

**Optimização do tratamento por ultrafiltração, de efluente de ETAR,
através do pré-tratamento com filtro biológico de CAG e filtro biológico
multicamada**

Miguel José Pereira Tavares

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente - Perfil Sanitária

Orientador: Professora Doutora Leonor Amaral

Monte da Caparica, 2008

Dedicatória

Esta tese é dedicada aos meus pais que tornaram possível chegar a este grau de formação, a todos os professores cuja dedicação os levou a transcender os seus deveres na ajuda aos alunos e a todos aqueles que possam beneficiar do trabalho aqui apresentado.

Agradecimentos

Arie Janssen – For the friendship that helped handling the work in such a nice way filled with good humour and of course, for all the help, guidance, insight given and specially for revealing me how wonderful it is the debate where arguments stand on facts that are independent from ego.

Leonor Amaral – Por ter tornado possível o Erasmus em Delft que permitiu realizar a parte prática desta tese e que, apesar do horário superpreenchido, apoiou a concretização desta tese.

Maria Ferreira – Por todo o apoio psicológico, moral e técnico que me ajudou muito no crescimento pessoal e profissional e pelo bom exemplo em como a determinação é factor chave para realizar desejos e em como estes são para ser concretizados.

Patrick Andeweg – For all the technical help and wonderful talks full of good humour and good moments in that, so many times, silent lab.

Tonny Schuit – For all the technical help and nice conversations.

Jaap de Konning – For conducting my situation and delivering me to this research project and for helping me in tricky situations.

Research people of the Horstermeer's pilot plant - That helped a lot on dealing with the plant and with who I had so many good conversations

The Horstermeer workers that helped solving the plant's problems

Professor Nuno Videira – Pela ajuda nos termos técnicos difíceis de traduzir

Jordano, Xavier, Delphine, Alice, Marieke Elif- The lab friends that helped making the lab work much more fun.

Resumo

Procurando criar soluções para fazer frente a uma procura cada vez mais exaustiva por fontes de água em resultado de uma maior escassez de água à escala mundial, a reutilização de efluente das ETAR para fins que não exijam água potável, poderá tornar-se frequentemente uma opção que se requer viável.

O tratamento de água para reutilização poder recorrer a diversos processos, sendo o tratamento por membranas um processo com garantias de segurança inerente às características de um tratamento com barreira física selectiva.

A ultrafiltração (UF) distingue-se de entre outros tratamentos por membranas devido a uma selectividade restrita o suficiente para remover vírus da água a uma boa relação custo-eficiência.

Perante uma, ainda presente, dificuldade em melhorar a performance deste processo de tratamento, comprometido pelo fenómeno de *fouling* que reduz a aplicabilidade do mesmo, a introdução de pré-tratamentos com vista ao aumento da performance da UF é o objectivo deste trabalho.

Nesta pesquisa são abordados dois tipos de pré-tratamentos à UF, um filtro biológico multicamada (BMC) de areia e antracite e um filtro biológico de carvão activado granulado (BCAG).

De modo a conhecer possíveis benefícios que estes pré-tratamentos poderão trazer à performance da UF, procedeu-se à medição do parâmetro SUR (specific ultrafiltration resistance) que é um indicador da filterabilidade de uma determinada amostra ao tratamento por ultrafiltração.

Foram ainda analisados os parâmetros COD, polissacarídeos, proteínas, cor e substâncias húmicas que são parâmetros que divergem na sua especificidade quanto à possível gama de *foulants* que abrangem e que estão relacionados com o *fouling* a longo prazo ao contrário do parâmetro SUR que está mais relacionado com o *fouling* a curto prazo.

Em investigações anteriores tinha-se verificado uma incidência do *fouling* associado a fracções da amostra de partículas com dimensões entre os 0.1µm-0.45µm.

Nesta investigação procedeu-se à medição do parâmetro SUR às amostras divididas em diferentes gamas de dimensões de partículas obtidas pelo fraccionamento de uma amostra inicial por filtros de porosidade conhecida.

Os resultados sugerem o filtro BCAG como mais benéfico para a ultrafiltração do que o filtro BMC, em especial na filterabilidade geral do efluente, na filterabilidade da fracção 0.1µm-0.2µm que se revela como uma das mais difíceis de remover, na cor, substâncias húmicas e possivelmente nas proteínas.

Abstract

Looking forward for creating solutions against the increasing and, every day, more exhaustive demand for more water resources due to an increasing worldwide water scarcity problems, the reuse of WWTP effluent for non-drinkable purposes, can become a common viable option.

The water treatment for reuse can be achieved by many means, being the membrane treatment an option with a safety warranty that is a characteristic of processes that uses a physical selective barrier.

The ultrafiltration (UF) can be distinguished from other membrane processes due to a strict enough selectivity that is able to remove virus from the water with a relative good cost-effect.

With the present difficulty in the UF performance's upgrade, compromised by the *fouling* phenomena that reduces UF appliances, the introduction of a pre-treatment step with the purpose of the UF performance increase is the focused issue of this research.

In this research two UF pre-treatment steps are studied, a biologic multimedia filter (BMMF), of sand and anthracite, and a biologic granular carbon activated filter (BGAC).

Looking for recognising the possible benefits that this pre-treatments can bring for the UF performance, the analysis of the parameter SUR (specific ultrafiltration resistance) took place. SUR gives information about the filterability of a given sample in a ultrafiltration process.

Other parameters were analysed like the DOC, polysaccharides, proteins, colour and humic substances which are parameters that diverge in the abridged *foulant's* range specificity and that are related with the long-term *fouling* while SUR is related to short-term *fouling*.

It was recognised, in past researches, the concentration of the *fouling* properties in particles within the size range 0.1µm-0.45µm.

In this investigation it was followed the SUR analyses of the divided samples between different particles size ranges through the fractionation of the original sample with filters of defined porosities.

The results of this research suggest that BGAC filter brings more benefit to ultrafiltration than the BMMF, specially in the upgrade of: general effluent's filterability, in the fraction 0.1µm-0.2µm filterability, that is considered one of the hardest to be removed, colour, humic substances and perhaps in proteins.

Simbologia e notações

Abreviaturas

A	Recipiente da amostra
AD	Recipiente da água desmineralizada.
BCAG	Filtro biológico de carvão activado granulado
BGAC	Biologic granular activated carbon filter
BMC	Filtro biológico multicamada
BMMF	Biologic multimedia filter
CAG	Carvão activado granulado
CA	Filtro de celulose acetato
CAP	Carvão activado particulado
CBO	Carencia bioquímica de oxigénio
CN	Filtro de celulose nitrato
Co	Análise da cor
Co/C	Adição de coagulante e fonte de carbono
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CQO	Carência química de oxigénio
D	Análise do COD
DOC	Dissolved organic carbon
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
Fr	Fraccionamento da amostra
Hu	Análise das substâncias húmicas
N	Azoto
OI	Osmose inversa
P	Fósforo
PES	Polyethersulfone
Po	Análise de polissacarídeos
Pr	Análise de proteínas
PTM	Pressão transmembranar
R	Resistência à filtração
SPE	Substâncias poliméricas extracelulares
SST	Sólidos suspensos totais
Std	Análise standard: SUR, COD, Proteínas, Polissacarídeos, Cor and Húmicas.
SUR	Specific ultrafiltration resistance
TAB	Tanque de água bruta
UE	União Europeia

UF	Ultrafiltração
UF-OI	Ultrafiltração seguida de osmose inversa

Símbolos

A	área de membrana	(m^2)
c_v	SST da água	($kg.m^{-3}$)
J	Carga superficial ou fluxo	($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)
PTM	Pressão transmembranar	($N.m^2, Pa$)
R	Resistência à filtração	(m^{-1})
SUR	Specific ultrafiltration resistance	($\cdot 10^{12}m^{-2}$)
T	Temperatura	($^{\circ}C$)
t	Tempo	(s)
V	Volume de permeado	(m^3)

Símbolos Gregos

α	Resistência específica do bolo retido	($m.kg^{-1}$)
η	Viscosidade dinâmica	($N.s.m^{-2}, Pa.s$)

Índices

a	Adsorção
c	Bolo (<i>cake</i>)
kj	Kjeldahl
m	Membrana
med	Média
orto	Ortofosfatos
p	Colmatação dos poros
pc	Polarização da concentração
T	Temperatura
tot	Total

Índice

Dedicatória	i
Agradecimentos.....	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Simbologia e notações	vii
Índice	ix
Índice de Figuras	xi
Índice de Quadros	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Estado da Arte	4
2. Objectivos.....	5
3. Fundamentos.....	7
3.1. Filtração por membranas	7
3.1.1. Membranas de UF	8
3.1.2. Operação	9
3.2. Filtração por filtro multicamada.....	12
3.3. Filtração por filtro biológico de CAG	14
4. Metodologia.....	17
4.1. Montagem experimental na ETAR de Horstermeer.....	17
4.1.1. Características do filtro BMC.....	21
4.1.2. Características do filtro BCAG.....	21
4.2. Amostragem, processamento e análise	23
4.2.1. Fraccionamento	26
4.2.2. Análise do parâmetro SUR.....	29
4.2.3. Análise dos foulants	34
5. Resultados e Discussão	37
5.1. Avaliação do efeito dos filtros BCAG e BMC na filterabilidade do efluente da ETAR.....	38
5.1.1. BCAG.....	38
5.1.2. BMC	40
5.1.3. Discussão	43
5.2. Efeito dos filtro BMC e BCAG na filterabilidade por fracção	48
5.2.1. BCAG.....	48
5.2.2. BMC	49
5.2.3. Discussão	50
5.3. Fracção com maior contribuição para a má filterabilidade	51

5.3.1. Discussão	52
5.4. Efeito dos filtros BMC e BCAG na qualidade e quantidade dos foulants.....	53
5.4.1. COD	53
5.4.2. Proteínas	59
5.4.3. Polissacarídeos	66
5.4.4. Cor	72
5.4.5. Substâncias Húmicas	77
6. Conclusões e recomendações	83
7. Bibliografia.....	85
Anexo A	87
Anexo B	91

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Número de meses em seca severa ou extrema até Setembro de 2005.	2
Figura 3.1 – Relação entre a porosidades dos diferentes processos de filtração por membrana e as dimensões de diversos componentes que podem ser encontrados em águas residuais.....	8
Figura 3.2 – Esquema dos dois modos de operação de membranas circuito fechado e recirculação	9
Figura 3.3 – Esquema exemplificativo da intervenção dos vários mecanismos de <i>fouling</i>	11
Figura 4.1 – Fotografia de um decantador primário da ETAR de Horstermeer	17
Figura 4.2 - Fotografia do ponto de descarga e armazenamento de resíduos industriais especiais na ETAR de Horstermeer	18
Figura 4.3 – Fotografia do tamisador vertical na estação piloto da ETAR de Horstermeer	19
Figura 4.4 – Fotografia do filtro BCAG e BMC respectivamente, na estação piloto da ETAR de Horstermeer.....	20
Figura 4.5 – Esquema da montagem piloto utilizada para a experiência desta tese da estação piloto da ETAR de Horstermeer.	20
Figura 4.6 – Esquema do método de fraccionamento de filtrações sucessivas.....	26
Figura 4.7 – Gráfico dos valores de SUR das fracções da água desmineralizada	28
Figura 4.8 – Esquema da montagem do sistema de medição do parâmetro SUR	30
Figura 4.9 – Imagem do software da medição do SUR numa medição de amostra de água residual, sendo a curva azul o fluxo, a vermelho a resistência da membrana e a amarelo a PTM.	32
Figura 4.10 – Gráfico exemplificativo da taxa de crescimento do parâmetro t/V em relação ao volume de filtrado numa medição de SUR de uma amostra de água residual tratada.....	33
Figura 5.1 – Gráfico da variação de SUR no filtro BCAG.....	39
Figura 5.2 – Gráfico da variação de SUR para o filtro BMC	41
Figura 5.3 – Gráfico dos valores de SUR ao longo do tempo par as amostra do TAB, BCAG e BMC	45
Figura 5.4 – Gráfico dos valores de SUR e temperatura das amostras do TAB ao longo do tempo.	47
Figura 5.5 – Gráfico dos valores da contribuição de cada fracção para o SUR das amostras do TAB	52
Figura 5.6 – Gráfico do efeito do filtro BCAG no parâmetro COD	54
Figura 5.7 – Gráfico do efeito do filtro BMC nos teores de COD	56
Figura 5.8 – Gráfico do efeito do filtro BCAG no parâmetro proteínas.	60
Figura 5.9 – Gráfico do efeito do filtro BMC no parâmetro proteínas	62
Figura 5.10 – Gráfico do efeito do Co/C na concentração das proteínas.....	64
Figura 5.11 – Gráfico do efeito do filtro BCAG na concentração de polissacarídeos.....	67
Figura 5.12 – Gráfico do efeito do filtro BMC nos teores de polissacarídeos.....	69
Figura 5.13 – Efeito do filtro BCAG na cor.....	73

Figura 5.14 – Gráfico do efeito do filtro BMC na cor.....	75
Figura 5.15 – Gráfico do efeito do filtro BCAG nas substâncias húmicas	78
Figura 5.16 – Gráfico do efeito do filtro BMC nas substâncias húmicas	80

Índice de Quadros

Quadro 3.1 – Distinção entre processos de filtração por membranas.....	7
Quadro 3.2 – Lista dos vários mecanismos de retenção de partículas num filtro de enchimento granular.....	13
Quadro 4.1 – Características médias do efluente da ETAR de Horstermeer em 2006.....	18
Quadro 4.2 – Características do filtro BMC	21
Quadro 4.3 – Características do enchimento do filtro BMC.....	21
Quadro 4.4 – Características do enchimento do filtro BCAG	21
Quadro 4.5 – Características de operação do filtro BCAG	22
Quadro 4.6 – Lista da identificação das amostragens retiradas e das análises feitas a cada amostra.....	24
Quadro 4.7 – Condições de precipitação para cada dia de amostragem.....	25
Quadro 5.1 – Valores de SUR para o filtro BCAG com amostras divididas entre meios de enchimento antigo e novo	38
Quadro 5.2 – Valores de SUR para o filtro BMC com amostras divididas entre meios de enchimento antigo e novo	40
Quadro 5.3 – Contribuição de Co/C na remoção de SUR para o filtro BMC.....	42
Quadro 5.4 – Valores de SUR para as amostras do TAB, BCAG e BMC	44
Quadro 5.5 – Valores de SUR e temperatura para as amostrado TAB.....	46
Quadro 5.6 – Valores de SUR por fracção para as amostras do filtro BCAG	48
Quadro 5.7 – Valores de SUR por fracção para as amostras do filtro BMC	49
Quadro 5.8 – Resumo das médias de variação de SUR e respectivos desvios padrão de cada filtro por fracção	50
Quadro 5.9 – Valores da contribuição de cada fracção para os valores de SUR das amostras do TAB.....	51
Quadro 5.10 – Valores de COD das amostras do filtro BCAG	53
Quadro 5.11 – Valores de COD para as amostras do filtro BMC	55
Quadro 5.12 – Efeito do Co/C na variação do COD no filtro BMC	57
Quadro 5.13 – Concentração de proteínas para as amostras do filtro BCAG divididas entre meios de enchimento antigo e novo	59
Quadro 5.14– Concentração de proteínas nas amostras do filtro BMC divididas entre enchimentos antigo e novo	61
Quadro 5.15– Efeito do Co/C na variação de proteínas no filtro BMC	63
Quadro 5.16– Concentração de polissacarídeos para as amostras do filtro BCAG.....	66
Quadro 5.17– Concentrações de polissacarídeos para as amostras do filtro BMC divididas respectivamente na fonte de carbono ácido acético e metanol	68
Quadro 5.18– Efeito do Co/C nas concentrações de polissacarídeos dividido respectivamente na performance com ácido acético e metanol.....	70

Quadro 5.19– Valores de cor para as amostras do filtro BCAG	72
Quadro 5.20– Valores de cor para as amostras do filtro BMC	74
Quadro 5.21– Efeito do Co/C na variação da cor no filtro BMC	75
Quadro 5.22– Valores de sub. húmicas nas amostras do filtro BCAG	77
Quadro 5.23– Valores de Substâncias húmicas para as amostras do filtro BMC	79
Quadro 5.24– Efeito do Co/C nas sub. húmicas para o filtro BMC.....	81

1. Introdução

1.1. Enquadramento

A escassez de água mundial é cada vez mais um tema corrente que, para além dos países em desenvolvimento, começa a ameaçar os países desenvolvidos tornando este problema provavelmente no maior desafio futuro para a humanidade.

Mais de uma em cada seis pessoas (1,1 biliões) não tem disponível nem 20 a 25L de água potável diariamente, o que é, segundo as Nações Unidas (NU) , o volume mínimo para assegurar a satisfação das necessidades básicas de cada pessoa (UN-Water 16 de Setembro de 2008).

Da relativa pouca água potável existente no planeta Terra , quase 70% é utilizada para a produção de comida e chega a ser 95 % em alguns países em desenvolvimento. As necessidades de água estão a aumentar sendo esperada uma população mundial de 8,1 biliões em 2030 e proporcionalmente um aumento na procura de comida a nível global de 55% a partir dos valores de 1998. Para além da comida será ainda necessário também mais água para saneamento básico, produção de energia, operação de indústrias e de suporte ao crescimento das cidades (UN-Water 16 de Setembro de 2008).

Escassez de água significa uma situação a longo termo em que os recursos hídricos disponíveis são insuficientes para satisfazer os requisitos médios. É uma combinação de baixa disponibilidade de água com uma procura de água superior à capacidade de recarga hídrica natural. Segundo o índice de exploração promovido pela UE, todos os estados membros mediterrânicos da UE (Chipre, Malta, Itália, Espanha, Portugal e Grécia) sofrem de escassez de água sendo uma população de 130 milhões de habitantes afectados (27% da população da UE) (DG Environment, 2007).

Seca é considerada como um decréscimo temporário da disponibilidade média de água sendo um fenómeno natural. Anualmente a seca afectou mais de 800 000 km² do território europeu (37%) e 100 milhões de habitantes (20%) nos anos de 1989, 1990, 1991 e mais recentemente em 2003. Cálculos feitos revelam um aumento significativo da média de território (de 6% para 13%) e população (de 6% para 13%) afectados por secas respectivamente nos períodos 1976-1990 e 1991-2006 (DG Environment, 2007).

Nos últimos 30 anos os impactes das secas ascenderam a custos económicos na ordem dos 100 mil milhões de euros ao nível da UE. Os resultados revelam uma duplicação do impacto médio anual entre os períodos 1976-1990 e 1991-2006 atingindo nos anos mais recentes 6.2 mil milhões

de euros por ano e excepcionalmente 8.7 mil milhões de euros no ano de 2003 não sendo incluídos nestes resultados os impactes ao nível social e ambiental (DG Environment, 2007).

Na Holanda para além da ocorrência de secas nos últimos 30 anos (DG Environment, 2007) ocorre também a escassez de água potável devido à intensa exploração dos recursos hídricos existentes restringida pela contaminação dos mesmos com nitratos devido ao emprego em abundância, em décadas passadas, de adubos. Com o crescimento da população de ano para ano, trazendo cada vez mais pressões sobre os ecossistemas, as companhias de abastecimento de água são obrigadas a esforços extra que conduzem o tratamento de águas para uma maior complexidade.

Em Portugal a situação pode ser mais complicada uma vez que a falta de água está muito dependente da condicionante climática. No ano hidrológico de 2004-2005 teve início com precipitações de grande intensidade em quase todo o território que contrastou com os meses seguintes que foram classificados desde muito secos a extremamente secos. Os custos sectoriais desta seca ascenderam a mais de 286 milhões de euros segundo informações prestadas por seis entidades do secretariado da comissão para a seca de 2005 (Comissão para a seca 2005, 2005). A carta da Figura 1.1 revela a intensidade da seca verificada neste ano hidrológico.

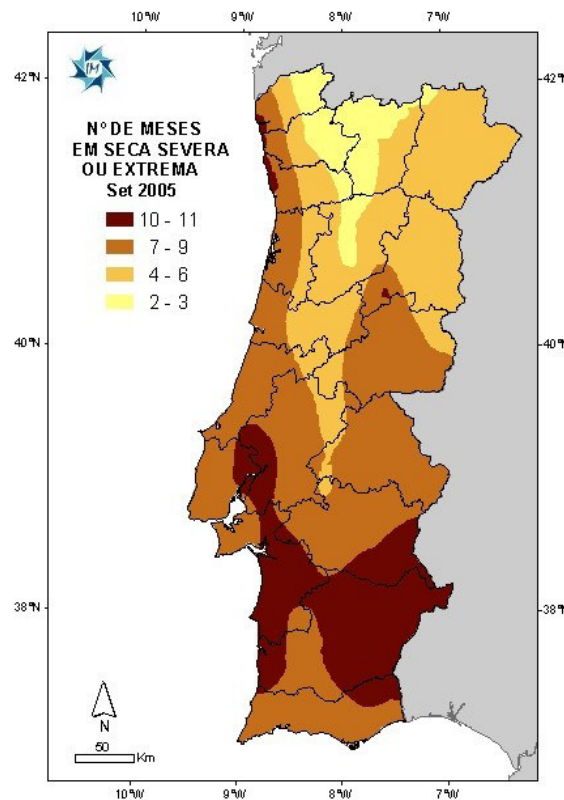


Figura 1.1 – Número de meses em seca severa ou extrema até Setembro de 2005 (Comissão para a seca 2005, 2005).

As soluções abordadas são várias que vão desde a ordem técnica à sociocultural e económica. A abordagem mais utilizada para combater a escassez de água foi procurar mais fontes de água ou explorar mais a fundo as existentes, no entanto tal vai-se tornando cada vez difícil devido à insustentabilidade que acarreta.

Outra hipótese é criar novas fontes de água como a, citando Marecos do Monte (2008), “construção de grandes barragens ou a dessalinização de água do mar, mas não é suficiente para assegurar a sustentabilidade da gestão desses recursos”. Assim deve-se diversificar as estratégias e procurar primeiro que tudo conservar os recursos hídricos existentes através do uso mais eficiente da água e da reutilização da água (Marecos do Monte, 2008).

Esta reutilização da água pode facilmente aplicar-se a ETAR recuperando parcialmente o investimento feito no tratamento das águas residuais, que actualmente serve apenas para que estas se tornem aptas a serem descarregadas em meios receptores. Para além aproveitar o investimento já feito, a reutilização das águas tratadas reduz impactes nos ecossistemas ainda resultantes da descarga dessa água já tratada. Em alguns países, sem problemas de escassez de água, esta alternativa é viabilizada devido à crescente exigência dos requisitos de licenciamento da descarga de águas tratadas, (Marecos do Monte, 2008).

