
- OLIVEIRA, D. **Caracterização dos Parâmetros de Controle e Avaliação de Desempenho de um Reator Biológico com Leito Móvel (MBBR)**. Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
- PINTO, F. **A Rede de Monitorização da Qualidade da Água da ARH Norte, I. P.: Análise Espaço-Temporal dos Dados Obtidos em Algumas Sub-Bacias**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2012.
- PIRES, O. **Sistemas Inteligentes para Monitorização e Controlo de Processos Integrados de Tratamento Biológico de Efluentes**. Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2007.
- RIBEIRO, N. **Estudos Dinâmicos do Processo de Digestão Anaeróbia com Vista ao Desenvolvimento de um Sistema Inteligente de Supervisão Baseada em Conhecimento**. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 1999.
- SANTOS, J. **Estudo da Influência do Cloreto de Sódio na Remoção de Matéria Orgânica, na Determinação da DQO e na Microbiota em um Sistema de Tratamento Aeróbio por Lodos Ativados**. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2010.
- VALENTE, A., Alexandre, V., CAMMAROTA, M., FREIRE, D. **Pré-Hidrólise Enzimática da Gordura de Efluente da Indústria de Pescado Objetivando o Aumento da Produção de Metano**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, **30(2)**, 483-488 (2010).

- VALLADÃO, A. **Efeito de Pré- Hidrólise Enzimática de Gordura na Biodegradação Anaeróbia de Efluentes de Indústria de Abate de Aves.** Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- VIANA, M. **Produção de Biogás a Partir de Glicerol Oriundo de Biodiesel.** Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2011.
- VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos - Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias.** Belo Horizonte, UFMG. v.2. 1996.
- ZAIAT, M. **Desenvolvimento e Análise de Biorreatores Anaeróbios Contendo Células Imobilizadas Para Tratamento de Águas Residuárias.** Texto para Concurso Público de Docente-Livre, Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.

Anexo 1 Estudo da Influência das Marés na Concentração de Cloretos

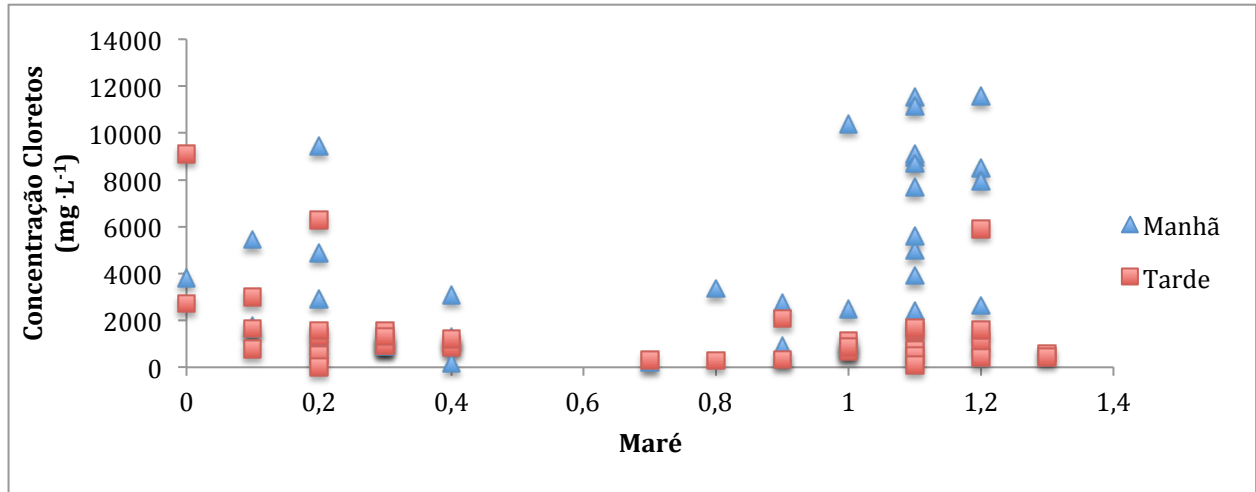


Figura 1 - Concentração de cloretos no período de manhã e de tarde em função da maré.

Anexo 2 Volume de Biogás produzido em Função do Tempo para as Diferentes Concentrações de Cloretos Testadas

Os resultados obtidos para os 9 ensaios realizados ao longo do presente trabalho estão representados nas figuras seguintes.