Para a reutilização do efluente de ETAR foram várias as técnicas já testadas tal como a floculação, sedimentação, filtração e adsorção, no entanto, com os avanços tecnológicos e as exigências cada vez mais restritas com a qualidade da água, o tratamento por membranas torna-se cada vez mais atractivo (Vigneswaran *et al.*, 2003).

As membranas levam à remoção de constituintes das águas residuais cada vez mais pequenos e inacessíveis consoante menor for o diâmetro dos seu poros, chegando mesmo com as membranas de nanofiltração e osmose inversa, remover em teoria todos os poluentes inclusive substâncias orgânicas dissolvidas. No entanto com poros mais pequenos os custos energéticos de operação e o *fouling* das membranas são superiores. Nesta perspectiva as membranas de microfiltração (MF) e Ultrafiltração (UF), com poros de dimensão superior, já são menos desvantajosos do ponto de vista da relação custo-eficácia embora não permitam remover matéria orgânica dissolvida (Vigneswaran *et al.*, 2003).

O processo de UF, especificamente no modo de circuito fechado, permite a remoção de componentes das águas residuais tais como macromoléculas vírus e proteínas com um fluxo relativamente alto, baixa pressão transmembranar (PTM) e, como tal, custos energéticos relativamente baixos (Metcalf & Eddy, 2003), o que faz deste processo de tratamento um bom processo a aplicar a águas residuais com o fim da sua reutilização na agricultura, indústria, meio urbano não potável ou como pré-tratamento para a osmose inversa (Te Poele, 2005).

No entanto este processo tem limitações na sua aplicação devido ao *fouling* da membrana, que afecta directamente a performance do tratamento.

1.2. Estado da Arte

Vários estudos já decorreram acerca de possíveis pré-tratamentos para a UF de modo a melhorar a sua performance. Na investigação de Vigneswaran *et al.*(2003) foi estudada a remoção da componente orgânica do efluente de uma ETAR através do doseamento de carvão activado particulado (CAP) com o objectivo da melhoria do processo de UF. Mais tarde na investigação de Shon *et al.*(2005), na qual Vigneswaran fez parte, houve um enfoque no efeito da variação das doses de coagulante e de matéria orgânica suspensa.

Haberkamp *et al.*(2007), para além do CAP de coagulantes, investigou também carvão activado granulado (CAG) como pré-tratamento. Pinto (2008) estudou de igual modo o efeito pré-tratamento com coagulantes na UF. Tsujimoto *et al.*(1998) estudou o pré-tratamento à UF com GAC mas para águas superficiais com o fim de obtenção de água para consumo.

Na Universidade de Delft decorreram vários estudos acerca do tratamento de água por membranas havendo especial enfoque na UF em circuito fechado . Tais estudos resultaram no aprofundamento do conhecimento desta técnica de tratamento estando ainda a decorrer investigação diversa por forma a encontrar soluções para reduzir as suas limitações.

Os pré-tratamentos à UF foram soluções abordadas em várias investigações. Roorda (2004) investigou as características da UF em circuito fechado e descreveu o novo parâmetro de avaliação deste processo, o specific ultrafiltration resistance (SUR). Para além de ser um indicador da filterabilidade de uma água permite também conhecer qual o efeito que determinado pré-tratamento pode trazer à performance da UF.

Te Poele (2005) investigou os *foulants* na sua interacção física e química com as membranas de UF e a presença dos *foulants* nas diversas fracções dos efluentes de ETAR.

Geilvoet (2007) estudou o efeito que seis pré-tratamentos poderiam ter na melhoria do processo de UF de águas residuais entre os quais coagulante, filtro Fuzzy, filtro multicamada, filtro de CAG, CAP e tratamento biológico com Daphnia.

Este relatório apresenta os resultados do trabalho que decorreu no âmbito desta pesquisa acerca do efeito que alguns pré-tratamentos, já estudados em Geilvoet (2007), poderão trazer para a melhoria da performance da UF, levando, deste modo, a contribuir para o aprofundamento dos conhecimentos neste tema.

Os pré-tratamentos estudados foram a filtração por um filtro biológico multicamada (BMC) de antracite e areia e por um filtro biológico de carvão activado granulado (BCAG).

2. Objectivos

O objectivo deste trabalho é determinar qual o efeito que dois processos de pré-tratamento, BMC e BCAG, poderão ter na melhoria da performance da UF.

O trabalho experimental desta tese foi realizado, em 2008, na TUDelft (Holanda) e esteve incluído no âmbito de uma tese de doutoramento acerca da aplicação do tratamento de UF ao efluente de ETAR para aplicações de alta qualidade na indústria (UF-OI).

3. Fundamentos

3.1. Filtração por membranas

A filtração por membranas é um dos métodos que permite a melhoria da qualidade da água na medida em que, sendo a membrana uma barreira selectiva entre duas fases, permitindo passar apenas certos componentes da água a tratar, garante uma determinada qualidade final enquanto a membrana se conservar intacta (Roorda, 2004).

Ao ser selectiva a membrana vai reter, num dos lados, determinados componentes enquanto que do outro lado a água se encontrará livre desses componentes criando uma concentração desigual entre os dois lados. Tal desigualdade de concentrações cria uma força osmótica que leva a água a circular do lado menos concentrado para o mais concentrado de modo a obter-se a mesma concentração dos dois lados.

Para vencer a força osmótica que impede a filtração da água é necessário promover uma força contrária. Essa força contrária vai ser concretizada pelo aumento da pressão do lado mais concentrado tendo que ser, pelo menos, superior à pressão osmótica existente para que ocorra a filtração de um líquido pela membrana. Esta pressão vai permitir a filtração de água pela membrana e depende das características da água a tratar e da membrana em causa, que por sua vez depende dos resultados que se pretenda atingir na água permeada (Degrémont, 1989).

As membranas variam entre a sua porosidade e material de que são feitas tal como da organização da estrutura porosa que possuem. De modo a organizar e simplificar, os processos de filtração por membranas foram divididos quanto à porosidade das membranas utilizadas e respectivas pressões de operação sendo a porosidade o parâmetro determinante. No Quadro 3.1 pode encontrar-se como estão divididos os tipos de membrana pelo critério da porosidade.

Quadro 3.1 – Distinção entre processos de filtração por membranas (adaptado de Doyen, 2003, citado em Te Poele, 2005)

Processo	Gama de porosidades	Pressões utilizadas
Microfiltração	0.1 a 20 μ m	0.1 a 3 bar
Ultrafiltração	2 a 100nm	0.2 a 8 bar
Nanofiltração	< 2 nm	5 a 20 bar
Osmose inversa	Imperceptível	10 a 100 bar

^a – A estrutura da membrana é tão densa que não é possível distinguir os poros

Quanto menor a porosidade da membrana maiores são as pressões utilizadas. Por outro lado, como é demonstrado na Figura 3.1, quanto menor a porosidade mais pequenos são os componentes retidos e como tal o permeado final é mais puro.

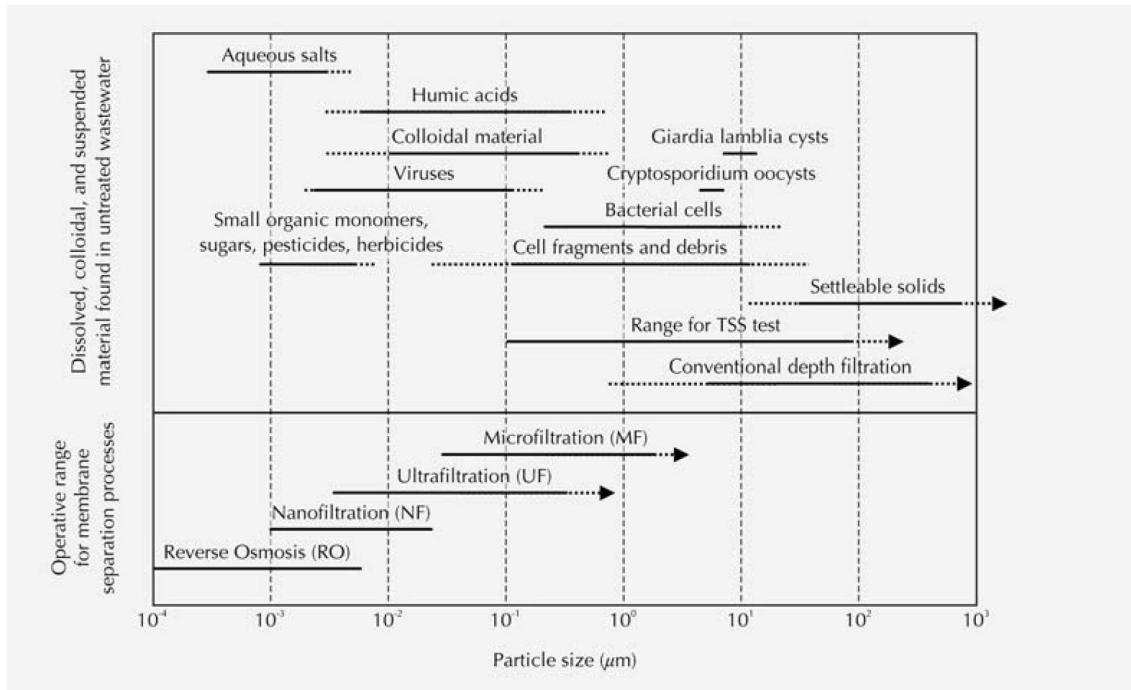


Figura 3.1 – Relação entre a porosidades dos diferentes processos de filtração por membrana e as dimensões de diversos componentes que podem ser encontrados em águas residuais (Metcalf and Eddy, 2004)

3.1.1. Membranas de UF

Como se pode verificar na Figura 3.1, a UF já permite obter uma água segura a nível biológico onde protozoários, micróbios e até vírus já são retidos por membranas que se inserem nas porosidades das membranas de UF.

O permeado de ultrafiltração já permite a sua aplicação directa na agricultura, indústria e espaço urbano, estando também apto a ser filtrado por osmose inversa (Te Poele, 2005) que após mineralização já produz água com qualidade para consumo humano.

Podem ser apontadas como vantagens da UF os relativamente altos caudais de operação, baixas PTM e baixos custos energéticos na UF em circuito fechado (Te Poele, 2005). Tem ainda uma grande simplicidade no design e manutenções o que é favorável à sua automatização (Pinto, 2008)

Uma membrana de UF consiste habitualmente numa camada de suporte de 100 μm de espessura e uma camada acima mais fina com 0.1 a 1.0 μm de espessura (Mulder, 1996, citado em Geilvoet, 2007).

Um módulo de membranas é uma unidade que é constituída por membranas, uma estrutura de suporte de pressão, alimentação, drenagem de concentrado, drenagem de permeado e uma estrutura geral de suporte (Geilvoet, 2007).

3.1.2. Operação

Sendo as membrana materiais permeáveis, é permitido o fluxo de água de em ambos os sentidos. No caso de uma membrana tubular o fluxo pode ser feito de dentro para fora e de fora para dentro da membrana, no entanto, muitas membranas têm um sentido preferencial devido à sua estrutura e porosidades. No caso desta investigação o sentido utilizado é o de dentro para fora como é recomendado para as membranas que são utilizadas (Anexo A).

O processo de UF pode ser feito no modo circuito fechado ou com recirculação. No modo de recirculação a água a ser filtrada após passar o módulo é feita recircular de novo à entrada do módulo. Tal permite conservar o tempo de retenção no sistema e promover a homogeneização do concentrado na superfície das membranas. No modo circuito fechado não é realizada a recirculação do concentrado. A Figura 3.2 permite esquematizar ambos os modos de operação de membranas.

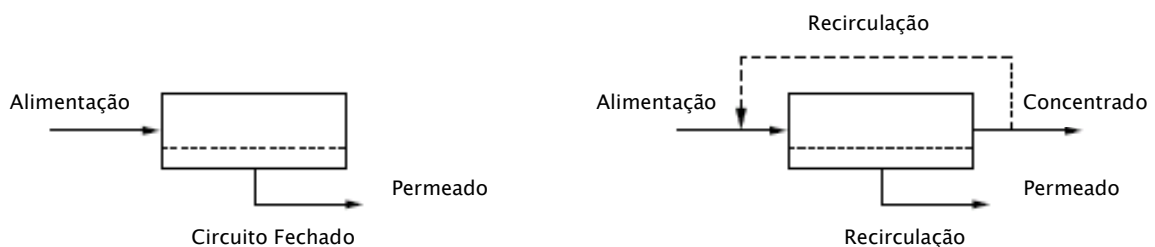


Figura 3.2 – Esquema dos dois modos de operação de membranas circuito fechado e recirculação (adaptado de Te Poele, 2005)

O modo de operação em circuito fechado consome menos energia sendo menos dispendioso, no entanto, a filterabilidade decresce mais rapidamente uma vez que o concentrado, não sofrendo mistura, forma um gradiente de concentração junto à membrana aumentando a pressão necessária devido à grande concentração que ali existe. O modo de operação em circuito fechado é o utilizado nesta investigação uma vez que também foi o utilizado nas pesquisas de Roorda (2004), Te Poele (2005) e Geilvoet (2007).

3.1.2.1 Parâmetros descritivos

Como seria de esperar, a carga superficial ou fluxo é um dos principais parâmetros descritivos da filtração por membrana. Este parâmetro define-se pelo volume de permeado que se obtém por unidade de área de membrana ao longo do tempo. Tal parâmetro pode ser conhecido através da Equação 1 (Mulder, 1996, citado em Te Poele, 2005).

$$J = \frac{dV}{dVt} \times \frac{1}{A} \quad \text{Equação 1}$$

onde

J – Carga superficial ou fluxo ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

V – Volume de permeado (m^3)

t – Tempo (s)

A – área de membrana (m^2)

O fluxo também pode ser obtido pela Equação 2 conhecida como lei de Darcy que, para obter o fluxo, utiliza a PTM, a viscosidade dinâmica e a resistência à filtração (Pinto, 2008).

A PTM é a diferença entre a pressão do lado da membrana do concentrado em relação ao lado do permeado, e é principalmente por este parâmetro que se pode controlar a operação das membranas.

$$J = \frac{PTM}{\eta \times R} \quad \text{Equação 2}$$

onde

PTM – Pressão transmembranar ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$, Pa)

η – Viscosidade dinâmica ($\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$, Pa.s)

R – Resistência total à filtração (m^{-1})

O parâmetro viscosidade dinâmica está relacionado com a temperatura T ($^{\circ}\text{C}$) e pode ser obtido através das Equações 3 e 4 derivado por Janssen *et al.* (1997) para aplicações em águas (Geilvoet, 2007)

$$\eta_T = 10^{-3} \times 8758.5 \times e^{0.580 - 2.520 \times \theta + 0.909 \times \theta^2 - 0.264 \times \theta^3} \quad \text{Equação 3}$$

$$\theta = 3.6610 \times \frac{T}{273.1 + T} \quad \text{Equação 4}$$

onde

T – Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

3.1.2.2 Fouling

A operação de uma membrana leva por princípio à retenção de componentes da água afluyente no lado da membrana que a recebe. Com o tempo estes componentes vão se depositando dentro e à superfície da membrana sendo responsáveis pelo *fouling* da membrana. O *fouling* está para além do conceito de colmatção, uma vez que, os mecanismos que fazem parte do *fouling* envolvem, para além de aspectos físicos, os aspectos químicos e os biológicos.

No início da filtração a resistência do processo está apenas dependente da resistência da membrana (R_m) que, por sua vez, está associada à dimensão média dos poros da membrana e da porosidade (Geilvoet, 2007). Com o tempo de operação, os mecanismos de *fouling* começam a actuar aumentando a resistência da membrana à passagem do fluxo. Caso a pressão se mantenha constante esta resistência leva ao decréscimo do fluxo de permeado.

Como mecanismos de *fouling* tem-se; os mecanismos de adsorção nos poros da membrana (R_a), bloqueio dos poros da membrana (R_p), polarização da concentração na superfície da membrana (R_{pc}) e depósito na membrana sob a forma de bolo (*cake*)(R_c).

A Figura 3.3 exemplifica esquematicamente cada um dos mecanismos de *fouling*.

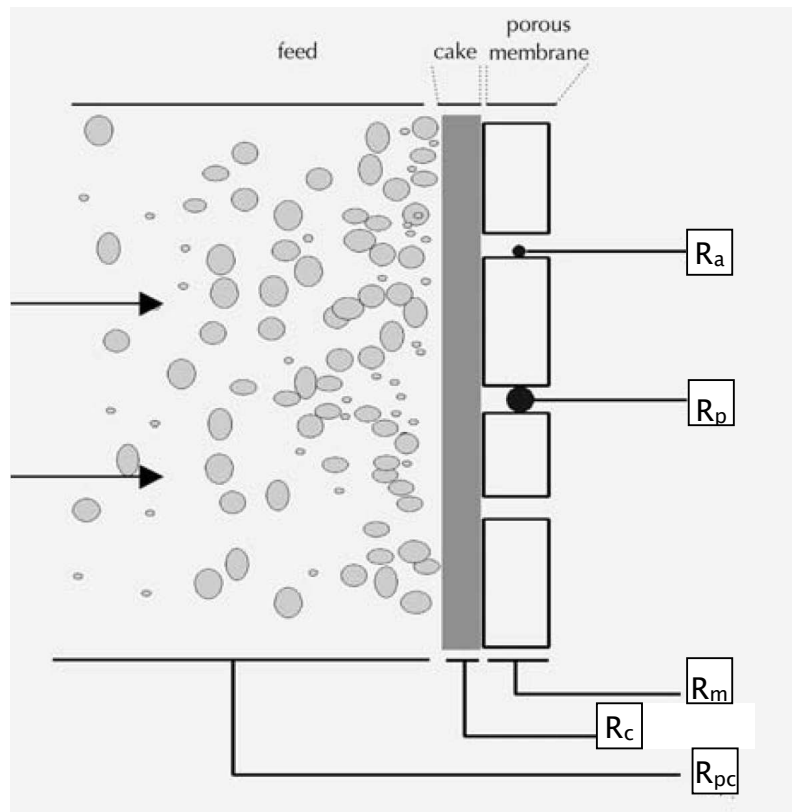


Figura 3.3 – Esquema exemplificativo da intervenção dos vários mecanismos de *fouling* (adaptado de van den Berg, 1988, citado em Geilvoet, 2007).

Como o demonstra a Equação 5, a soma das resistências de cada um dos mecanismos de *fouling* será igual à soma da resistência total do processo.

$$R_{tot} = R_m + R_a + R_p + R_c + R_{pc} \quad \text{Equação 5}$$

3.1.2.3 Remoção do fouling

A remoção do *fouling* é feita através da limpeza das membranas. É um procedimento realizado periodicamente de modo a conservar a eficiência do tratamento em níveis ótimos de caudal produzido.

Essa limpeza pode ser química ou física. A limpeza química pode ser do tipo alcalino (mais recorrente), básico (na remoção de metais pesados) ou através de enzimas (Te Poele, 2005). A limpeza física pode ser do tipo hidráulica, eléctrica ou através dos métodos estudados mais recentemente que envolvem a limpeza com recurso a ultrasons e a limpeza vibratória (Roorda, 2004). Nesta investigação apenas a limpeza química do tipo alcalino foi utilizada nas medições do parâmetro SUR.

3.2. Filtração por filtro multicamada

O filtro multicamada é constituído por uma camada de antracite e uma de areia. A capacidade de tratamento deste filtro baseia-se em grande parte na retenção da fase sólida presente na água a tratar. Tal retenção pode dar-se por períodos de operação superiores devido à existência de uma camada de antracite acima do filtro de areia. Tendo uma granulometria superior à da areia, os poros da camada de antracite serão igualmente maiores, permitindo a passagem de sólidos mais pequenos que serão retidos mais abaixo na camada de areia. Por outro lado a camada de antracite não deixará passar os sólidos de grandes dimensões.

Desta forma existe uma maior distribuição das partículas retidas ao longo do filtro reduzindo a rapidez de colmatação do filtro.

Sendo a densidade da antracite inferior à da areia, as camadas conservar-se-ão razoavelmente separadas sem ocorrência de mistura significativa aquando da lavagem do filtro.

A retenção de partículas é em grande parte mecânica no entanto partículas de dimensões inferiores às dos poros do filtro também podem ser retidas graças a outros mecanismos existentes num filtro.

Os vários mecanismos de remoção de componentes da água que podem ocorrer num filtro multicamada são expostos no Quadro 3.2.

Quadro 3.2 – Lista dos vários mecanismos de retenção de partículas num filtro de enchimento granular, (adaptado de Metcalf & Eddy, 2003)

Mecanismo / Fenómeno	Descrição
1 - Retenção	
a – Mecânica	Partículas de dimensão superiores ás dos poros do filtro são retidas nestes.
b - Contacto	As partículas são menores que os poros do filtro e são retidas excepcionalmente por contacto ocasional com o enchimento do filtro
2 – Sedimentação	As partículas sedimentam no enchimento do filtro
3 – Impactação	Por inércia, partículas mais pesadas chocam com o enchimento do filtro criando contacto.
4 – Intercepção	Partículas que chocam ou raspam no enchimento entram em contacto com o enchimento podendo ser retidas
5 – Adesão	Partículas aderem ao enchimento mas com a força da água podem ser desfeitas e serem arrastadas parcialmente mais para o fundo aderindo em outras superfícies do enchimento. Com o tempo o filtro vai ficando colmatado junto ao fundo devido a estas partículas entupirem lentamente os poros que permitem a passagem do fluxo. Por vezes, quando este entupimento cede, pode ocorrer o aumento repentino da turbidez no filtrado.
6 – Floculação	Ocorre no interior do filtro e quando as partículas floculam podem ser removidas por um dos mecanismos acima expostos.
7 - Adsorção química	
a – Ligação	
b - Interação química	A partir do momento que uma partícula tenha entrado em contacto com o enchimento do filtro pode ocorrer um destes mecanismos de adsorção
8 - Adsorção física	
a - Forças electroestáticas	
b - Forças electrocinéticas	
c - Forças de van der Waals	
9 - Crescimento biológico	O crescimento biológico vai reduzir o volume dos poros do filtro levando a uma maior retenção de partículas pelos mecanismos acima descritos

No filtro multicamada utilizado para esta investigação, para além de uma fonte de carbono que permite a ocorrência de desnitrificação, era doseado em linha, um coagulante, policloreto de alumínio, cuja mistura era efectuada na própria tubagem e na cabeça de água do filtro.

As experiências que decorriam em paralelo à exposta nesta tese com o filtro BMC envolviam a promoção do máximo da floculação no meio do enchimento do filtro e não antes deste. Deste modo, em vez de os flocos sedimentarem no topo do filtro levando a uma colmatção mais rápida do filtro, estes formam-se e sedimentam no meio do enchimento, reduzindo a colmatção localizada o que leva a períodos de operação mais prolongados.

Esta experiência leva a que o mecanismo seis do Quadro 3.2 tenha nesta caso uma importância acima do habitual.

O desenvolvimento de biofilme à volta das partículas do enchimento do filtro não só levará ao fenómeno do crescimento biológico como também se verificará a remoção de substâncias orgânicas dissolvidas na água residual com o fim do desenvolvimento do biofilme.

Estas substâncias removidas serão usadas para sintetizar novos tecidos celular e que sob uma constituição celular na proporção representada na seguinte formula: $C_2H_7O_2N$ pode-se verificar que o azoto corresponde a 12% do peso seco da célula. O conteúdo em fósforo corresponde habitualmente a 1/7 a 1/5 das necessidades em azoto da célula (Malina *et al.*, 1992).

Genericamente é considerado em Metcalf & Eddy (2003) que a desnitrificação pode envolver remoções até 25% de CBO, CQO, SST, turvação e COT , remoções de 25% a 50% de NH_3 e remoções superiores a 50% de NO_3 e Fósforo da água residual tratada.

3.3. Filtração por filtro biológico de CAG

A filtração pelo BCAG terá as mesmas propriedades de retenção descritas para o filtro BMC, uma vez que ocorre também desnitrificação e a adição de coagulante e fonte de carbono a montante.

No entanto, devido uma maior capacidade de adsorção do que o filtro BMC devido a um enchimento com CAG, será de esperar uma maior capacidade de adsorção de substâncias orgânicas do que a areia ou a antracite devido à preparação prévia do carvão para essa mesma propriedade.

O CAG pode ter diversas origens desde a casca de coco, amêndoa ou nozes (Metcalf & Eddy, 2003) que, após tratamento térmico entre os 600°C a 900°C por pirólise e opcionalmente a sua oxidação com gases, dá-se a “activação” do carbono ganhando propriedades especiais de adsorção (Cooney, 1998).

É provável que, sendo o carvão activado uma matéria de base orgânica, permita condições mais auspiciosas para a fixação de microrganismos em comparação por exemplo com os grãos de areia do filtro multicamada.

O tratamento de activação do CAG leva ao aumento da superfície disponível (Metcalf & Eddy, 2003) tornando-o provavelmente mais apto à fixação de microrganismos do que a antracite.

4. Metodologia

4.1. Montagem experimental na ETAR de Horstermeer

A ETAR de Horstermeer trata as águas residuais drenadas de uma população de 140000hab sendo o caudal média diário de 26000m³/dia.

A ETAR faz o tratamento preliminar com extracção de sólidos grosseiros, tratamento primário com decantação primária (Figura 4.1), tratamento biológico em tanques de lamas activadas com remoção de azoto, e por fim a decantação secundária. As lamas resultantes da decantação sofrem tratamento anaeróbio com aproveitamento de metano.



Figura 4.1 – Fotografia de um decantador primário da ETAR de Horstermeer

Na ETAR efectua-se ainda o tratamento de resíduos de limpa fossas e de resíduos industriais especiais (Figura 4.2).



Figura 4.2 - Fotografia do ponto de descarga e armazenamento de resíduos industriais especiais na ETAR de Horstermeer

A ETAR foi inicialmente projectada apenas para assegurar tratamento secundário com nitrificação. No entanto, com a implantação de sensores e de uma zona de desnitrificação nos tanques de arejamento, foram obtido melhorias consideráveis (Sherrenberg *et al.*, 2007, citado em Geilvoet, 2007).

As características médias do efluente da ETAR de Horstermeer são apresentadas no Quadro 4.1

Quadro 4.1 – Características médias do efluente da ETAR de Horstermeer em 2006 (Sherrenberg *et al.*, 2007, citado em Geilvoet, 2007)

Parâmetro	Unidade	Média
COD	mg/L	35
BOD	mg/L	3.9
N_{TOT}	mg/L	14.5
N_{Kj}	mg/L	3.7
NO₃-N	mg/L	10.0
P_{tot}	mg/L	0.8
P_{orto}	mg/L	0.4
Sólidos suspensos	mg/L	11

Na avaliação da viabilidade de técnicas de pós-tratamento foram iniciadas experiências com estações de tratamento piloto na ETAR de Horstermeer em Março de 2005 numa cooperação entre Witteveen+Bos Consulting Engineers, Waternet e TUDelft que terá fim no ano de 2008.

Na estação piloto existe um filtro BMC, filtro BCAG, lagoas de estabilização com Daphnia, doseamento de PAC e um piloto de UF. Todos estes pilotos servem várias experiências que decorrem em paralelo inclusive esta. Na experiência de suporte a esta investigação foram usados o filtro BMC e o filtro biológico de BCAG.

A água efluente do decantador secundário da ETAR de Horstermeer sofre tratamento físico por um tamisador vertical com uma abertura de 450 μ m (Figura 4.3).



Figura 4.3 – Fotografia do tamisador vertical na estação piloto da ETAR de Horstermeer

Embora o tamisador apenas permita a passagem de partículas com dimensões inferiores a 450 μ m o biofilme que se forma nas tubagens e tanques tal como nos órgãos de tratamento cria partículas de dimensões superiores à abertura do tamisador após a filtração por este. Deste modo não é possível garantir que a água do sistema estava livre de partículas superiores à abertura do tamisador.

Para além disso alguns equipamentos estavam abertos ao ambiente externo podendo poeiras e outros detritos do exterior entrar no sistema, não assumindo, no entanto, uma contribuição significativa.

Após tamisagem a água é armazenada num tanque de equalização que foi nomeado de tanque de água bruta (TAB). É deste tanque que a água é bombada para os pré-tratamentos (BMC e BCAG) (Figura 4.4).

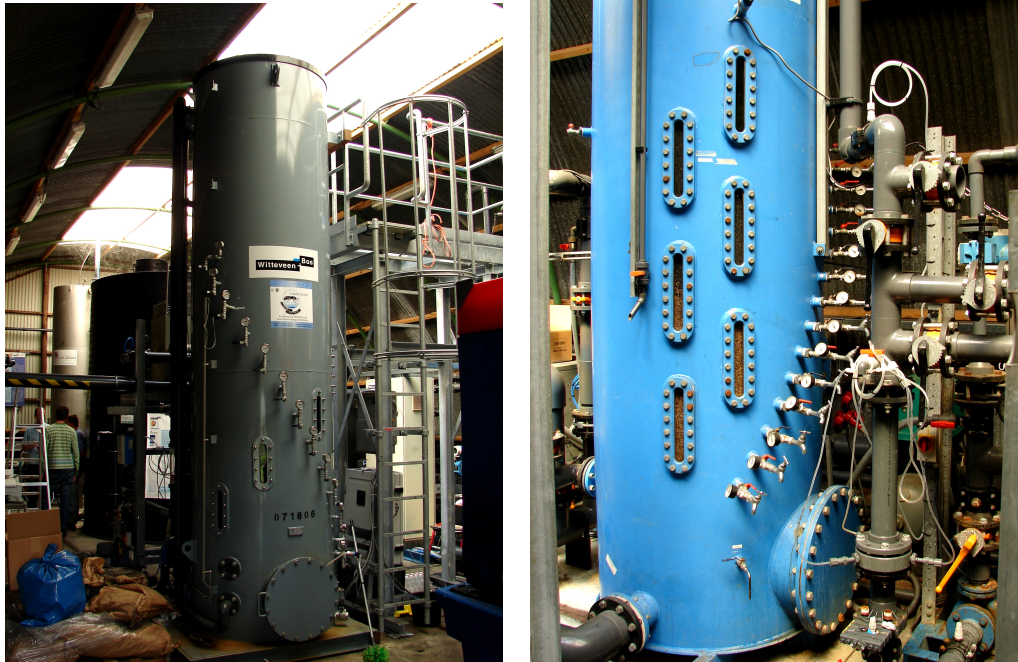


Figura 4.4 – Fotografia do filtro BCAG e BMC respectivamente, na estação piloto da ETAR de Horstermeer.

Antes de a água dar entrada nos filtros, coagulante e uma fonte de carbono são doseados em linha por bombas peristálticas independentes para os dois filtros. Isto significa que a água afluente aos filtros poderá ter diferentes concentrações de coagulante e de fontes de carbono.

O coagulante utilizado foi o policloreto de alumínio durante toda a experiência, a fonte de carbono foi ácido acético no início da experiência sendo depois mudando para metanol a 22 de Maio.

Na Figura 4.5 é possível esquematizar a montagem piloto utilizada para a experiência desta dissertação na estação piloto da ETAR de Horstermeer.

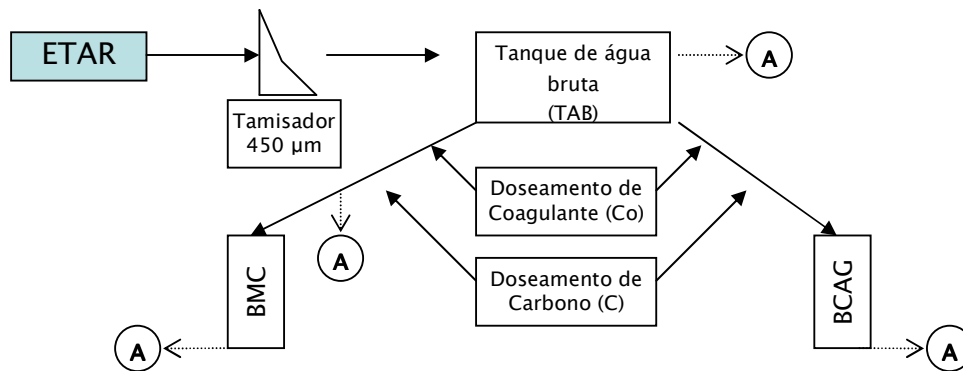


Figura 4.5 – Esquema da montagem piloto utilizada para a experiência desta tese da estação piloto da ETAR de Horstermeer.

Os círculos do esquema da Figura 4.5, representam em que locais do processo foram retiradas as amostras. Cada amostra toma o nome da etapa que precedeu ao local de amostragem.

4.1.1. Características do filtro BMC

Quadro 4.2 – Características do filtro BMC

Parâmetro	Unidade	Valor/Espectro
Caudal	m ³ /h	5.5 - 8.4
Área superficial	m ²	0.8
Tempo de operação	h	3 - 16
Carga hidráulica	m/h	7 - 10

O enchimento do filtro mudou durante a experiência, as características dos diferentes enchimentos são dadas no Quadro 4.3.

Quadro 4.3 – Características do enchimento do filtro BMC

Camada do filtro	Altura de enchimento (mm)		Material	Granulometria (mm)		Densidade (Kg/m ³)
	Antiga	Nova		Antiga	Nova	
Superior	800	700	Antracite	2.4 - 4.0	2.0 - 4.0	1400
Inferior	400	800	Areia de quartzo	1.25 - 1.5	1.5 - 2.25	2600

4.1.2. Características do filtro BCAG

Quadro 4.4 – Características do enchimento do filtro BCAG

Parâmetro	Unidades	Valor/ Espectro
Nome comercial do CAG	-	NORIT Vapure 612
Número de lodo	mg/g	920
Densidade Aparente	Kg/m ³	510
Granulometria	mm	1.70 - 3.35

Quadro 4.5 – Características de operação do filtro BCAG

Parâmetro	Unidades	Valor/Espectro
Caudal	m ³ /h	8 - 10
Altura do enchimento	mm	1800
Área superficial	m ²	1
Volume do enchimento	m ³	1.8
Tempo de contacto	min	10.8 – 13.5
Carga hidráulica	m/h	8 - 10
Número de lavagens	1/dia	7 - 9

O enchimento do filtro foi mudado durante a experiência sendo as características do enchimento antigo iguais às do novo.

4.2. Amostragem, processamento e análise

Todas as amostragens realizadas nesta investigação tiveram lugar na ETAR de Horstermeer nos Países Baixos tendo sido a sua análise, tanto física como química, feita nos laboratório da TUDelft. A medição do pH e da temperatura foram as únicas exceções das medições que tiveram lugar na ETAR de Horstermeer.

A amostragem mudou consoante os órgãos em funcionamento e a representatividade do seu funcionamento para esta experiência.

As amostras do filtro BMC e BCAG foram sempre recolhidas após 20 minutos da recolha da amostra do TAB uma vez que esse é o tempo de retenção aproximado do sistema entre o TAB e os filtros.

As amostragens deram-se nas datas constantes no Quadro 4.6 onde consta também a identificação das amostras retiradas e as análises realizadas a cada amostra.

Quadro 4.6 – Lista da identificação das amostragens retiradas e das análises feitas a cada amostra

	TAB	Co/C	BCAG	BMC	TE 1	TE 2
Fev 26			Std		Std	
Mar 03	S+D+Pr		S+D+Pr	S+D+Pr	S+D+Pr	
Mar 06	S+D+Pr+Po		S+D+Pr+Po	S+D+Pr+Po	S+D+Pr+Po	
Mar 10	Std		Std	Std	Std	
Mar 14	Std		Std	Std	Std	
Mar 17	Std+Fr	Po+Co+Hu	Std+Fr	Std+Fr	Pr	
Abr 01	Std+Fr		Std+Fr			
Abr 08	Std		Std			
Abr 10	Std		Std			
Abr 14	Std		Std			
Abr 16	Std		Std			
Abr 21	Std		Std	Std		
Abr 23	Std		Std			
Abr 28	Std	Std		Std		
Mai 06	Std	Std		D+Pr		
Mai 08	Std	Std		Std		
Mai 14	Std	Std	Std	Std		Std
Mai 16	D+Pr+Po+ Co+Hu	D+Pr+Po+ Co+Hu	D+Pr+Po+ Co+Hu	D+Pr+Po+ Co+Hu		D+Pr+Po+ Co+Hu
Mai 22	Std	Std	Std	Std		Std
Mai 26	Std	Std	Std	Std		Std
Mai 29	Std	Std	Std	Std		Std
Jun 02	Std+Fr	Std	Std+Fr	Std+Fr		Std
Jun 04	Std		Std			Std
Jun 09	Std	Std	Std	Std		Std
Jun 12	Std+Fr	Std	Std+Fr	Std+Fr		Std
Jun 16	Std	Std	Std	Std		
Jun 18	Std+Fr	Std	Std+Fr	Std+Fr		
Jun 24	Std+Fr	S	Std+Fr	Std+Fr		
Jul 01	Std+Fr	S	Std+Fr	Std+Fr		

onde

- Std – Bateria de análises completa consistindo nas análises : SUR, COD, Proteínas, Polissacarídeos, Cor and Humicas.
- Fr – Fraccionamento
- D – COD
- Pr – Proteínas
- Po – Polissacarídeos
- Co – Cor
- Hu - Humicas

A precipitação pode influenciar não só a quantidade e qualidade do afluente à ETAR como também, de modo mais indirecto, pode afectar a qualidade do efluente devido à variação da eficiência de tratamento da ETAR. No Quadro 4.7 pode ver-se quais as condições de precipitação que ocorreram nos dias em que foram feitas as amostragens

Quadro 4.7 – Condições de precipitação para cada dia de amostragem

Fev 26	húmido	Mai 08	seco
Mar 03	seco	Mai 14	seco
Mar 06	seco	Mai 16	húmido
Mar 10	húmido	Mai 22	seco
Mar 14	seco	Mai 26	húmido
Mar 17	seco	Mai 29	húmido
Abr 01	húmido	Jun 02	húmido
Abr 08	húmido	Jun 04	seco
Abr 10	seco	Jun 09	seco
Abr 14	seco	Jun 12	húmido
Abr 16	seco	Jun 16	seco
Abr 21	seco	Jun 18	seco
Abr 23	húmido	Jun 24	seco
Abr 28	húmido	Jul 01	seco
Mai 06	seco		

O intervalo entre a amostragem e armazenamento das amostras no frigorífico foi variável. Nestes períodos as amostras foram expostas à temperatura ambiente, ao decréscimo do oxigénio na frasco de recolha e à luz do sol. Este período nunca foi inferior a uma hora e meia. As medições de SUR foram realizadas quase sempre no mesmo dia da amostragem sendo as medições químicas realizadas no(os) dia(s) posterior(es). Para os parâmetros químicos as amostras foram acondicionadas no frigorífico a uma temperatura média de 4°C.

Antes do acondicionamento das amostras no frigorífico, procedeu-se à sua filtração através de um filtro com porosidade de 0,45µm levando à remoção de maior parte da biomassa suspensa existente. Tal ação permite a conservação da amostra e dos valores dos parâmetros analisados por pelo menos duas semanas.

Infelizmente foram recolhidas amostras após dosagem de carbono e coagulante apenas para o filtro BMC. Só no final da experiência foi possível compreender a importância desta etapa na eficiência do filtro BMC e provavelmente também no filtro BCAG.

Deste modo não é possível comparar os filtros levando em conta as dosagens de carbono e coagulante utilizadas ao longo do tempo.

4.2.1. Fraccionamento

O fraccionamento de uma amostra permite a obtenção de vários volumes de amostra onde as partículas presentes divergem de dimensão numa determinada gama garantida por filtros com porosidade conhecida.

Através do fraccionamento é possível relacionar uma determinada gama de dimensões de partículas de uma amostra com um determinado parâmetro analisado, deste modo pode-se discriminar a contribuição de cada gama de partículas para determinado parâmetro analisado.

O fraccionamento de água residual foi já realizado nas investigações de Van Nieuwenhuijzen (2002), Roorda (2004), Te Poele (2005) e Geilvoet (2007) tendo sido nestas ultimas três investigações realizada a efluente de ETAR.

No decorrer desta experiência também foram realizados vários fraccionamentos ás amostras tendo sido estas retiradas do TAB, BCAG e BMC. Apenas cinco foram considerados representativas para o filtro BCAG e quatro para o filtro BMC.

Nesta experiência o parâmetro que foi medido nas várias fracções foi o SUR. O método de fraccionamento utilizado foi método das filtrações sucessivas (*step-by-step*) descrito e utilizado por Geilvoet (2007). Neste método de fraccionamento a amostra atravessa sequencialmente vários filtros que vão possuindo porosidades cada vez mais pequenas.

O volume inicial vai sendo reduzido após cada filtração uma vez que é reservado sempre um volume de filtrado para a medição do SUR. Este volume representará a fracção que está livre de partículas superiores à porosidade do filtro utilizado anteriormente. A Figura 4.6 esquematiza simplificada o método de filtrações sucessivas.

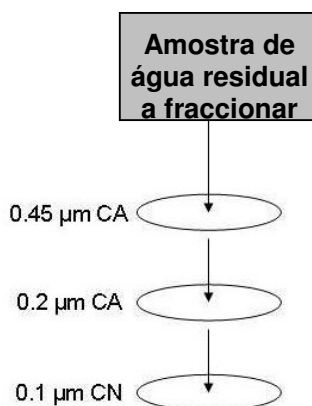


Figura 4.6 – Esquema do método de fraccionamento de filtrações sucessivas (adaptado de Geilvoet, 2007)

Na pesquisa de Roorda (2004) foi concluído que a maior parte do *fouling* das membranas está concentrado sob a forma de partículas de dimensões entre 0.1 μm e os 0.2 μm tendo esta fracção sido alargada também para as partículas até aos 0.45 μm pelas conclusões de Te Poele (2005). Como tal as fracções usadas nesta investigação foram as mesmas da investigação de Te Poele (2005) e de Geilvoet (2007): $>0.45 \mu\text{m}$; $0.45 \mu\text{m}-0.2 \mu\text{m}$; $0.2 \mu\text{m}-0.1 \mu\text{m}$; $<0.1 \mu\text{m}$.

Para a obtenção das quatro diferentes fracções foram utilizados três filtros com porosidades diferentes. Dois de acetato de celulose com porosidades de 0.45 μm e 0.2 μm e um de nitrato de celulose com porosidade 0.1 μm .

Foi considerado necessário um volume mínimo de amostra para medição de SUR de 0.5 L. Sendo necessário um volume mínimo de 0.5L para cada fracção e 0.2L para medições químicas, é necessário um total de 2.2L de amostra para uma análise de SUR nas diversas fracções de uma amostra e a análise química da fracção $<0.45 \mu\text{m}$.

O fraccionamento ocorreu no mesmo dia das amostragens. Caso a medição do SUR das fracções inferiores não fosse possível no dia da amostragem, o filtrado era guardado no frigorífico a uma temperatura de 4°C.

No início da experiência o protocolo de fraccionamento utilizado foi modificado sendo realizada, previamente a cada filtração, a lavagem do respectivo filtro a utilizar com cerca de 150mL de água desmineralizada. Deste modo, possíveis *foulants* que se pudessem encontrar nos filtros seriam removidos não contribuindo para os valores de SUR medidos.

Para testar a influência dos filtros na análise de SUR foi realizado um ensaio em que com água desmineralizada se realizou o mesmo procedimento que para o fraccionamento das amostras. No entanto para cada filtro era utilizado apenas um volume igual ao da lavagem do filtro sendo de seguida substituído o filtro por um novo. Os resultados deste teste são expostos pelo gráfico da Figura 4.7.

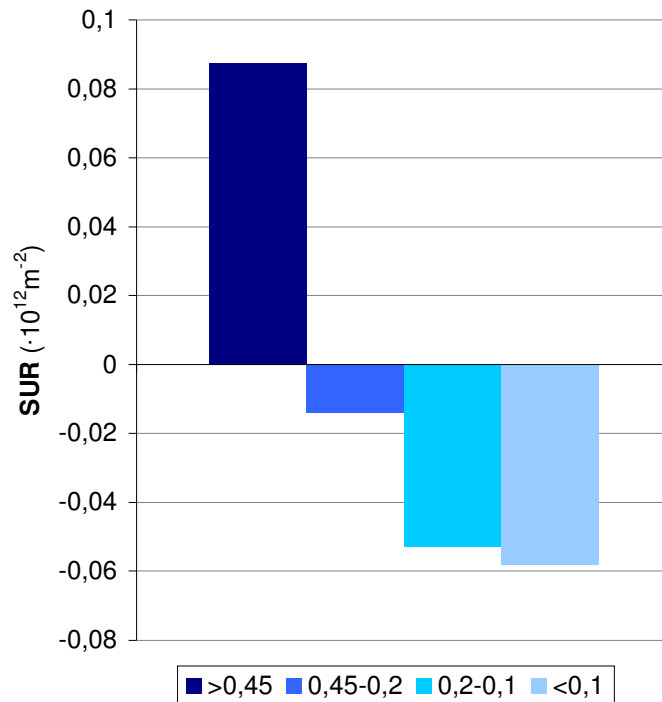


Figura 4.7 – Gráfico dos valores de SUR das fracções da água desmineralizada

Como se pode verificar a partir do gráfico da Figura 4.7, à medida que a água desmineralizada foi sendo filtrada sequencialmente, foi tendo uma filterabilidade cada vez maior ocorrendo mesmo a limpeza da membrana aquando da medição do SUR.