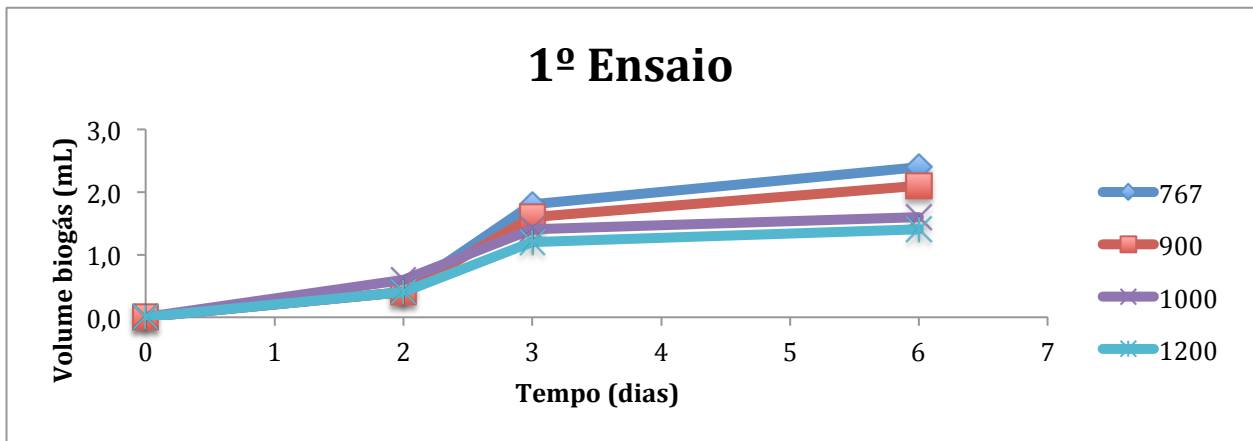


Figura 1 - Volume de biogás produzido em função do tempo para as concentrações 767, 900, 1000 e 1200 mgCl⁻¹.

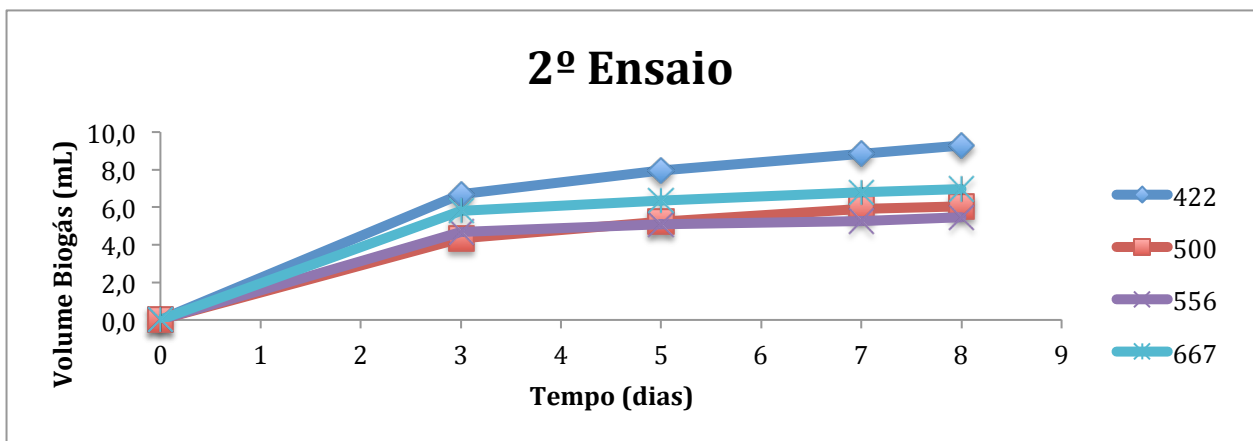


Figura 2 - Volume de biogás produzido em função do tempo para as concentrações 422, 500, 556 e 667 mgCl⁻¹.