No entanto esta mudança de filterabilidade é insignificante, inferior a $0,2 \cdot 10^{12} m^{-2}$, tendo em conta os valores de SUR habituais de uma água residual.

O que provavelmente ocorreu foi a lavagem cada vez mais aprofundada das membranas aquando das medições sequenciais do SUR de cada fracção resultando em valores de SUR cada vez mais negativos conforme a medição do SUR da fracção se encontrava mais para o final das medições.

Assim sendo, o teste da influência dos filtros nos valores de SUR, sugeriu não existir qualquer efeito significativo por parte dos filtros por si só na filterabilidade das amostras.

O mesmo não foi testado para as análises químicas, como tal, nas filtrações onde posteriormente o filtrado seria utilizado para medições químicas, manteve-se a realização de uma lavagem prévia do filtro com água desmineralizada.

4.2.2. Análise do parâmetro SUR

O parâmetro SUR foi desenvolvido e proposto por Roorda (2004) como um parâmetro com grande potencial para conhecer a filterabilidade de uma amostra, descrevendo a performance da UF em circuito fechado se for aplicada no tratamento dessa mesma amostra. Mais concretamente o parâmetro SUR representa a resistência do bolo retido por unidade de água filtrada por metro quadrado de área superficial de membrana. A filterabilidade é o aumento da resistência do bolo retido com o tempo de filtração num dado período de operação. Embora a filterabilidade seja em ordem ao tempo e o SUR em ordem ao volume de amostra ambas reflectem a mesma realidade pois o volume de filtrado e tempo estão relacionados uma vez que quanto maior o tempo de operação maior será o volume de filtrado.

O SUR é um parâmetro prático de medir demorando 30min a ser medido e necessitando de equipamento pouco complexo e relativamente acessível (Equação 6, (Roorda, 2004)). Um valor alto de SUR representa um *fouling* rápido da membrana e como tal uma baixa filterabilidade

$$SUR = \alpha_{med} \times c_V = \frac{d\left(\frac{t}{V}\right)}{d(V)} \times \frac{2 \times PTM \times A_m^2}{\eta_t} \quad \text{Equação 6}$$

onde

α_{med} - média da resistência específica do bolo retido ($m \cdot kg^{-1}$)

c_V - SST da água ($kg \cdot m^{-3}$)

t - tempo (s)

V - volume de permeado (m^3)

A_m - área superficial da membrana (m^2)

η_T - viscosidade dinâmica ($N \cdot s \cdot m^{-2}$ ou Pa.s)

A medição de SUR é feita à escala laboratorial. Para tal um módulo com cerca de 20cm de comprimento é produzido à mão possuindo três tubos de membrana de UF no seu interior. As membranas de UF eram do tipo capilar da marca Norit modelo X-Flow com diâmetro interno de 0.8mm e poros de 20 a 30 nm, tendo como material base o *polyethersulfone* (PES). As propriedades desta membrana encontram-se no Anexo A

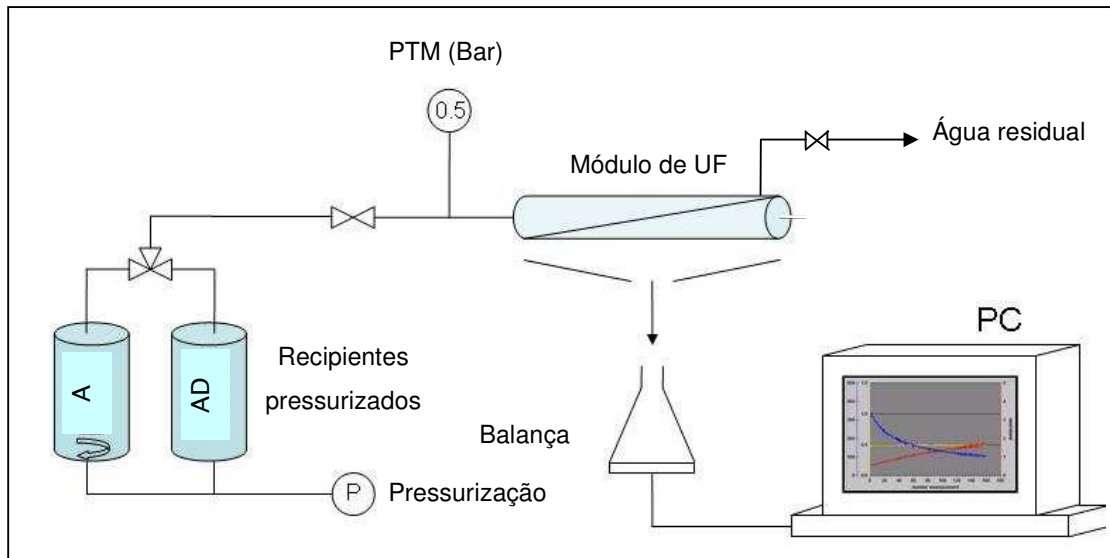


Figura 4.8 – Esquema da montagem do sistema de medição do parâmetro SUR (adaptado de Geilvoet, 2007)

onde

- A – Recipiente pressurizado com um volume máximo de 10L onde se encontra a amostra à qual se pretende medir o parâmetro SUR.
- AD – Recipiente pressurizado com um volume máximo de 10L onde se encontra água desmineralizada.

Como se pode ver pelo esquema da Figura 4.8, o sistema de medição do parâmetro SUR é composto por dois recipientes que podem ser pressurizados até a um máximo de 6 bar, um agitador magnético, uma alimentação de ar comprimido com regulador de pressão, um medidor da diferença da pressão do sistema com a do exterior, um módulo de membranas de UF, uma balança e um computador.

Os dois recipientes pressurizados estão ligados em paralelo possuindo a mesma pressão. Um dos recipientes possui água desmineralizada que serve para fazer o teste de água limpa às membranas que será descrito mais à frente. O outro recipiente possui a amostra a medir com uma temperatura regulada previamente a 20°C.

O recipiente da amostra é colocado sobre um agitador magnético que leva à agitação permanente da amostra homogeneizando-a no teor de SST que possa possuir.

Os recipientes são pressurizados durante as medições a 0.5 bar por um tubo que parte da válvula reguladora de pressão que, para além de permitir regular a pressão do sistema, amorteceria ainda as oscilações de pressão da tubagem de ar comprimido que lhe está ligada.

Uma válvula de três vias selecciona a admissão do conteúdo dos recipientes ao sistema de medição. Um tubo parte da válvula de três vias até ao módulo das membranas. Ligado a este

tubo, entre a válvula de três vias e o módulo, está um manómetro que mede a pressão diferencial do sistema em relação à pressão atmosférica exterior ao sistema. A medição é feita em contínuo sendo os dados da medição enviados para o computador.

Quando a água chega ao módulo pode seguir pelos tubos capilares da membrana até à outra extremidade sendo depois drenada como água residual, ou, caso a válvula a seguir ao módulo seja encerrada, o circuito é fechado permitindo a pressurização do sistema. A pressurização do sistema vence a pressão osmótica da membrana levando a água a atravessar as paredes das membranas do módulo. Do outro lado da parede das membranas a pressão existente é a atmosférica. A água que sai pela parede das membranas é colectada num Erlenmeyer que se encontra sobre uma balança que por sua vez faz medição em contínuo da variação do peso do Erlenmeyer e tal como o manómetro, envia os dados para o computador.

Antes da medição da amostra é realizado um teste da água limpa ao módulo de membranas. O módulo é ligado ao sistema e, depois de se limpar o sistema com água desmineralizada, fecha-se a última válvula entrando o sistema de UF em circuito fechado.

O aumento do peso de água no Erlenmeyer ao longo do tempo, é medido pela balança e comunicado ao computador no qual um programa (Figura 4.9) calcula o fluxo e respectiva resistência da membrana à passagem do fluxo com o tempo.

Os resultados do cálculo são apresentados sob a forma de um gráfico cujo exemplo pode ser visto na Figura 4.9. No final da medição é possível aceder a um ficheiro com uma tabela onde se encontram todos os dados da medição.

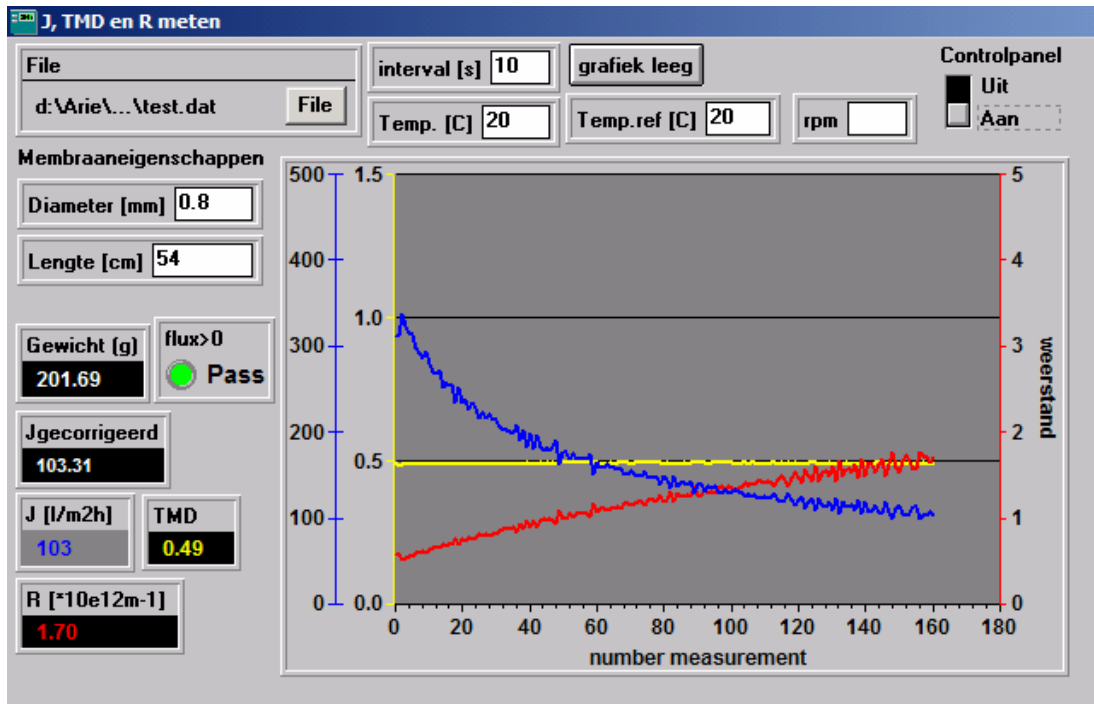


Figura 4.9 – Imagem do software da medição do SUR numa medição de amostra de água residual, sendo a curva azul o fluxo, a vermelho a resistência da membrana e a amarelo a PTM.

O teste descrito serve para verificar se o módulo de membranas ainda se encontra apto a realizar mais uma medição de SUR ou se o *fouling* é irreversível e tornou o módulo inútil para uma medição representativa.

Após a medição do teste de água limpa, abre-se a válvula final a seguir ao módulo e muda-se a admissão de água ao módulo para o recipiente da amostra através da válvula de três vias.

A amostra circula pelos tubos arrastando a água desmineralizada residual. Quando a água existente nos tubos é apenas a da amostra, a válvula final é encerrada fechando o circuito novamente e dando início à ultrafiltração da amostra. O gráfico do computador é reiniciado iniciando-se a medição do SUR da amostra nos 30 min seguintes.

O ficheiro obtido no final com os dados da medição em tabela são tratados de forma a poder conhecer o valor do SUR da amostra medida. Através dos dados registados na tabela e da densidade da água é possível conhecer o volume de água permeada no Erlenmeyer e conhecer a sua evolução ao longo do tempo. Dividindo o tempo de medição pelo volume de filtrado pode-se obter os valores do eixo das abcissas do gráfico da Figura 4.10.

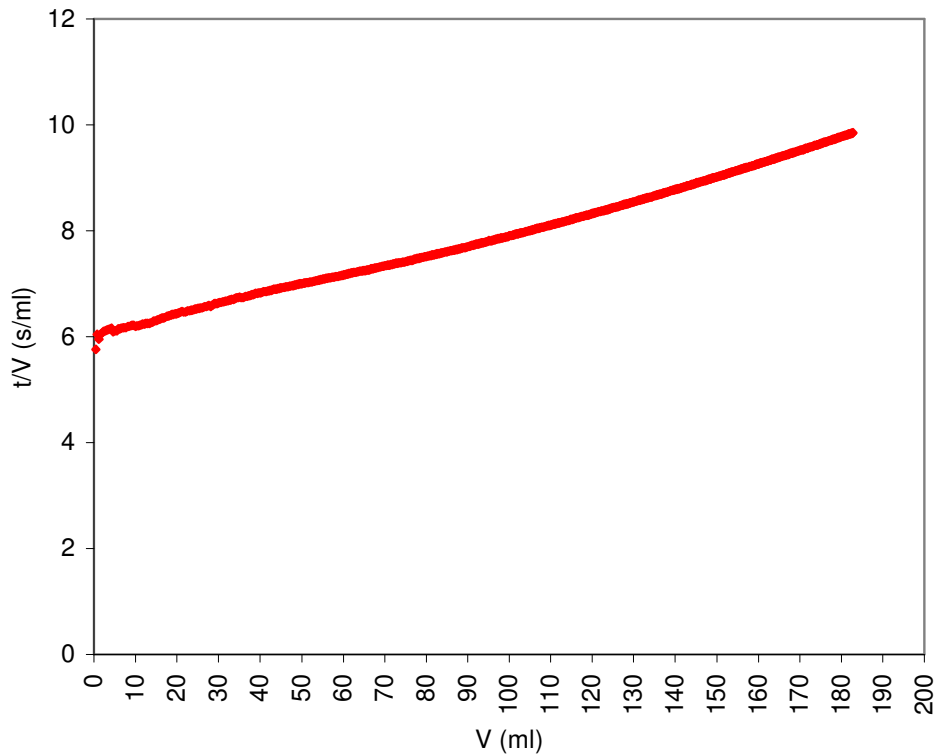


Figura 4.10 – Gráfico exemplificativo da taxa de crescimento do parâmetro t/V em relação ao volume de filtrado numa medição de SUR de uma amostra de água residual tratada

A inclinação da recta é obtida por cálculos da média das inclinações de várias rectas entre os vários pontos obtidos. Este cálculo é equivalente à parte representada na Equação 7 que pertence à Equação 1.

$$\frac{d\left(\frac{t}{V}\right)}{d(V)} \quad \text{Equação 7}$$

Os restantes parâmetros da equação podem ser obtidos através da área superficial calculada da membrana, PTM e temperatura da água. Uma boa filterabilidade segundo Roorda (2004) é quando o valor de SUR obtido é inferior a $10 \cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$ enquanto para Janssen (2007) o limite já é mais restrito sendo de $5 \cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$.

Aquando do término da medição o módulo é lavado quimicamente durante 10min com uma solução de Divos 125CL concentrada a 1.25% e a uma temperatura de 40°C. A solução Divos 125CL é utilizada na lavagem alcalina de membranas de UF em aplicações à escala real.

Esta lavagem permite a remoção de todo o *fouling* reversível da membrana. O fluxo com água desmineralizada de uma medição após a lavagem química deverá ser igual ao da medição da água limpa da medição anterior.

O módulo quando não está a ser utilizado é deixado imerso numa solução de NaOCl(400ppm) que mantém as membranas hidratadas e previne a formação de biofilme na membrana podendo ainda limpá-las de algum *fouling* não removido pela limpeza química.

4.2.3. Análise dos foulants

O *fouling* das membranas pode ter diversas origens tais como inorgânica ou *fouling* mineral, *fouling* orgânico, *fouling* biológico e partículas, dependendo da natureza dos componentes envolvidos, (Flemming, 1995, citado em Te Poele, 2005). Uma vez que em águas residuais a componente orgânica é habitualmente dominante é considerado o *fouling* orgânico como a principal factor de *fouling* no tratamento de efluente de ETAR por UF.

Te Poele (2005) afirma que são os compostos orgânicos que se formam em tratamentos biológicos os principais percursos de *fouling* orgânico em UF de efluente de ETAR.

As substâncias que se formam em tratamentos biológicos são principalmente substâncias poliméricas extra celulares (SPE) produzidas e excretadas pelos microrganismos na criação de estruturas às quais se possam fixar. São estas estruturas que formam os flocos das lamas activadas. No entanto nem todas as estruturas produzidas se associam a flocos biológicos podendo nunca ganhar densidade suficiente para sedimentar no decantador secundário. Deste modo estas substâncias podem permanecer na água residual da ETAR (Te Poele, 2005).

As substâncias SPE podem ser substâncias húmicas, ácidos nucleicos, lípidos, polissacarídeos (até 60%) e proteínas (de 40% a 95%). Estes componentes do EPS podem ser medidos genericamente segundo Metcalf & Eddy (2003) através de análise da CQO, CBO e COT/COD. No entanto graças à oxidação de substâncias inorgânicas a CQO pode dar valores em excesso do teor de EPS enquanto que ou contrário, a CBO pode dar valores em defeito dos EPS uma vez que apenas detecta substâncias biodegradáveis. Como tal o mais correcto será recorrer à medição do COT ou COD de modo a ter uma noção mais realista do teor de EPS (Te Poele, 2005).

Os métodos de medição da componente orgânica de uma amostra COT e COD são pouco específicos englobado nos seus valores todos os EPS. Como tal, para poder diferenciar os diferentes tipos de *foulant* e a sua importância no *fouling* das membranas de UF, é necessário proceder a outras análises mais específicas tais como a análise da cor, substâncias húmicas, polissacarídeos e proteínas (Te Poele, 2005). Assim sendo neste trabalho para avaliar as quantidades de *foulants* nas amostra serão feitas as medições do COD, proteínas, polissacarídeos, cor e substâncias húmicas

À exceção da medição do COT, todas as análises químicas realizadas utilizaram o espectrofotómetro Thermo Genesys 6.

Como já foi referido na secção 4.2.1, as amostras para medição química são filtradas através de um filtro com porosidade de 0.45µm de acetato de celulose. A remoção de partículas superiores a 0.45µm faz com que deixe de haver interferência por parte destas na medição da amostra por espectrofotometria, uma vez que no atravessamento da amostra pelo espectro luminoso, não vai haver o seu bloqueio pela presença das partículas em suspensão.

4.2.3.1 COD

O teste utilizado para a medição do COD serve originalmente para medir o COT. No entanto após a amostra ser filtrada por um filtro de acetato de celulose de 0.45µm é possível que através da medição do COT da amostra livre de partículas superiores a 0.45µm se obtenha na realidade o valor de COD ou aproximado.

O Teste utilizado foi o TOC Cell Test da Spectroquant® com o número de categoria 1.14878.0001 e alcance de medição entre teores de COT/COD de 5.0mg/L a 80.0mg/L. O valor final de teor de COT/COD é dado em mg/L. O procedimento experimental detalhado é exposto no Anexo B.

4.2.3.2 Proteínas

Para analisar a concentração de proteínas nas amostras é utilizado um método modificado de Rosenberger (2003), que por sua vez foi baseado no método de Lowry *et al.* (1951).

A cuvete de um centímetro usada no método de Rosenberger (2003) é alterada para uma de quatro centímetros, sendo necessário no procedimento, utilizar o dobro dos reagentes. Tal vai aumentar a fiabilidade da análise passando o desvio padrão a ser inferior a 3% (Te Poele, 2005).

O procedimento experimental é descrito em detalhe no Anexo B.

4.2.3.3 Polissacarídeos

Para a medição dos polissacarídeos é utilizado um método modificado de Rosenberger (2003) que por sua vez é baseado no método de Dubois *et al.* (1956). Este método modificado foi melhorado de forma a permitir concentrações de polissacarídeos mais baixas. A cuvete utilizada passou de um centímetro para dois centímetros permitindo-se chegar a absorções superiores a 0.2. Para além da cuvete foi necessário mudar o volume de amostra para o dobro conservando-se os volumes dos reagentes. Através destas modificações o desvio padrão passa a ser inferior a 7.5% (habitualmente 5%) (Te Poele, 2005).

4.2.3.4 Cor

Para a determinação da cor é utilizado o método standard normalizado neerlandês NEN 1056 11.2. A amostra é medida com uma amplitude de onda de 455nm numa cuvete de quatro centímetros. O teor em cor da amostra é dado em mg Pt/L sendo o desvio padrão do método de 0.25% (Geilvoet, 2007).

4.2.3.5 Substâncias húmicas

As substâncias húmicas tem uma absorvância característica do espectro ultravioleta no comprimento de onda de 254nm. Este comprimento de onda é utilizado para medir estas substâncias sendo o valor dado em cm^{-1} . O desvio padrão da medição é inferior a 1% (Te Poele, 2005).

5. Resultados e Discussão

Todas as medições realizadas para a obtenção dos dados expostos nesta tese tiveram lugar no laboratório de engenharia sanitária da universidade de Delft (TUDelft).

Nos resultados apresentados tem-se como pressuposto que os filtros tanto têm a capacidade de inserir como retirar componentes do efluente que são representados pelos parâmetros analisados. Quando a remoção é superior à introdução o balanço geral é positivo havendo uma melhoria da qualidade do efluente para ultrafiltração. Nestes casos diz-se que a variação é positiva tendo o efluente do filtro uma melhor qualidade para ultrafiltração.

5.1. Avaliação do efeito dos filtros BCAG e BMC na filterabilidade do efluente da ETAR

5.1.1. BCAG

Quadro 5.1 – Valores de SUR para o filtro BCAG com amostras divididas entre meios de enchimento antigo e novo

	TAB ($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)	BCAG ($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)	Variação	
Enchimento antigo	3 Mar	16.7	5.9	65%
	6 Mar	17.1	5.9	65%
	10 Mar	12.1	3.5	71%
	14 Mar	14.8	5.4	64%
	17 Mar	13.0	2.2	83%
	1 Abr	12.6	2.5	80%
	8 Abr	14.1	2.8	80%
	10 Abr	15.6	3.8	76%
	14 Abr	11.6	11.0	5%
	16 Abr	11.1	13.5	-22%
	21 Abr	11.3	2.9	74%
Média			73%	
Desv. pad.			7%	
Enchimento novo	14 Mai	12.5	10.0	20%
	22 Mai	14.4	4.3	70%
	26 Mai	10.8	4.0	63%
	29 Mai	10.5	3.4	68%
	2 Jun	7.0	2.1	70%
	4 Jun	6.6	3.3	50%
	9 Jun	4.9	3.1	37%
	12 Jun	6.3	3.2	49%
	16 Jun	7.1	3.5	51%
	18 Jun	7.3	3.2	56%
	24 Jun	6.0	2.9	52%
1 Jul	5.8	3.3	43%	
Média			55%	
Desv. pad.			11%	

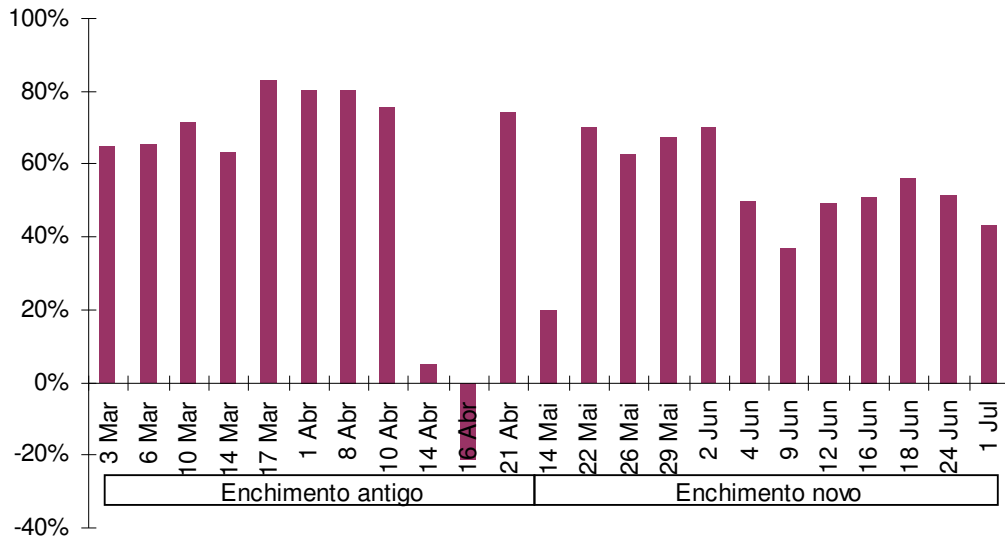


Figura 5.1 – Gráfico da variação de SUR no filtro BCAG

Excepto nos dias 14, 16 de Abril e 14 de Maio, todas as medições revelaram variação positiva de SUR pelo filtro BGAC superiores a 20%. Os valores de 14 e 16 de Abril podem-se dever à proliferação no filtro de fungos que podem ter levado a algumas manobras extraordinárias de limpeza nessas datas antes de o filtro ser parado. O baixo valor de 14 de Maio pode ser explicado pela baixa eficiência do filtro BCAG no arranque após mudança do meio de enchimento. Nenhum dos valores destas datas foram utilizados para cálculos de média e desvio padrão.

A variação média para o enchimento antigo foi de 73% com um desvio padrão de 7%. Para o novo meio de enchimento a média de variação de 55% foi mais baixa com um desvio padrão mais alto.

Os valores de SUR para o filtro BCAG estão abaixo de $10 \cdot 10^{12} m^{-2}$ excepto para o dia de 16 de Abril, o que, de acordo com Roorda (2004), significa uma boa filterabilidade.

Janssen (2007) já só considera valores de SUR abaixo de $5 \cdot 10^{12} m^{-2}$ como representativos de uma boa filterabilidade, como tal, 17 de 23 amostras do filtro BCAG revelam uma boa filterabilidade, o que representa mais de metade das amostras.

De um modo geral os valores de variação de SUR decrescem com o tempo de forma semelhante aos valores de SUR das amostras de TAB. Isto confirma que para valores de SUR inferiores mais difícil é haver a redução dos componentes da água representados por este parâmetro no filtro resultando em taxas de variação positiva de SUR mais baixas.

O meio de enchimento antigo deu melhores resultados que o meio de enchimento novo.

5.1.2. BMC

Quadro 5.2 – Valores de SUR para o filtro BMC com amostras divididas entre meios de enchimento antigo e novo

		TAB	BMC	Remoção
		($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)	($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)	
Enchimento antigo	03 Mar	16.7	5.6	67%
	06 Mar	17.1	9.5	44%
	10 Mar	12.1	2.7	78%
	14 Mar	14.8	5.8	61%
	17 Mar	13.0	1.4	89%
Média				68%
Desv. pad.				17%
Enchimento novo	21 Abr	11.3	7.4	35%
	23 Abr	13.74	7.87	43%
	28 Abr	10.5	9.9	6%
	08 Mai	12.6	9.0	29%
	14 Mai	12.5	9.7	22%
	22 Mai	14.4	7.4	49%
	26 Mai	10.8	9.7	10%
	29 Mai	10.5	7.3	30%
	02 Jun	7.0	4.5	36%
	09 Jun	4.9	5.2	-6%
	12 Jun	6.3	6.6	-5%
	16 Jun	7.1	8.7	-23%
	18 Jun	7.3	8.0	-10%
24 Jun	6.0	5.2	13%	
01 Jul	5.8	6.0	-3%	
Média				15%
Desv. pad.				22%

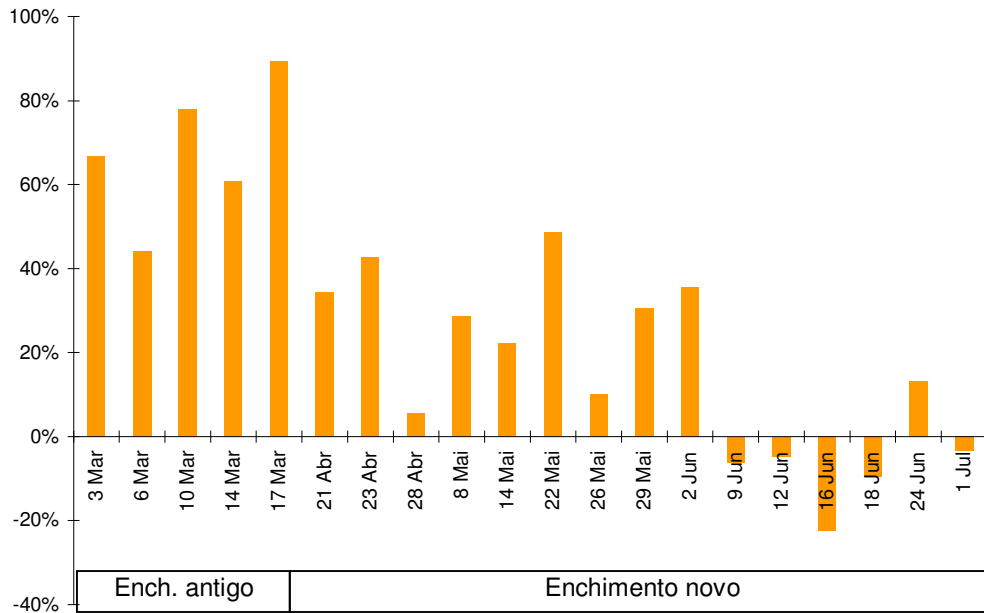


Figura 5.2 – Gráfico da variação de SUR para o filtro BMC

De todas as 20 análises cinco revelaram acréscimo de SUR no filtro. Todas as medições deram valores de SUR abaixo de $10 \cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$ o que, de acordo com Roorda (2004) significa uma boa filterabilidade. No entanto para o limite mais restrito de Janssen (2007) apenas três de 20 amostras revelaram uma boa filterabilidade.

A média de variação de SUR é de 68% para o enchimento antigo e com rendimento inferior o enchimento novo revelou uma média de variação de SUR de 15%. Isto revela um grande decréscimo de eficiência de redução do SUR do enchimento antigo para o enchimento novo.

Os valores do SUR entre a adição de coagulante e o filtro BMC também foram medidos revelando o efeito que o coagulante teve sobre o parâmetro SUR na eficiência de redução de SUR no filtro BMC.

Quadro 5.3 – Contribuição de Co/C na remoção de SUR para o filtro BMC

	TAB ($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)	Coag/C ($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)	BMC ($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)	Variação no	
				Co/C	BMC
Abr 28	10.5	6.6	9.9	37%	6%
Mai 8	12.6	6.7	9	47%	29%
Mai 14	12.5	6.5	9.7	48%	22%
Mai 22	14.4	8.3	7.4	42%	49%
Mai 26	10.8	6	9.7	44%	10%
Mai 29	10.5	6.5	7.3	38%	30%
Jun 2	7	4.8	4.5	31%	36%
Jun 9	4.9	3.3	5.2	33%	-6%
Jun 12	6.3	4.7	6.6	25%	-5%
Jun 16	7.1	4.4	8.7	38%	-23%
Jun 18	7.3	3.9	8	47%	-10%
Jun 24	6	4.2	5.2	30%	13%
Jul 1	5.8	3.8	6	34%	-3%
			Média	38%	11%
			Desv. pad.	7%	21%

Em todas as amostras a adição de coagulante promoveu a variação positiva de SUR no efluente da ETAR com valores entre 30% a 50 % tendo uma variação média de SUR de 38% e um desvio padrão de 7%.

Comparando os valores de SUR do filtro BMC aos do Co/C, o filtro BMC deu cinco eficiências negativas em 13 amostras tendo uma média de variação de SUR inferior de 11% e um desvio padrão de 21%, quase duas vezes superior à média .

5.1.3. Discussão

O filtro BMC revela uma redução da eficiência de redução dos parâmetros representados pelo parâmetro SUR com o tempo, provavelmente pelo mesmo motivo já enunciado para o filtro BCAG.

O filtro BCAG apresenta melhores eficiências de redução em ambas as situações de enchimento antigo e enchimento novo em comparação respectivamente com os enchementos do filtro BMC.

Em ambos os casos a mudança do enchimento do filtro levou a uma grande diminuição da eficiência de redução de SUR, tendo sido esta redução mais acentuada para o filtro BMC.

No dia 4 de Junho o filtro BMC recebeu mais antracite. Isto pode explicar a razão pela qual o filtro BMC começou a ter um efeito negativo na redução dos percursos de SUR no efluente da ETAR.

Na investigação de Geilvoet (2007), foi utilizado o mesmo BMC desta investigação. No entanto na investigação de Geilvoet (2007) só três amostras em 13 revelaram um efeito positivo do BMC na melhoria da filterabilidade. Esta investigação dá uma perspectiva diferente em que o efeito do filtro BMC é positivo na redução dos percursos de SUR em mais de metade das amostras. Talvez a explicação para tal se deva aos diferentes períodos de amostragem.

A amostragem de Geilvoet (2007) deu-se no período do ao posterior ao término da amostragem feita para esta investigação, ou seja nos meses de Julho e Agosto de 2007. Levando em conta o claro decréscimo da redução de percursos de SUR pelo filtro BMC com o tempo, é possível por extrapolação imaginar que se poderia obter dados semelhantes aos de Geilvoet (2007).

A razão provável para os baixos valores de redução de percursos de SUR pelo filtro BMC na investigação de Geilvoet (2007) não se pode dever a valores baixos de SUR no TAB uma vez que, até com valores de SUR de $13 \cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$ e $15 \cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$, os percursos de SUR na água ainda aumentaram ao atravessar o filtro BMC.

A adição de coagulante revelou ter um papel determinante na boa eficiência de redução de percursos de SUR pelo filtro BMC, no entanto desconhecendo as condições de doseamento de coagulante na investigação de Geilvoet (2007) é impossível conhecer se a adição de coagulante foi responsável pela má eficiência de redução de percursos de SUR na sua pesquisa.

Quadro 5.4 – Valores de SUR para as amostras do TAB, BCAG e BMC

	TAB ($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)	BCAG ($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)	BMC ($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)
3 Mar	16.7	5.9	5.6
6 Mar	17.1	5.9	9.5
10 Mar	12.1	3.5	2.7
14 Mar	14.8	5.4	5.8
17 Mar	13	2.2	1.4
21 Abr	11.3	2.9	7.4
14 Mai	12.5	10	9.7
22 Mai	14.4	4.3	7.4
26 Mai	10.8	4	9.7
29 Mai	10.5	3.4	7.3
2 Jun	7	2.1	4.5
9 Jun	4.9	3.1	5.2
12 Jun	6.3	3.2	6.6
16 Jun	7.1	3.5	8.7
18 Jun	7.3	3.2	8
24 Jun	6	2.9	5.2
1 Jul	5.8	3.3	6

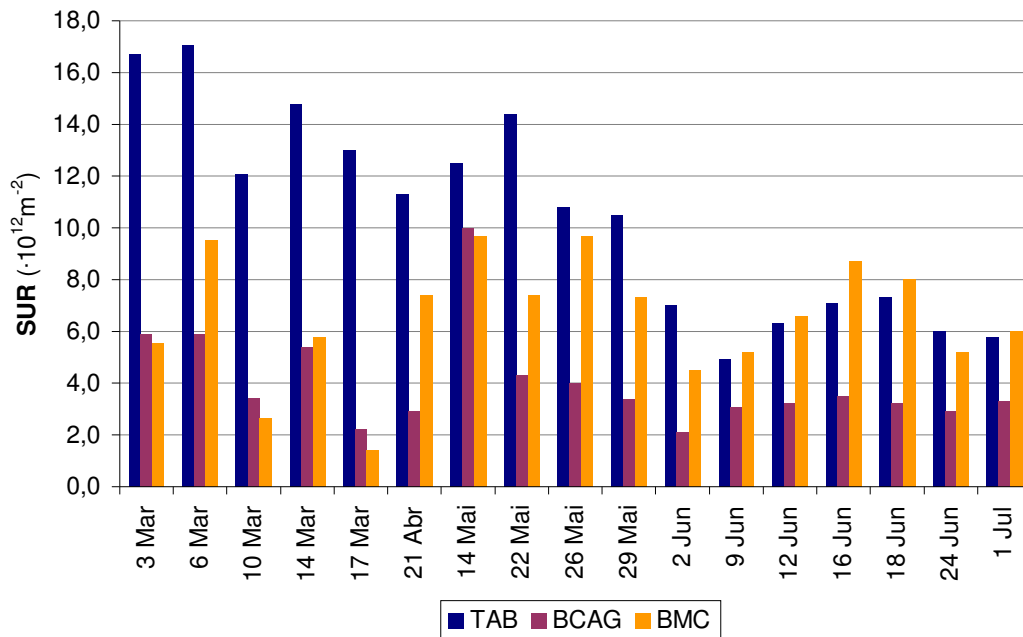


Figura 5.3 – Gráfico dos valores de SUR ao longo do tempo par as amostra do TAB, BCAG e BMC

Excepto para quatro medições, o filtro BCAG dá sempre melhores eficiências de redução que o filtro BMC, tal é reforçado por médias de variação de SUR de 55% a 73% para os respectivos antigo e novo enchimentos do filtro BCAG, que são superiores aos 38 % do filtro BMC.

As medias de eficiência de variação de SUR do filtro BCAG são mais representativas que a do filtro BMC tendo este último desvio padrão superior ao do filtro BMC.

O valor de SUR do filtro BCAG do dia 14 de Março é superior ao valor do filtro BMC por razões já explicadas.

Quadro 5.5 – Valores de SUR e temperatura para as amostrado TAB

	TAB ($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)	Temp ($^{\circ}\text{C}$)
3 Mar	16.7	12.2
6 Mar	17.1	12.5
10 Mar	12.1	11.7
14 Mar	14.8	12.6
17 Mar	13	11.5
1 Abr	12.6	12.1
8 Abr	14.1	13.1
10 Abr	15.6	13
14 Abr	11.6	13.5
16 Abr	11.1	13.5
21 Abr	11.3	14.5
23 Abr	13.7	15.6
28 Abr	10.5	15.8
6 Mai	10.4	16.8
8 Mai	12.6	17.4
14 Mai	12.5	19.4
22 Mai	14.4	17.4
26 Mai	10.8	16.7
29 Mai	10.5	18.1
2 Jun	7	17.9
4 Jun	6.6	18.6
9 Jun	4.9	20.1
12 Jun	6.3	18.9
16 Jun	7.1	18.7
18 Jun	7.3	19.5
24 Jun	6	19
1 Jul	5.8	20.3

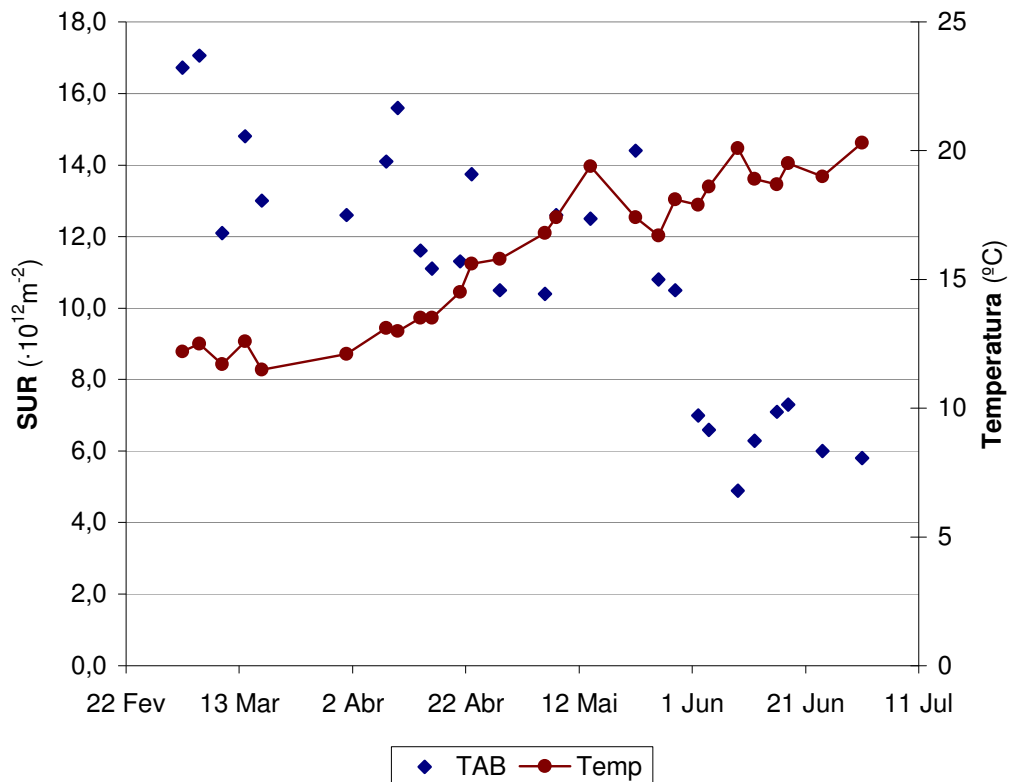


Figura 5.4 – Gráfico dos valores de SUR e temperatura das amostras do TAB ao longo do tempo.

É interessante verificar com este gráfico que os valores de SUR diminuem com o tempo enquanto a temperatura da água sobe. Este comportamento revela a possibilidade da existência de uma relação entre a temperatura da água residual e a filterabilidade da mesma.

No entanto pode haver outros factores que levem à redução do SUR com o tempo tal como a variação sazonal das actividades produtoras de águas residuais alterando a intensidade e qualidade de produção tal como as características da água residual e a sua concentração. A precipitação pode ser outro dos factores que influencie a diluição da água residual e como tal influencie o teor dos percursos de SUR na água.

5.2. Efeito dos filtro BMC e BCAG na filterabilidade por fracção

5.2.1. BCAG

Quadro 5.6 – Valores de SUR por fracção para as amostras do filtro BCAG

	SUR total		>0.45µm			0.2µm-0.45µm			0.1µm-0.2µm			0.1µm		
	($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)		($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)		Var.	($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)		($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)		($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)		($\cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$)		Var.
	TAB		TAB	GAC		TAB	GAC	TAB	GAC	TAB	GAC	TAB	GAC	
17 Mar	13		4.9	0.9	31%	1.3	0	10%	5.8	0.7	39%	1	0.6	3%
1 Abr	12.6		3.8	0.7	25%	0	0	-	8.5	1.3	55%	1.3	0.5	6%
18 Jun	7.3		2.9	1.2	23%	0.5	0	4%	2.6	1.2	11%	1.3	0.8	4%
24 Jun	6		1.6	0.5	18%	0.5	0	4%	2.6	1.6	8%	1.3	0.8	4%
1 Jul	5.8		1.2	0.8	7%	0.6	0	5%	2.9	0.9	15%	1.1	1.6	-4%
Média					21%			6%			26%			3%
Desv. Pad.					9%			3%			21%			4%

Os valores de variação são obtidos subtraindo o valor de SUR do filtro BCAG ao valor do TAB do respectivo dia e fracção, dividindo o resultado pelo valor total de SUR da amostra do TAB do respectivo dia. O valor final é multiplicado por cem para se obter o valor em percentagem. O valor de variação obtido será parte do valor total de variação de SUR feita pelo filtro relativamente aos valores de SUR da amostras do TAB. Esta forma de calculo permite uma perspectiva mais realista do impacto efectivo do filtro na remoção de SUR para uma dada fracção. Nos quadros seguintes acerca das experiências de fraccionamento, foi aplicada a mesma forma de calculo da eficiência de variação de SUR.

Excepto numa das medições todos os valores de SUR revelam um efeito positivo na redução de percursos de SUR nas fracções das amostras do filtro BCAG relativamente ás amostras do TAB, estando as variações de SUR na fracção >0.45 µm entre 18% a31%, excepto para uma amostra, e a fracção 0.1µm -0.2µm com, embora com espectro mais alargado, de 8% a 55%.

Ambas as fracções >0.45µm e 0.1µm-0.2µm revelam as melhores eficiências de redução, tendo respectivamente médias de variação de SUR de 21% e 26%. Ainda que possuindo a maior média se redução de SUR, a fracção 0.1µm-0.2µm, é também a fracção com o desvio padrão mais alto de todas as fracções sendo a menos representativa.

Na fracção 0.2µm-0.45µm, a redução de percursos de SUR é total em todas as amostras excepto na de 1 de Abril que devido à ausência de valor de SUR da amostra do TAB. Ainda havendo uma completa redução de SUR nesta fracção, a percentagem de redução é relativamente baixa sendo a média de variações de SUR da fracção apenas 6% do valor total de percursos de SUR a reduzir.

Na fracção 0.1µm a média total de variação de SUR é 3% havendo uma variação negativa de SUR.