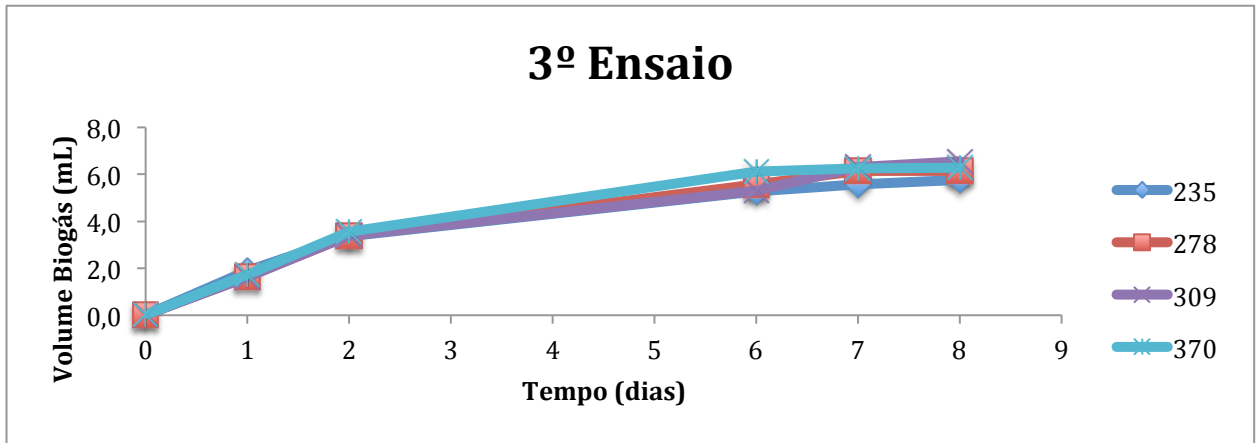


Figura 3 - Volume de biogás produzido em função do tempo para as concentrações 235, 278, 309 e 370 mgCl⁻¹.

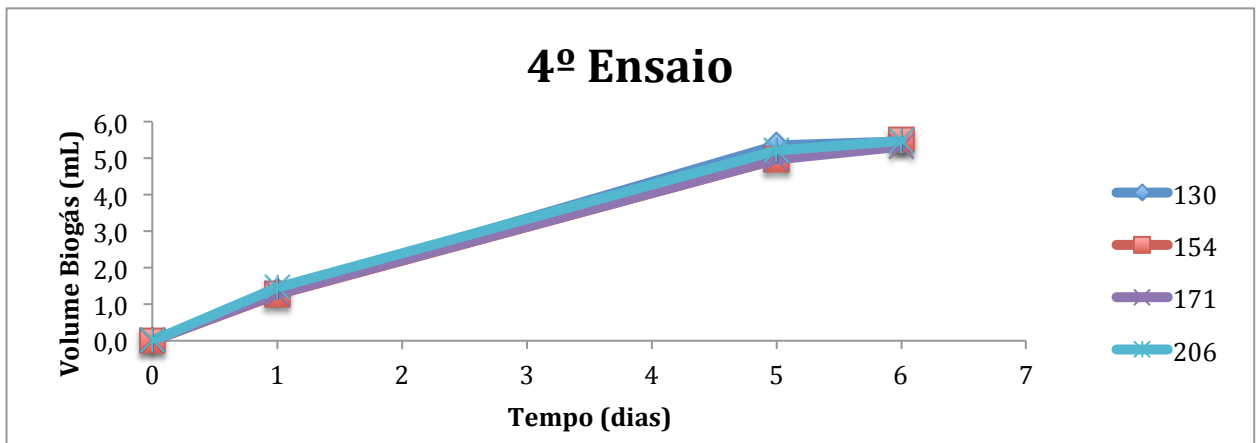


Figura 4 - Volume de biogás produzido em função do tempo para as concentrações 130, 154, 171 e 206 mgCl⁻¹.