5.2.2. **BMC**

Quadro 5.7 – Valores de SUR por fracção para as amostras do filtro BMC

	SUR total	>0.45µm			0.2µm-0.45µm			0.1µm-0.2µm			0.1µm		
	(·10 ¹² m ⁻²)	(·10 ¹² m ⁻²)		Var.	(·10 ¹² m ⁻²)		Var.	(·10 ¹² m ⁻²)		Var.	(·10 ¹² m ⁻²)		Var.
	TAB	TAB	GAC		TAB	GAC		TAB	GAC		TAB	GAC	
17 Mar	13.0	4.9	0.1	37%	1.3	0.3	8%	5.8	0.7	39%	1	0.3	5%
18 Jun	7.3	2.9	2	12%	0.5	0.6	-1%	2.6	3.1	-7%	1.3	2.3	-14%
24 Jun	6.0	1.6	0.8	13%	0.5	0	8%	2.6	2.9	-5%	1.3	1.6	-5%
1 Jul	5.8	1.2	1.1	2%	0.6	0.3	5%	2.9	2.7	3%	1.1	1.9	-14%
Média				16%			5%			8%			-7%
Desv. pad.				15%			4%			21%			9%

A fracção >0.45 µm tem uma média se variação de SUR de 16% sendo a melhor eficiência de todas as fracções, que por sua vez têm médias sempre abaixo de 8%

Para além de uma baixa média de redução de SUR, a fracção 0.1µm-0.2µm tem um desvio padrão quase três vezes superior à média. Isto sucede-se devido a uma alta variação positiva de SUR na amostra de 17 de Março e duas negativas noutras datas.

A fracção 0.1µm é a que teve os piores resultados com as mais baixas variações positivas de SUR e com três valores negativos em quatro.

5.2.3. Discussão

No filtro BCAG ambas as fracções >0.45 µm e 0.1µm-0.2µm têm as médias de variação de SUR que mais contribuem para a redução total de SUR pelo filtro BCAG. Como tal é nestas fracções que o filtro BCAG pode trazer maior benefício para a melhoria da UF. Entre estas duas fracções a >0.45µm é a que tem uma média de variação de SUR mais representativa.

A fracção 0.2µm-0.45µm teve excelentes resultados com uma completa redução de SUR pelo filtro BMC em todas as amostras. Ainda assim, a contribuição da redução desta fracção para a eficiência total de remoção pelo filtro BCAG é muito baixa. Tal acontece devido ao efluente da ETAR de Horstermeer ser muito pobre nesta fracção. Nas experiências de Geilvoet (2007), a ETAR de Horstermeer também revelou esta realidade. Tal não permite retirar conclusões acerca do potencial de redução de SUR pelos filtros nesta fracção.

Os valores obtidos por Geilvoet (2007) para o filtro BMC foram diferentes dos obtidos para esta investigação. Na pesquisa de Geilvoet (2007) a maior parte do SUR total das amostras do filtro BMC, encontra-se sob a forma de partículas nas fracções >0.45µm e 0.1µm-0.2µm e com uma presença não tão significativa, na fracção <0.1µm. Nesta pesquisa o SUR tem maior presença apenas na fracção >0.45µm.

Considerando apenas os resultados desta pesquisa para a única amostra do filtro com enchimento antigo, a de 17 de Março, é possível retirar a mesma conclusão que Geilvoet (2007) retirou acerca da(s) fracções(ão) que mais contribuem para o SUR total.

Talvez o filtro com o novo enchimento não tenha tido tempo para desenvolver uma biomassa de boa qualidade capaz de remover as partículas inferiores a 0.45µm .

No filtro BMC é interessante observar que quanto mais pequenas são as partículas de um espectro mais provável é ter reduções de percursos de SUR mais baixas e médias de variação menos representativas com desvios padrão mais altos.

Quadro 5.8 – Resumo das médias de variação de SUR e respectivos desvios padrão de cada filtro por fracção

		>0.45µm	0.2µm-0.45µm	0.1µm-0.2µm	0.1µm
BCAG	Média	21%	6%	26%	3%
	Desv. pad.	9%	3%	21%	4%
BMC	Média	16%	5%	8%	-7%
	Desv. pad.	15%	4%	21%	9%

Em todas as fracções o filtro BCAG tem médias de variação de SUR superiores e mais representativas com desvios padrão iguais ou inferiores que os do filtro BMC.

Geilvoet (2007) concluiu com a sua investigação que a maior parte do *fouling* está associado a partículas na fracção 0.1µm-0.2µm. Nesta investigação, é nesta fracção que o filtro BCAG tem melhor desempenho com uma média de variação de SUR de 26%.

5.3. Fracção com maior contribuição para a má filterabilidade

Quadro 5.9 – Valores da contribuição de cada fracção para os valores de SUR das amostras do TAB

	>0.45µm	0.2µm-0.45µm	0.1µm-0.2µm	0.1µm
17 Mar	38%	10%	45%	8%
1 Abr	28%	0%	63%	10%
12 Jun	43%	0%	37%	21%
18 Jun	40%	7%	36%	18%
24 Jun	27%	8%	43%	22%
1 Jul	21%	10%	50%	19%
Média	33%	6%	45%	16%

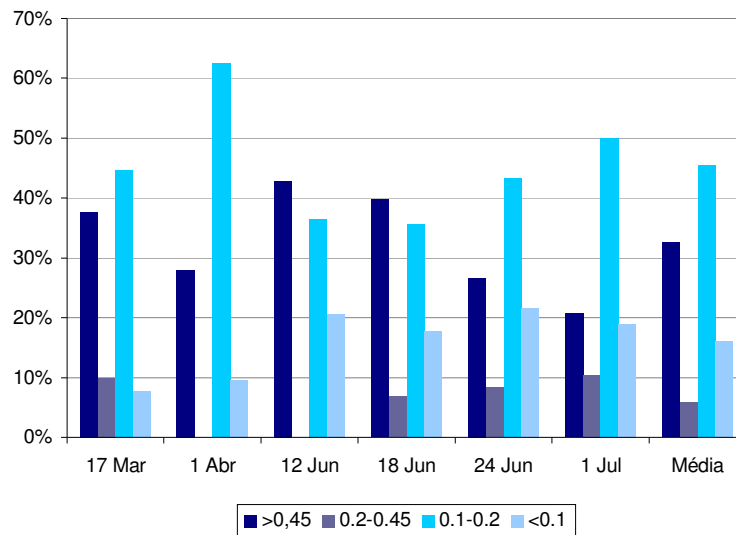


Figura 5.5 – Gráfico dos valores da contribuição de cada fracção para o SUR das amostras do TAB

Das seis amostras do TAB quatro têm como fracção dominante em SUR a $0.1\mu\text{m}-0.2\mu\text{m}$. Nas outras duas amostras a fracção $>0.45\mu\text{m}$ é a dominante. Este padrão reflecte-se na média final onde a fracção $0.1\mu\text{m}-0.2\mu\text{m}$ representa 45% enquanto que a fracção $>0.45\mu\text{m}$ representa 33% do valor total de SUR. A fracção $<0.1\mu\text{m}$ é responsável por 10% a 20% dos valores de SUR total com uma média de 16%. A fracção $0.2\mu\text{m}-0.45\mu\text{m}$ é a fracção com contribuição mais baixa para os valores de SUR tendo presença apenas em quatro das amostras e tendo uma média de apenas 6% do SUR.

5.3.1. Discussão

Os resultados obtidos confirmam o padrão dado pelos resultados da pesquisa de Geilvoet (2007) para a ETAR de Horstermeer. As fracções $>0.45\mu\text{m}$ e $0.1\mu\text{m}-0.2\mu\text{m}$ são as que mais contribuem para o valor total de SUR das amostras do TAB.

Uma vez que esta pesquisa incidiu apenas na ETAR de Horstermeer, a representatividade dos resultados obtidos e das possíveis elações a retirar são limitadas, no entanto é possível confirmar que são as partículas contidas na fracção $0.1\mu\text{m}-0.2\mu\text{m}$ as que mais contribuem para uma má filterabilidade, confirmando, como tal as conclusões de Geilvoet (2007) e Roorda (2004).

5.4. Efeito dos filtros BMC e BCAG na qualidade e quantidade dos *foulants*

5.4.1. COD

5.4.1.1 BCAG

Quadro 5.10 – Valores de COD das amostras do filtro BCAG

	TAB	BCAG	Variação
	(mg/L)	(mg/L)	
3 Mar	31.1	37.8	-22%
6 Mar	35.7	35.2	1%
10 Mar	23.2	32.2	-39%
14 Mar	26.6	25.0	6%
17 Mar	18.2	14.4	21%
1 Abr	31.9	14.6	54%
8 Abr	42.9	34.3	20%
10 Abr	37.7	32.5	14%
14 Abr	37.5	42.4	-13%
16 Abr	39.3	44.2	-13%
21 Abr	39.0	34.6	11%
14 Mai	33.9	31.5	7%
16 Mai	37.1	33.4	10%
22 Mai	17.5	28.6	-63%
26 Mai	16.4	25.5	-56%
29 Mai	16.4	21.8	-33%
2 Jun	9.5	7.4	22%
4 Jun	14.2	29.4	-107%
9 Jun	33.6	38.1	-13%
12 Jun	27.5	39.7	-44%
16 Jun	19.5	34.3	-76%
18 Jun	37.4	44.9	-20%
24 Jun	34.3	40.3	-17%
1 Jul	37.25	42.75	-15%
		Média	-15%
		Desv. pad.	36%

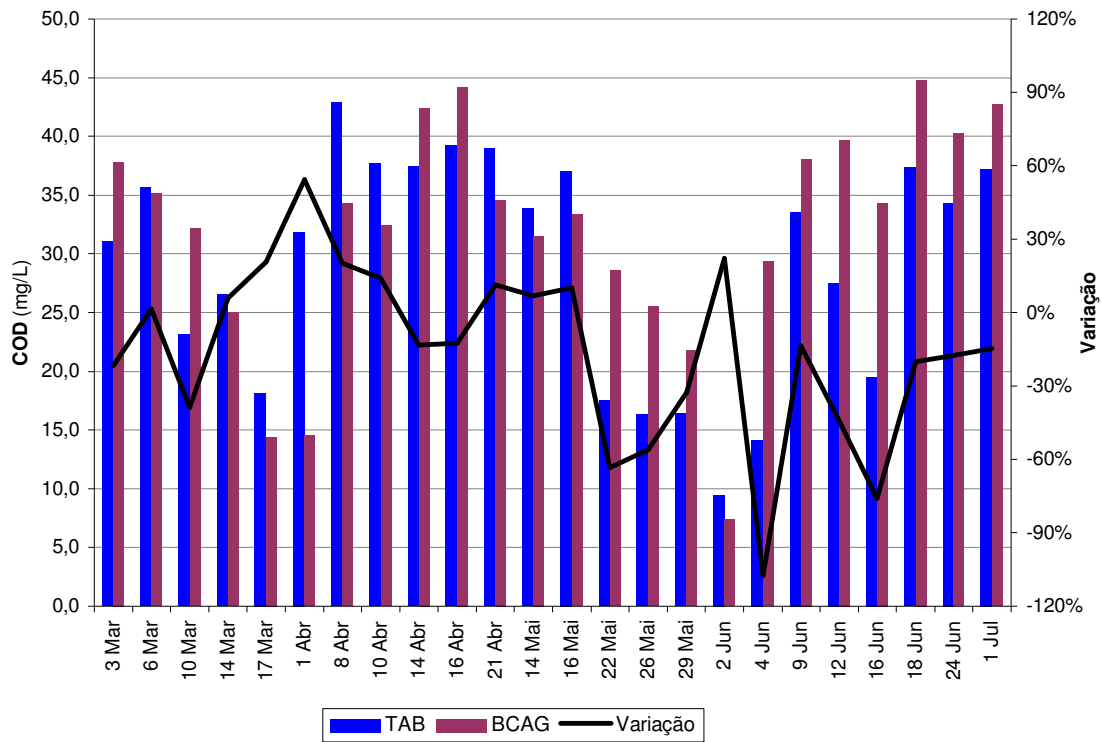


Figura 5.6 – Gráfico do efeito do filtro BCAG no parâmetro COD

É muito difícil ver algum padrão no gráfico da Figura 5.6 uma vez que o COD tanto aumenta como diminui na água sob o efeito do filtro BCAG, variando numa gama que vai dos -107% aos 54%. No entanto tal seria expectável uma vez que não é suposto o COD decrescer neste tratamento pois dá-se a adição de uma fonte de carbono a montante do filtro com dosagens que variam com o tempo consoante os valores de nitrato do efluente da ETAR

5.4.1.2 BMC

Quadro 5.11 – Valores de COD para as amostras do filtro BMC

	TAB	BMC	Varição
	(mg/L)	(mg/L)	
3 Mar	31.1	35.5	-14%
6 Mar	35.7	40.7	-14%
10 Mar	23.2	23.1	0%
14 Mar	26.6	32.0	-20%
17 Mar	18.2	17.4	4%
21 Abr	39.0	40.2	-3%
23 Abr	38.0	40.4	-6%
28 Abr	35.2	35.8	-2%
6 Mai	31.6	39.2	-24%
8 Mai	34.9	35.3	-1%
14 Mai	33.9	37.3	-10%
16 Mai	37.1	39.0	-5%
22 Mai	17.5	44.3	-153%
26 Mai	16.4	29.6	-81%
29 Mai	16.4	26.8	-63%
2 Jun	9.5	11.25	-18%
9 Jun	33.6	34.8	-4%
12 Jun	27.5	37.2	-35%
16 Jun	19.5	28.9	-48%
18 Jun	37.4	30.4	19%
24 Jun	34.3	35.9	-5%
1 Jul	37.25	35.7	4%
		Média	-16%
		Desv. pad.	24%

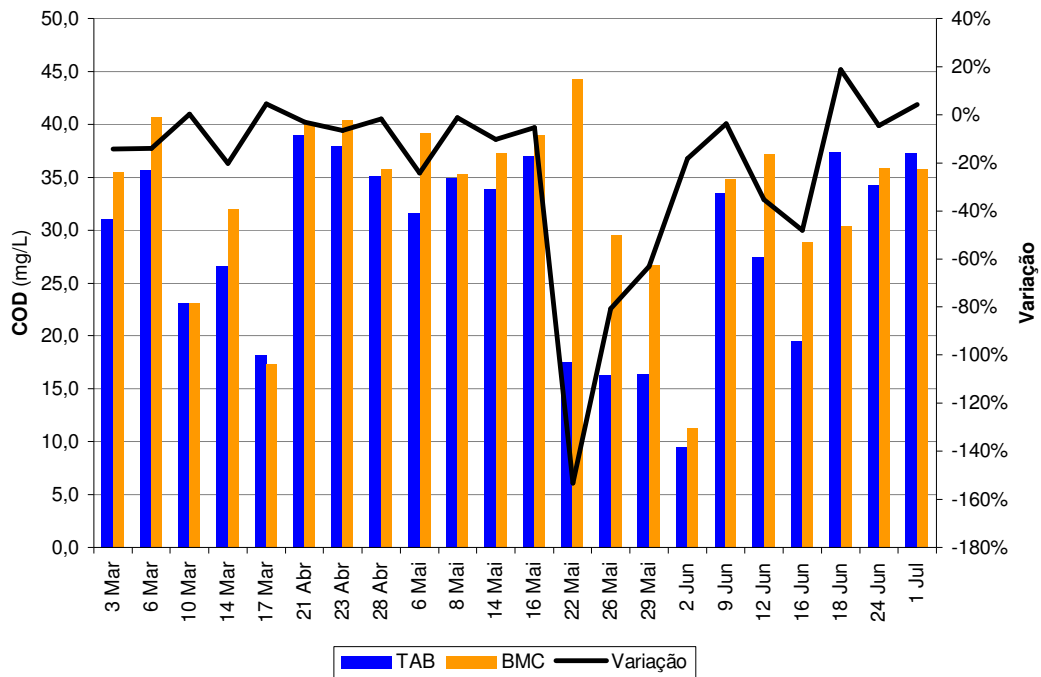


Figura 5.7 – Gráfico do efeito do filtro BMC nos teores de COD

Neste filtro já existe um padrão mais claro. De uma forma geral existe mais COD na água em comparação com as amostras do TAB, ou seja, em 22 amostras, apenas quatro revelaram um decréscimo da concentração de COD no filtro, o que representa apenas 18% das amostras.

A média de variação de COD pelo filtro BMC é -16% com um desvio padrão de 24%, muito acima da média. Tal como com o filtro BCAG, estes resultados eram os esperados.

Os valores do dia 22 de Maio não foram utilizados para cálculos, da média e desvio padrão. Estes valores estranhos podem ter sucedido devido à mudança nesse dia da fonte de carbono de ácido acético para metanol.

Quadro 5.12 – Efeito do Co/C na variação do COD no filtro BMC

	TAB (mg/L)	Co/C (mg/L)	Diferença (mg/L)	Varição
28 Abr	35.2	33.2	2.0	6%
6 Mai	31.6	29.2	2.4	7%
8 Mai	34.9	37.4	-2.6	-7%
14 Mai	33.9	29.5	4.4	13%
16 Mai	37.1	31.5	5.6	15%
22 Mai	17.5	16.0	1.6	9%
26 Mai	16.4	17.5	-1.2	-7%
29 Mai	16.4	16.2	0.2	1%
2 Jun	9.5	9.7	-0.2	-2%
9 Jun	33.6	31.5	2.1	6%
12 Jun	27.5	31.8	-4.3	-16%
16 Jun	19.5	26.4	-6.9	-35%
18 Jun	37.4	34.7	2.7	7%
		Média	0.4	0%
		Desv. pad.	3.5	14%

Uma vez que a adição de carbono pode mudar o COD da água é importante comparar os teores deste parâmetro na água antes e após a adição da fonte de carbono e do coagulante.

Como se pode verificar no Quadro 5.12 pode haver acréscimo ou decréscimo de COD com a adição de Co/C na água, tal empate revela-se na média final de 0% de efeito do Co/C nos teores de COD.

5.4.1.3 Discussão

Ambos os filtros tiveram variações médias finais de COD negativas, no entanto o filtro BCAG teve mais valores reveladores de decréscimo de COD do que o filtro BMC.

A média final do efeito da adição de Co/C nos teores de COD sugere ausência de impacto neste parâmetro, ainda assim, um desvio padrão de 14% revela uma grande variação de valores entre negativos e positivos.

Estes resultados são estranhos uma vez que seria de esperar que a adição de uma fonte de carbono levasse sempre ao acréscimo de COD na água, no entanto tal tendência não se verifica.

A pesquisa de Geilvoet (2007) relatou problemas com o método de análise da concentração de COD nas amostras uma vez que os valores entre duplos da mesma amostra flutuavam consideravelmente. Disparidades de valores entre duplos revelam uma falta de precisão que levam a desacreditar um teste. Como tal procedeu-se nesta investigação ao cálculo das diferenças de teor de COD entre os duplos realizados nesta investigação procedendo-se de seguida ao cálculo da média das diferenças e do respectivo desvio padrão. Obteve-se uma média de 1.5mg/L para um desvio padrão de 1.2mg/L, sugerindo uma aparente ausência de comprometimento da precisão do teste.

Pode ser concluído um efeito negativo por parte dos filtros nos teores de COD, especialmente para o filtro BMC. Tal poderia ser espectável caso a adição de coagulante e de fonte de carbono tivesse um efeito significativo, mas tal não se verifica, assim sendo os acréscimos verificados nos teores de COD dever-se-ão principalmente à acção dos filtros por si só.

5.4.2. Proteínas

5.4.2.1 BCAG

Quadro 5.13 – Concentração de proteínas para as amostras do filtro BCAG divididas entre meios de enchimento antigo e novo

		TAB (mg/L)	GAC (mg/L)	Variação
Enchimento antigo	6 Mar	8.8	7.7	13%
	10 Mar	6.8	4.2	38%
	14 Mar	8.9	7.2	20%
	17 Mar	5.5	2.0	64%
	1 Abr	9.3	6.7	28%
	8 Abr	11.5	8.3	28%
	10 Abr	9.3	6.7	28%
	14 Abr	11.9	11.6	3%
	16 Abr	11.1	11.1	0%
	21 Abr	11.4	10	12%
			Média	29%
			Desv. pad.	17%
Enchimento novo	14 Mai	10.8	5.8	46%
	16 Mai	13.2	7.4	44%
	22 Mai	12.6	7.1	44%
	26 Mai	9.8	5.9	40%
	29 Mai	10.2	6.0	41%
	2 Jun	6.5	3.4	48%
	4 Jun	8.8	5.5	37%
	9 Jun	9.3	6.9	25%
	12 Jun	12.3	9.1	26%
	16 Jun	10.1	7.2	29%
	18 Jun	9.6	7.1	25%
24 Jun	8.6	6.7	21%	
1 Jul	9.4	7.5	20%	
			Média	34%
			Desv. pad.	10%

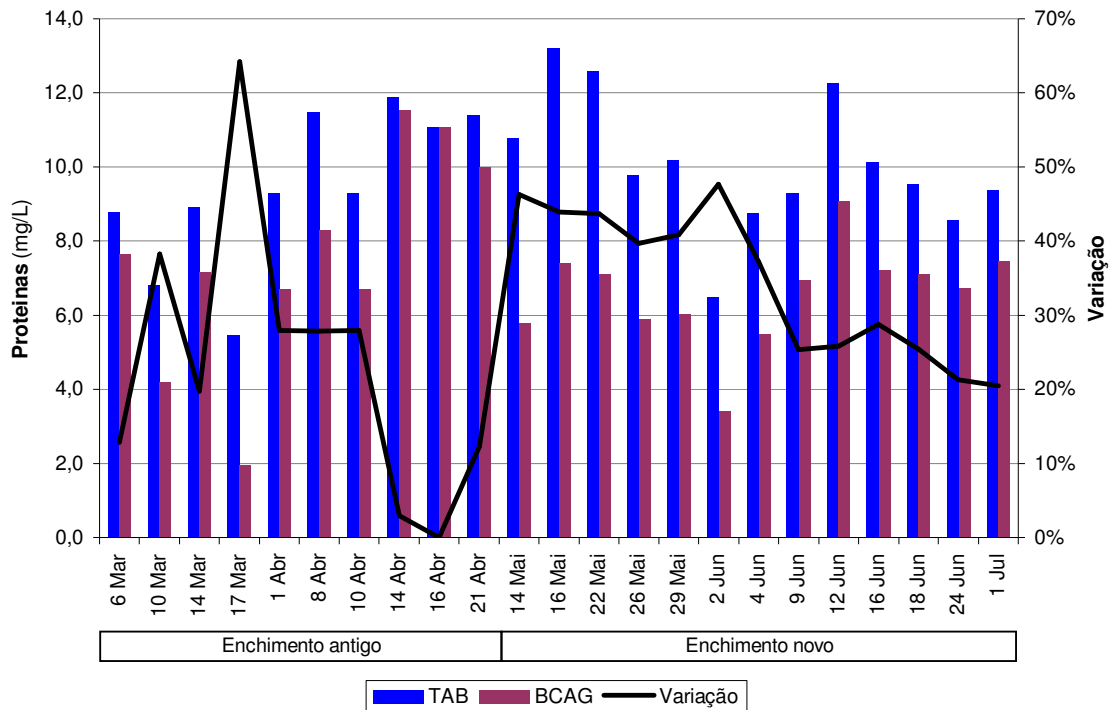


Figura 5.8 – Gráfico do efeito do filtro BCAG no parâmetro proteínas.

A o efeito do filtro BCAG no parâmetro proteínas muda consideravelmente ao longo do tempo resultando num desvio padrão entre 17% e 10%. A variação é mais alta na primeiras quatro amostras encontrando-se as concentrações de proteínas nas amostras do TAB a variar de igual modo.

A média de variação de proteínas de 34% do novo enchimento do filtro é mais alta do que os 29% do enchimento antigo, tendo ambos os enchimentos variação positiva em todas as amostras. Para as médias e desvio padrão os valores das mostras dos dias 14 e 16 de Abril não foram considerados uma vez que a baixa percentagem de variação se possa dever às razões já apresentadas na avaliação dos dados das medições do SUR para os mesmos dias.

Após o arranque do filtro, a variação de proteínas era positivamente alta mas foi decrescendo com o tempo devendo-se provavelmente às grandes mudanças de concentrações de proteínas no TAB, o que levou a alteração das eficiências de variação das proteínas no filtro.

5.4.2.2 BMC

Quadro 5.14– Concentração de proteínas nas amostras do filtro BMC divididas entre enchimentos antigo e novo

		TAB (mg/L)	BMC (mg/L)	Variação
Enchimento antigo	6 Mar	8.8	7.7	12%
	10 Mar	6.8	3.9	42%
	14 Mar	8.9	6.3	29%
	17 Mar	5.5	2.1	62%
			Média	36%
			Desv. pad.	21%
Enchimento novo	21 Abr	11.4	8.6	25%
	23 Abr	11.8	10.9	8%
	28 Abr	10.8	10.2	6%
	6 Mai	10.8	9.5	12%
	8 Mai	10.7	9.9	7%
	14 Mai	10.8	10.2	6%
	16 Mai	13.2	11.8	11%
	22 Mai	12.6	11.1	12%
	26 Mai	9.8	8.5	13%
	29 Mai	10.2	9.4	8%
	2 Jun	6.5	5.7	12%
	9 Jun	9.3	9.3	1%
	12 Jun	12.3	11.6	5%
	16 Jun	10.1	9.8	3%
18 Jun	9.6	9.4	2%	
24 Jun	8.6	8.5	0%	
1 Jul	9.4	9.2	2%	
			Média	8%
			Desv. pad.	6%

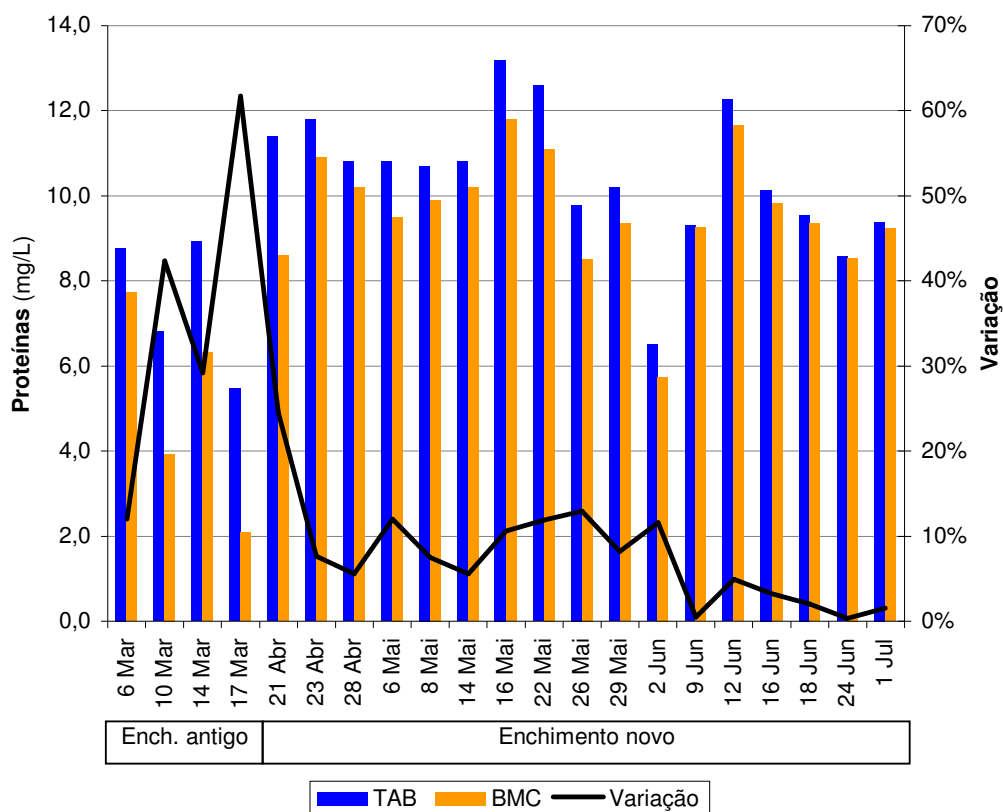


Figura 5.9 – Gráfico do efeito do filtro BMC no parâmetro proteínas

Nas primeiras quatro amostras o filtro teve grandes oscilações na variação de proteínas. Entre os dias 17 de Março e 21 de Abril houve uma mudança do enchimento do filtro o que deve ser considerado na amostragem no dia 21 de Abril com uma variação de proteínas de 25%. A partir daí a variação positiva de proteínas foi sempre inferior decrescendo até ao final da experiência. A 4 de Junho o filtro recebeu mais antracite e a amostra retirada posteriormente a nove de Junho revelou uma variação de 1%.

A média de variação de proteínas de 36%, no filtro com enchimento antigo, é relativamente alta uma vez que com o novo enchimento, a média foi de 8%. Ambas as médias estão associadas a desvios padrão altos reduzindo a sua representatividade.

Quadro 5.15– Efeito do Co/C na variação de proteínas no filtro BMC

	TAB (mg/L)	Co/C (mg/L)	BMC (mg/L)	Variação	
				no Co/C relativo ao TAB	no BMC relativo ao Co/C
28 Abr	10.8	9.8	10.2	9%	-4%
6 Mai	10.8	9.7	9.5	10%	2%
8 Mai	10.7	9.2	9.9	14%	-8%
14 Mai	10.8	10	10.2	7%	-2%
16 Mai	13.2	12.1	11.8	8%	2%
22 Mai	12.6	11.8	11.1	6%	6%
26 Mai	9.8	8.8	8.5	10%	3%
29 Mai	10.2	9.7	9.4	5%	4%
2 Jun	6.5	5.6	5.7	14%	-3%
9 Jun	9.3	8.6	9.3	7%	-7%
12 Jun	12.3	11.6	11.6	5%	0%
16 Jun	10.1	9.6	9.8	5%	-2%
18 Jun	9.6	8.9	9.4	7%	-5%
			Média	8%	-1%
			Desv. pad.	3%	4%

As ultimas duas colunas do quadro mostram as variações operadas por uma etapa relativamente aos valores da etapa anterior. Deste modo é possível observar o impacto que cada etapa do tratamento teve desde a etapa exactamente anterior.

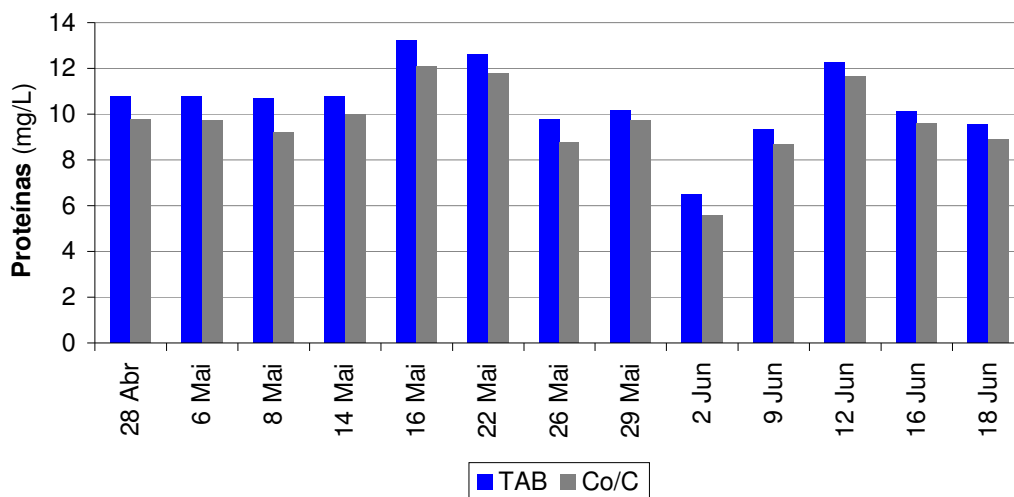


Figura 5.10 – Gráfico do efeito do Co/C na concentração das proteínas.

A adição de coagulante levou a uma variação média de proteínas de 8% com um desvio padrão de 3%. A adição de coagulante não fez grande diferença mas ainda assim teve impacto. Nas últimas amostras teve um efeito claramente positivo quando teve variação de proteínas superiores às do filtro. Em quase metade das amostras o filtro BMC, comparado ao Co/C, leva a um acréscimo de proteínas na água enquanto a adição de coagulante ainda promove a variação positiva destas.

5.4.2.3 Discussão

É claro que antes e depois da mudança do enchimento do filtro BMC, a performance desta muda consideravelmente. Tal pode dever-se ao enchimento antigo possuir partículas de enchimento já com grande desenvolvimento de biofilme permanente que não é removido com as lavagens do filtro. O excesso de biofilme reduz a dimensão dos poros do filtro segundo o mecanismo 9 do Quadro 3.2 levando a retenção de partículas mais pequenas. Com esta maior retenção de partículas ocorre também uma colmatação do filtro mais rápida levando a períodos de operação mais curtos.

Outro factor que pode ter influenciado esta disparidade de valores entre diferentes enchimentos do filtro foi a sua infecção por fungos com o novo enchimento excepto nas últimas amostras. No entanto é arriscado assumir a infecção por fungos como responsável pelos valores obtidos uma vez que se desconhece o efeito que os fungos poderão ter no filtro, em particular na variação das proteínas. Um facto é que a infecção por fungos reduz a densidade das partículas de antracite levando ao seu arrasto durante as lavagens do filtro.

Na pesquisa de Geilvoet (2007) o filtro BMC levou ao aumento de proteínas na água, tal pode-se dever à época do ano em que a amostragem teve lugar.

No filtro BCAG a remoção de proteínas diminuiu a partir do arranque com o novo enchimento. Tal pode dever-se à mudança da capacidade de adsorção do filtro. A saturação do filtro BCAG e/ou o crescimento de biomassa na superfície das partículas de CAG pode ter levado ao bloqueio do contacto da água com a superfície do CAG impedido ou reduzindo a capacidade de adsorção do CAG.

Também é possível que no arranque do filtro a biomassa ao formar-se consome uma maior quantidade de proteínas disponíveis na água envolvente. Com o tempo o biofilme vai maturando até estabilizar num máximo de desenvolvimento de biofilme, ou seja, com o tempo as proteínas removidas da água para desenvolvimento das células reduz-se tal como a população microbiana estabiliza.

Quando ambos os filtros se encontravam com enchimentos antigos, ou seja, nas primeiras quatro amostras, o filtro BMC tinha melhor média de variação de proteínas de 36% comparada aos 31 % do filtro BCAG. Ainda assim a média de variação de proteínas do filtro BCAG é mais representativa com um desvio padrão de 17% enquanto que a do filtro BMC foi de 21%.

Estes resultados podem significar que conforme o estado/idade do enchimento do filtro, o filtro BMC pode dar variações de proteínas iguais ou mais positivas que as do filtro BCAG. No entanto pode ainda acontecer que o filtro BMC tivesse um enchimento mais antigo que o filtro BCAG.

5.4.3. Polissacarídeos

5.4.3.1 BCAG

Quadro 5.16– Concentração de polissacarídeos para as amostras do filtro BCAG

	TAB (mg/L)	BCAG (mg/L)	Variação (mg/L)	Variação rel.
6 Mar	3.5	4	-0.5	-14%
10 Mar	1.2	3.8	-2.6	-217%
14 Mar	1.8	3.5	-1.7	-94%
17 Mar	1.7	2.8	-1.1	-65%
1 Abr	1.4	2.7	-1.3	-93%
8 Abr	1.6	2.6	-1.0	-63%
10 Abr	1.4	2.7	-1.3	-93%
14 Abr	1.7	2.1	-0.4	-24%
16 Abr	2.5	2.5	0.0	0%
21 Abr	1.7	1.7	0.0	0%
14 Mai	0.9	1.3	-0.4	-44%
16 Mai	2.5	0.9	1.6	64%
22 Mai	2.2	1	1.2	55%
26 Mai	-1.2	-1.2	-0.1	-5%
29 Mai	-1.1	1.0	-2.1	-191%
2 Jun	1.0	8.9	-7.9	-808%
4 Jun	0.9	3.8	-3.0	-348%
9 Jun	0.9	1.4	-0.5	-55%
12 Jun	0.6	6.2	-5.6	-954%
16 Jun	1.0	2.2	-1.2	-128%
18 Jun	0.8	1.6	-0.8	-97%
24 Jun	0.8	1.4	-0.7	-87%
1 Jul	1.2	1.5	-0.3	-23%
		Média	-0.6	-54%
		Desv. pad.	1.0	66%

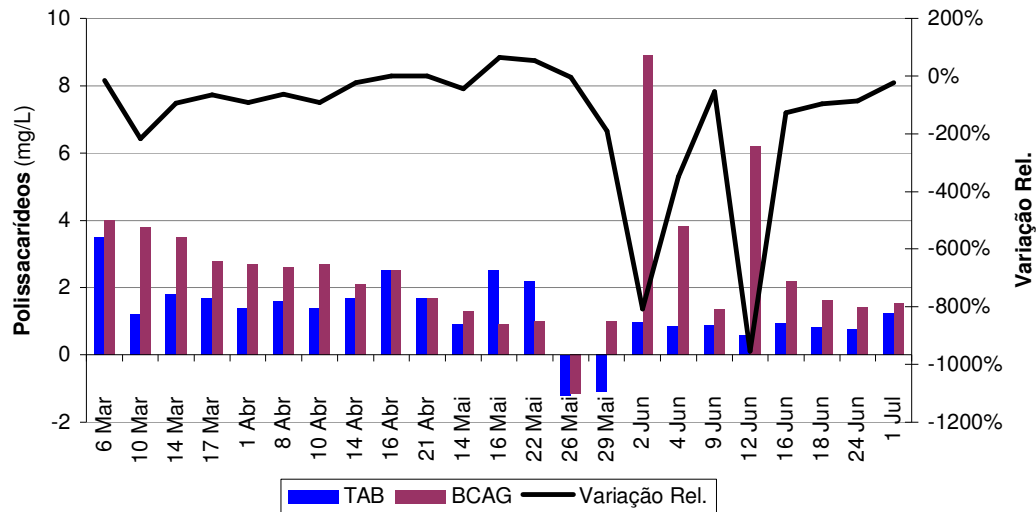


Figura 5.11 – Gráfico do efeito do filtro BCAG na concentração de polissacarídeos

Duas em 23 amostras revelaram variação positiva de polissacarídeos. Duas outras amostras revelaram efeito nulo pelo filtro BCAG aos polissacarídeos. Todas as outras amostras revelaram aumento da concentração de polissacarídeos após tratamento pelo filtro BCAG. Com tais resultados é de esperar uma variação média de polissacarídeos negativa de -54% sendo no entanto um valor pouco representativo sendo o desvio padrão de 66%, quase igual ao valor absoluto da média.

Os valores de 26 e 29 de Maio não foram utilizados no cálculo da média e desvio padrão porque resultaram do cálculo da concentração de polissacarídeos de amostras com alto teor em nitratos. Para se obter um valor real da concentração de polissacarídeos é necessário corrigir o primeiro valor obtido através de um factor de correcção dependente da concentração de nitratos. Os valores de nitratos estavam bastante acima do limite para o qual a recta, que dá o factor de correcção, pode ser utilizada.

Os valores dos dias 2, 4 e 12 de Junho também não foram utilizados para o cálculo da média e desvio padrão uma vez que é bastante claro serem valores fora de contexto. Os primeiros valores altos de polissacarídeos podem dever-se ao término de operações de manutenção a decorrer na ETAR. O término das operações levou à queda dos valores de nitratos que provavelmente teve um grande efeito na biomassa do filtro que tem como fim a desnitrificação. Este efeito poder ter tido consequências no efeito do filtro BCAG no teor de polissacarídeos. Para o valor do dia 12 de Junho não houve variação dos valores de nitrato não surgindo qualquer explicação para a variação da concentração de polissacarídeos.

5.4.3.2 BMC

Quadro 5.17– Concentrações de polissacarídeos para as amostras do filtro BMC divididas respectivamente na fonte de carbono ácido acético e metanol

	TAB (mg/L)	BMC (mg/L)	Remoção (mg/L)	Varição Rel.
6 Mar	3.5	3	0.5	14%
10 Mar	1.2	1.4	-0.2	-17%
14 Mar	1.8	2.8	-1.0	-56%
17 Mar	1.7	1.2	0.5	29%
21 Abr	1.7	1.6	0.1	6%
23 Abr	1.9	1.7	0.2	11%
28 Abr	1.6	2.2	-0.6	-38%
6 Mai	1.2	1.7	-0.5	-42%
8 Mai	0.7	1.6	-0.9	-129%
14 Mai	0.9	1.6	-0.7	-78%
16 Mai	2.5	1.5	1.0	40%
		Média	-0.1	-23%
		Desv. pad.	0.7	51%
22 Mai	2.2	1.6	0.6	27%
26 Mai	-1.2	-0.9	-0.3	-24%
29 Mai	-1.1	-1.1	0.0	0%
2 Jun	1.0	0.9	0.1	11%
9 Jun	0.9	3.5	-2.6	-295%
12 Jun	0.6	12.9	-12.3	-2084%
16 Jun	1.0	12.5	-11.5	-1199%
18 Jun	0.8	9.4	-8.5	-1033%
24 Jun	0.8	12.0	-11.2	-1468%
1 Jul	1.2	11.2	-10.0	-810%
		Média	-6.9	-856%
		Desv. pad.	5.4	745%

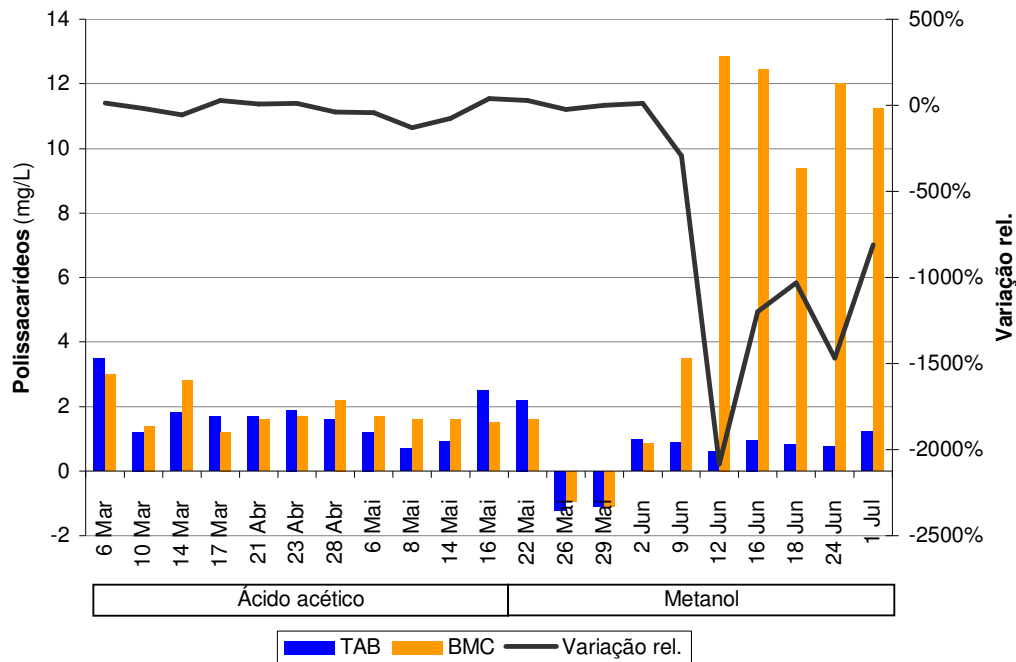


Figura 5.12 – Gráfico do efeito do filtro BMC nos teores de polissacarídeos

O filtro teve um efeito uniforme sobre o teor de polissacarídeos até à metade final das amostras. As amostras do dia 26 e 29 de Maio podem ter sofrido do mesmo problema já descrito para o filtro BCAG, como tal os seus valores não foram usados para efeitos de calculo de média e desvio padrão.

É claro que o filtro teve diferentes performances ao longo da experiência. Já não é tão claro qual o factor a levar a tais diferentes performances, no entanto a mudança da fonte de carbono no dia 22 de Maio pode ser o factor predominante na alteração de performance do filtro. Como tal a análise dos resultados foi dividida em dois períodos correspondentes aos dois períodos de utilização das diferente fontes de carbono: de seis de Março a 22 de Maio (performance com ácido acético) e de dois de Junho a um de Julho (performance com metanol).

Na performance com ácido acético, seis de todas as 11 amostras deram efeito negativo na remoção de polissacarídeos, o que representa 55% das amostras, enquanto que com o metanol, seis de oito amostras deram variação negativa de polissacarídeos o que representa 75% das amostras. A média de variação de polissacarídeos para a performance com ácido acético é -0.1mg/L que é mais alta que os -6.9mg/L da performance com metanol.