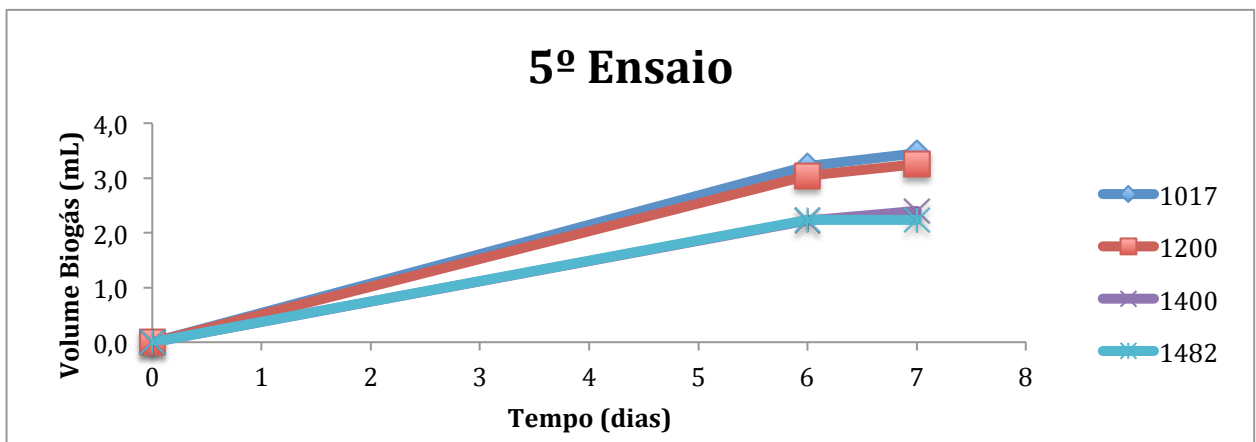


Figura 5 - Volume de biogás produzido em função do tempo para as concentrações 1017, 1200, 1400 e 1482 mgCl⁻¹.

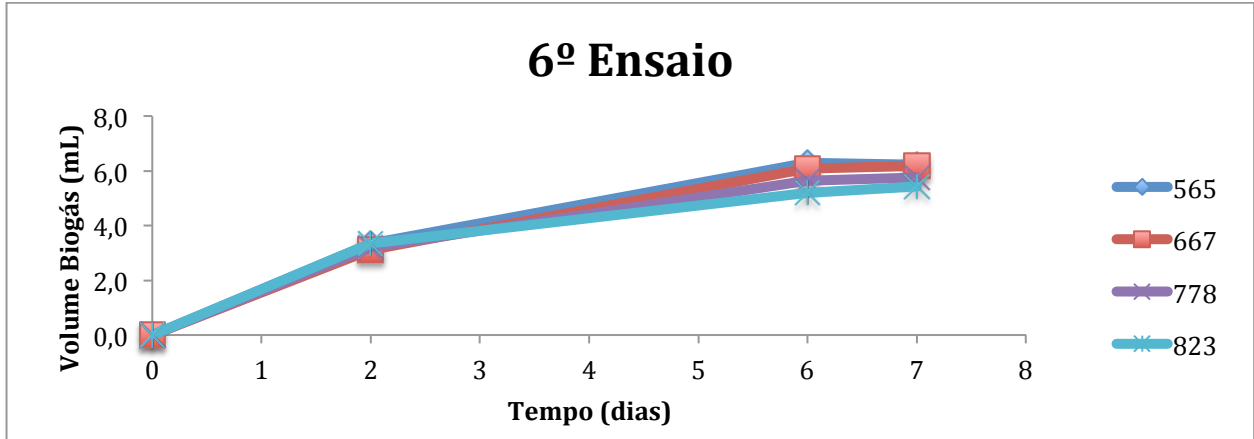


Figura 6 - Volume de biogás produzido em função do tempo para as concentrações 565, 667, 778 e 823 mgCl⁻¹.

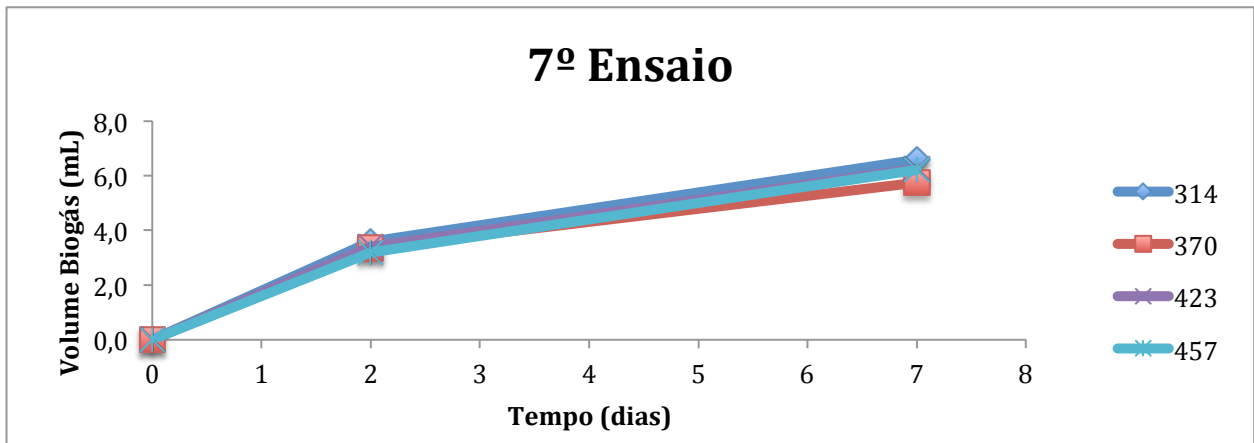


Figura 7 - Volume de biogás produzido em função do tempo para as concentrações 314, 370, 423 e 457 mgCl⁻¹.

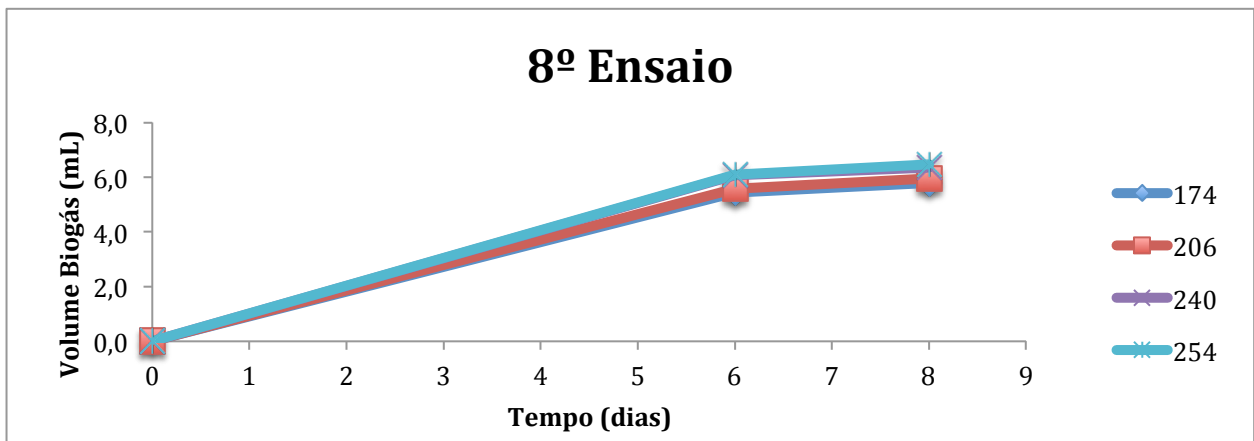


Figura 8 - Volume de biogás produzido em função do tempo para as concentrações 174, 206, 240 e 254 mgCl⁻¹.

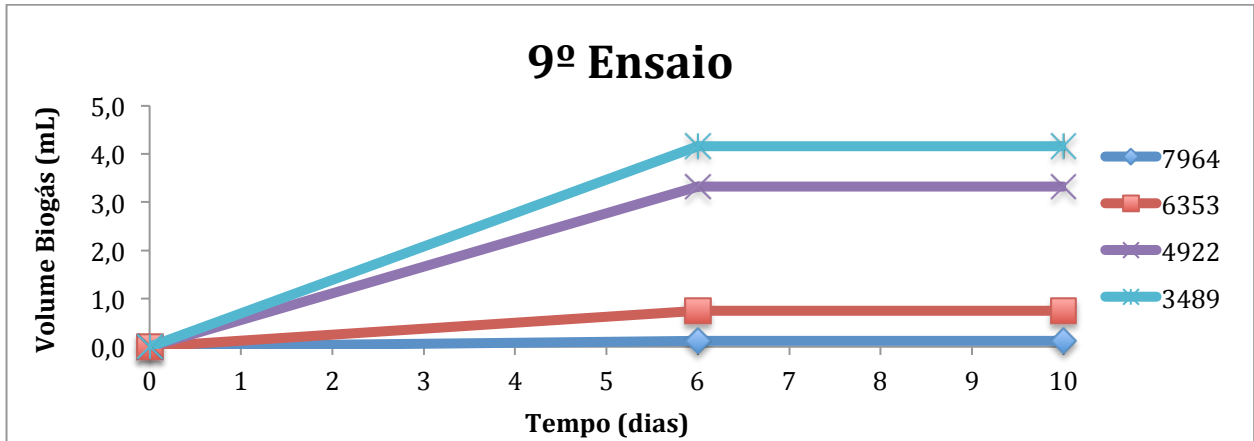


Figura 9 - Volume de biogás produzido em função do tempo para as concentrações 7964, 6353, 4922 e 3489 mgCl⁻¹.