Se considerarmos apenas o período após quatro de Julho em que o filtro foi recarregado com antracite, então a média de variação de polissacarídeos desce para -10.5mg/L associada a um desvio padrão de 1.5mg/L

Quadro 5.18– Efeito do Co/C nas concentrações de polissacarídeos dividido respectivamente na performance com ácido acético e metanol

	TAB (mg/L)	Co/C (mg/L)	BMC (mg/L)	Variação			
				no Co/C relativo ao TAB		no BMC relativo ao Co/C	
				Diferença (mg/L)	Relativa	Diferença (mg/L)	Relativa
17 Mar	1.7	2.6	1.2	-0.9	-53%	1.4	54%
28 Abr	1.6	1.1	2.2	0.5	31%	-1.1	-100%
6 Mai	1.2	0.5	1.7	0.7	58%	-1.2	-240%
8 Mai	0.7	0.2	1.6	0.5	71%	-1.4	-700%
14 Mai	0.9	0.7	1.6	0.2	22%	-0.9	-129%
16 Mai	2.5	2.3	1.5	0.2	8%	0.8	35%
			Média	0.2	23%	-0.4	-180%
			Desv. pad.	0.6	44%	1.2	277%
22 Mai	2.2	1.7	1.6	0.5	23%	0.1	6%
26 Mai	-1.2	-3.4	-0.9	2.2	180%	-2.5	-73%
29 Mai	-1.1	-1.2	-1.1	0.1	6%	-0.1	-6%
2 Jun	1.0	0.6	0.9	0.4	37%	-0.2	-40%
9 Jun	0.9	0.7	3.5	0.2	23%	-2.8	-410%
12 Jun	0.6	0.3	12.9	0.3	45%	-12.5	-3859%
16 Jun	1.0	0.6	12.5	0.4	38%	-11.9	-2005%
18 Jun	0.8	0.5	9.4	0.3	36%	-8.9	-1683%
			Média	0.3	34%	-6.0	-1332%
			Desv. pad.	0.1	9%	5.8	1501%

Em ambas as performances do filtro BMC, a adição de coagulante reduziu os teor de polissacarídeos na água. A remoção é muito baixa tendo uma média de 0.2mg/L e 0.3mg/L. Comparando o efeito do filtro BMC com os valores de concentração de polissacarídeos do Co/C, obtém-se um efeito sempre negativo para ambas as performances, excepto para duas amostras.

5.4.3.3 Discussão

Se observarmos os teores de polissacarídeos para as amostras de TAB é fácil reparar que os valores são sempre baixos, como tal até pequenas variações de concentração se revelam grandes alterações percentuais.

Concluir qual o filtro com melhor acção sobre o teor de polissacarídeos, não pode ser visto da perspectiva de qual o que teve efeito mais positivo, mas sim, o que teve um efeito menos negativo

O filtro BMC na performance com ácido acético foi o que teve menores acréscimos nos teores de polissacarídeos. Por outro lado é o que dá piores resultados quando a fonte de carbono é o metanol.

A adição de coagulante só é relevante na eficiência do filtro quando a fonte de carbono é o ácido acético, levando a um saldo final do filtro mais favorável no que toca ao teor de polissacarídeos. No entanto quando a fonte de carbono é o metanol, o efeito do coagulante é insignificante para o saldo final do efeito do filtro.

É curioso que aparentemente o tipo de fonte de carbono possa ter efeito sobre a eficiência do filtro BMC mas não no filtro BCAG.

Na sua pesquisa Geilvoet (2007) o filtro BMC teve de igual modo um efeito negativo no teor de polissacarídeos, como tal uma má performance do filtro BMC seria de esperar nesta pesquisa.

5.4.4. Cor

5.4.4.1 BCAG

Quadro 5.19– Valores de cor para as amostras do filtro BCAG

	TAB (mg Pt/L)	BCAG (mg Pt/L)	Variação
10 Mar	33.3	16.9	49%
14 Mar	33.3	34.2	-3%
17 Mar	17.8	6.0	66%
1 Abr	31.5	16.0	49%
8 Abr	40.5	21.5	47%
10 Abr	46.9	27.8	41%
14 Abr	45.1	42.4	6%
16 Abr	39.6	40.5	-2%
21 Abr	46.0	38.7	16%
14 Mai	41.5	16.9	59%
16 Mai	52.4	22.4	57%
22 Mai	42.4	15.1	64%
26 Mai	35.1	14.2	60%
29 Mai	36.0	12.4	66%
2 Jun	22.4	6.9	69%
4 Jun	31.5	15.1	52%
9 Jun	29.6	18.7	37%
12 Jun	41.5	25.1	39%
16 Jun	40.5	26.0	36%
18 Jun	36.0	23.3	35%
24 Jun	32.4	22.4	31%
1 Jul	36.0	25.1	30%
		Média	45%
		Desv. pad.	18%

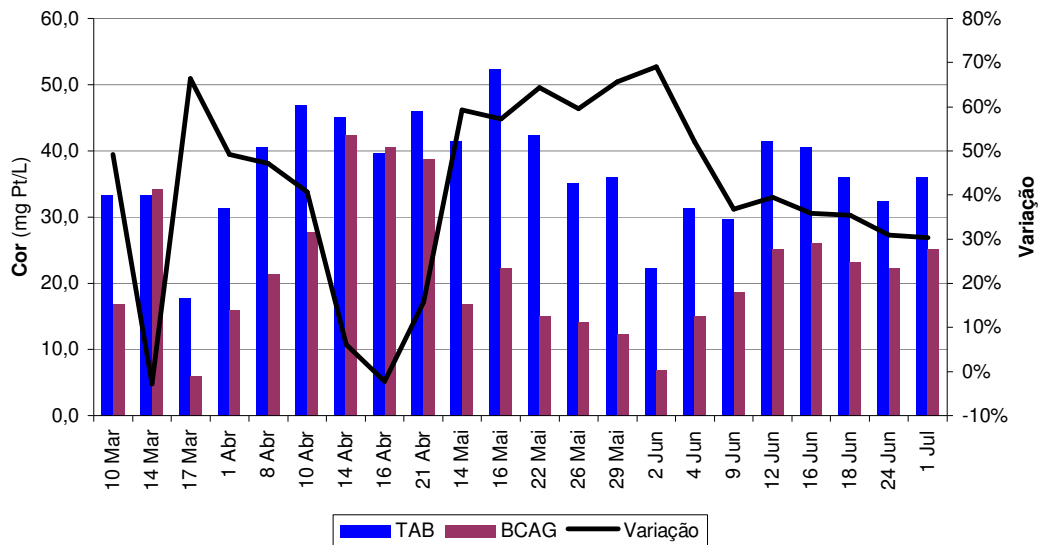


Figura 5.13 – Efeito do filtro BCAG na cor

Para além do dia 14 de Março e 16 de Abril, existe sempre a variação positiva da cor no filtro BCAG. Nos dias 14 de Março e 16 de Abril os valores não foram utilizados para efeitos de calculo de média e desvio padrão uma vez que os baixos valores de cor podem-se dever às mesmas razões já apresentadas na análise dos dados de SUR e proteínas. O filtro BCAG teve uma boa media de variação da cor de 45%

5.4.4.2 BMC

Quadro 5.20– Valores de cor para as amostras do filtro BMC

	TAB (mg Pt/L)	BMC (mg Pt/L)	Variação
10 Mar	33.3	14.2	57%
14 Mar	33.3	29.6	11%
17 Mar	17.8	6.9	61%
21 Abr	46.0	26.0	43%
23 Abr	46.0	40.5	12%
28 Abr	44.2	41.5	6%
6 Mai	42.4	40.5	4%
8 Mai	46.0	39.6	14%
14 Mai	41.5	32.4	22%
16 Mai	52.4	42.4	19%
22 Mai	42.4	31.5	26%
26 Mai	35.1	28.7	18%
29 Mai	36.0	26.9	25%
2 Jun	22.4	16.0	28%
9 Jun	29.6	26.9	9%
12 Jun	41.5	35.1	15%
16 Jun	40.5	36.0	11%
18 Jun	36.0	34.2	5%
24 Jun	32.4	31.5	3%
1 Jul	36.0	32.4	10%
		Média	20%
		Desv. pad.	17%

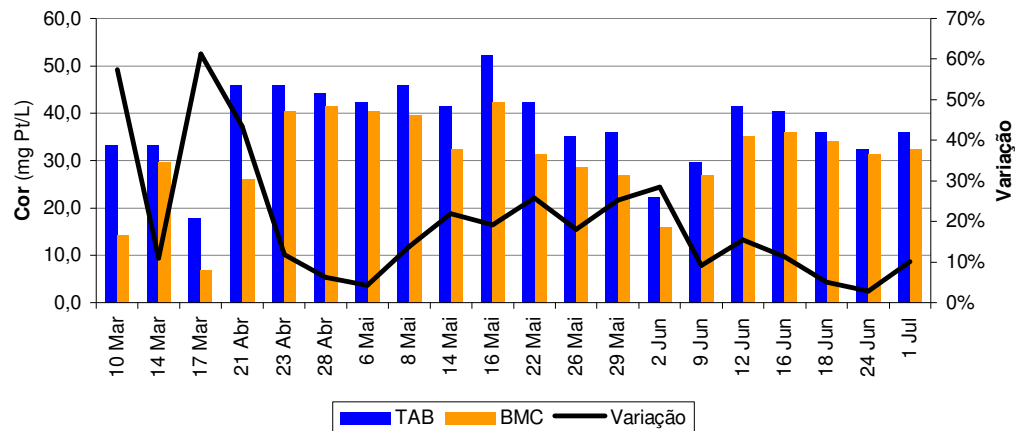


Figura 5.14 – Gráfico do efeito do filtro BMC na cor

O filtro BMC nunca teve um efeito negativo na cor tendo uma média de variação 20% e um desvio padrão de 17%.

Quadro 5.21– Efeito do Co/C na variação da cor no filtro BMC

	TAB (mg Pt/L)	Co/C (mg Pt/L)	BMC (mg Pt/L)	Variação	
				no Co/C relativo ao TAB	no BMC relativo ao Co/C
17 Mar	17.8	7.8	6.9	56%	12%
28 Abr	44.2	40.5	41.5	8%	-2%
6 Mai	42.4	38.7	40.5	9%	-5%
8 Mai	46.0	38.7	39.6	16%	-2%
14 Mai	41.5	35.1	32.4	15%	8%
16 Mai	52.4	40.5	42.4	23%	-4%
22 Mai	42.4	34.2	31.5	19%	8%
26 Mai	35.1	28.7	28.7	18%	0%
29 Mai	36.0	30.5	26.9	15%	12%
2 Jun	22.4	16.9	16.0	24%	5%
9 Jun	29.6	26.0	26.9	12%	-3%
12 Jun	41.5	35.1	35.1	15%	0%
16 Jun	40.5	38.7	36.0	4%	7%
18 Jun	36.0	28.7	34.2	20%	-19%
Média				18%	1%
Desv. pad.				12%	8%

A adição de coagulante à água teve, como seria de esperar, um efeito positivo na variação da cor, com uma variação média de cor de 18%. O filtro BMC por outro lado não revela qualquer tipo de tendência sobre a cor da água, tendo uma média de variação de cor de 1% e oscilando entre valores negativos e positivos.

5.4.4.3 Discussão

O filtro BCAG revela melhor eficiência de remoção de cor do que o filtro BMC.

Os bons resultados dados pelo filtro BMC devem-se em grande parte à adição prévia de coagulante e não tanto à capacidade inerente de remoção do filtro. No entanto a presença do filtro é necessária para que o que foi coagulado possa flocular e ficar retido no enchimento antes de chegar à UF facilitando a operação desta. É também possível que a adição de coagulante tenha igual ou mais importância para o filtro BCAG.

Talvez a ausência de processos biológicos a decorrer no filtro permitisse ao filtro remover mais cor do que a que adiciona. Os resultados aqui expostos dão uma perspectiva diferente da dada pelos resultados de Geilvoet (2007) quanto ao filtro BMC. Na sua pesquisa o filtro BMC mudou de efeito negativo para positivo na cor. Tal pode-se dever a dosagens de coagulante mais baixas do que as usadas nesta pesquisa.

5.4.5. Substâncias Húmicas

5.4.5.1 BCAG

Quadro 5.22– Valores de sub. húmicas nas amostras do filtro BCAG

	TAB (cm ⁻²)	BCAG (cm ⁻²)	Variação
10 Mar	0.173	0.123	29%
14 Mar	0.211	0.161	24%
17 Mar	0.123	0.084	32%
1 Abr	0.185	0.114	38%
8 Abr	0.274	0.198	28%
10 Abr	0.303	0.233	23%
14 Abr	0.23	0.22	3%
16 Abr	0.23	0.23	1%
21 Abr	0.244	0.214	12%
14 Mai	0.29	0.171	41%
16 Mai	0.335	0.182	46%
22 Mai	0.304	0.155	49%
26 Mai	0.393	0.261	34%
29 Mai	0.239	0.121	49%
2 Jun	0.206	0.132	36%
4 Jun	0.263	0.182	31%
9 Jun	0.196	0.138	30%
12 Jun	0.267	0.185	31%
16 Jun	0.313	0.194	38%
18 Jun	0.236	0.166	30%
24 Jun	0.205	0.151	26%
1 Jul	0.253	0.182	28%
		Média	33%
		Desv. pad.	9%

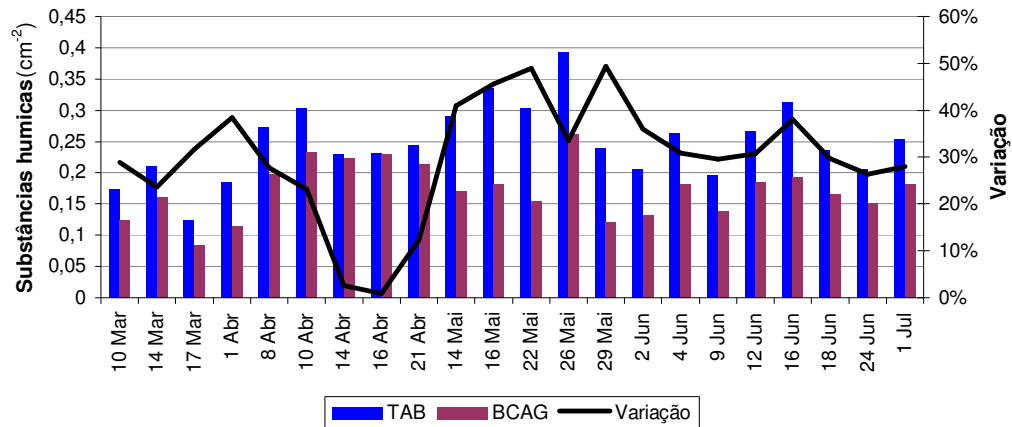


Figura 5.15 – Gráfico do efeito do filtro BCAG nas substâncias húmicas

O filtro BCAG teve um efeito positivo nas substâncias húmicas. A média de variação de sub. húmicas foi de 33% com um desvio padrão relativamente baixo de 9%.

As amostras dos dias 14 e 16 de Abril não foram utilizadas pelas mesmas razões já apontadas na análise dos dados do SUR.

5.4.5.2 BMC

Quadro 5.23– Valores de Substâncias húmicas para as amostras do filtro BMC

	TAB (cm ⁻²)	BMC (cm ⁻²)	Varição
10 Mar	0.173	0.116	33%
14 Mar	0.211	0.162	23%
17 Mar	0.123	0.08	35%
21 Abr	0.244	0.17	30%
23 Abr	0.236	0.215	9%
28 Abr	0.294	0.26	12%
6 Mai	0.298	0.257	14%
8 Mai	0.331	0.273	18%
14 Mai	0.29	0.259	11%
16 Mai	0.335	0.289	14%
22 Mai	0.304	0.254	16%
26 Mai	0.393	0.363	8%
29 Mai	0.239	0.203	15%
2 Jun	0.206	0.183	11%
9 Jun	0.196	0.188	4%
12 Jun	0.267	0.247	7%
16 Jun	0.313	0.318	-2%
18 Jun	0.236	0.23	3%
24 Jun	0.205	0.201	2%
1 Jul	0.253	0.259	-2%
		Média	13%
		Desv. pad.	11%

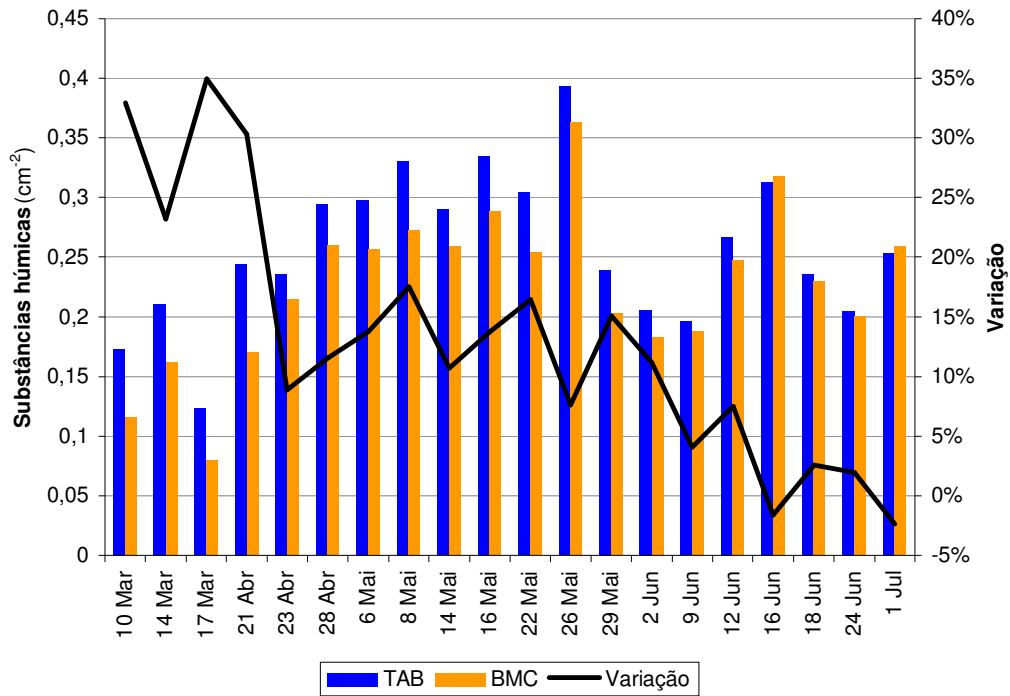


Figura 5.16 – Gráfico do efeito do filtro BMC nas substâncias húmicas

O filtro BMC não teve um efeito muito positivo nas substâncias húmicas. A sua variação média foi de 13% com um desvio padrão relativamente alto de 11%.

Quadro 5.24– Efeito do Co/C nas sub. húmicas para o filtro BMC

	TAB (cm ⁻²)	Co/C (cm ⁻²)	BMC (cm ⁻²)	Variação	
				no Co/C relativo ao TAB	no BMC relativo ao Co/C
17 Mar	0.123	0.096	0.08	22%	17%
28 Abr	0.294	0.275	0.26	6%	5%
6 Mai	0.298	0.28	0.257	6%	8%
8 Mai	0.331	0.304	0.273	8%	10%
14 Mai	0.29	0.272	0.259	6%	5%
16 Mai	0.335	0.296	0.289	12%	2%
22 Mai	0.304	0.271	0.254	11%	6%
26 Mai	0.393	0.36	0.363	8%	-1%
29 Mai	0.239	0.219	0.203	8%	7%
2 Jun	0.206	0.19	0.183	8%	4%
9 Jun	0.196	0.184	0.188	6%	-2%
12 Jun	0.267	0.245	0.247	8%	-1%
16 Jun	0.313	0.3	0.318	4%	-6%
18 Jun	0.236	0.212	0.23	10%	-8%
			Média	9%	3%
			Desv. pad.	4%	7%

Na primeira metade das amostras o filtro BMC teve um efeito positivo no teor de sub. húmicas na água. Tirando duas amostras, a ultima metade das amostras do filtro BMC revelam um efeito negativo do filtro no teor de sub. húmicas na água. Se o efeito da adição do coagulante for tomada como parte integrante do filtro então, como se poder verificar no Quadro 5.23 apenas ocorrem duas amostras que revelam um efeito negativo por parte do filtro no teor de sub. húmicas. Como tal é claro o benefício que a adição do coagulante trás à variação deste parâmetro no filtro. A média de variação de sub. húmicas por parte do filtro BMC é um terço da do Co/C

5.4.5.3 Discussão

O filtro BCAG tem uma melhor performance do que o BMC com uma média de variação de sub. húmicas superior e mais representativa. Ainda assim estes resultados dão uma perspectiva mais positiva da acção do filtro BMC nas sub. húmicas do que os da pesquisa de Geilvoet (2007) onde este parâmetro quase que se manteve inalterado sob o efeito do filtro.

É interessante observar o decréscimo da variação positiva das sub. húmicas ao longo do tempo para o filtro BMC tal como aconteceu com o SUR. No entanto ao contrário do SUR, os teores de sub. húmicas não decresceram ao longo do tempo nas amostras do TAB. Como tal, factores como a precipitação e ou a temperatura poderão ser responsáveis por esta alteração uniforme da performance do filtro BMC face às substâncias húmicas.

Como já foi constatado, o filtro BMC tem muito da sua eficiência atribuída à adição de coagulante, no entanto é difícil atribuir este padrão de decréscimo de eficiência ao coagulante uma vez que o número e a altura de amostragem não permite ver algum padrão.

6. Conclusões e recomendações

Ambos os filtros tiveram um efeito negativo no teor de COD e de polissacarídeos na água, sendo talvez o filtro BCAG ligeiramente melhor que o filtro BMC relativamente aos polissacarídeos. Tal pode dever-se apenas às grandes mudanças de performance do filtro BMC durante a experiência devido provavelmente à mudança de fonte de carbono.

Quanto ao parâmetro SUR, o filtro BCAG foi melhor que o filtro BMC tendo mais de metade dos seus valores de SUR inferiores a $5 \cdot 10^{12} \text{m}^{-2}$.

O filtro BCAG demonstrou ser bom também na redução do SUR da fracção $0.1 \mu\text{m} - 0.2 \mu\text{m}$ que é confirmada nesta investigação como sendo uma das fracções que mais contribui para o SUR. Geilvoet (2007) considerou os perversores de SUR desta fracção como uns dos mais difíceis de reduzir por pré-tratamentos.

Ao contrário do filtro BCAG, o filtro BMC não teve um efeito significativo no parâmetro SUR da fracção $0.1 \mu\text{m} - 0.2 \mu\text{m}$, mas é importante constatar que os resultados que o filtro BMC deu na pesquisa de Geilvoet (2007) foram melhores que os dados pelo filtro BCAG nesta pesquisa nesta fracção.

Nas proteínas o filtro BMC só teve melhores resultados que o filtro BCAG quando estavam a funcionar com os enchimentos antigos. Com o novo enchimento, o filtro BMC teve eficiências de remoção mais baixas que o filtro BCAG.

Na cor e substâncias húmicas o filtro BCAG teve melhores resultados que o filtro BMC. Para o filtro BMC verificou-se que a sua eficiência de remoção de cor é muito dependente da dosagem de coagulante desconhecendo-se se o mesmo pode ser dito em relação ao filtro BCAG.

Os resultados desta investigação sugerem que o filtro BCAG pode dar melhores resultados do que o filtro BMC na melhoria da qualidade do efluente secundário de ETAR para posterior tratamento por UF. O potencial benéfico do filtro BCAG revela-se com maior intensidade, na melhoria da filterabilidade, na filterabilidade da fracção $0.1 \mu\text{m} - 0.2 \mu\text{m}$, cor, substâncias húmicas e possivelmente nas proteínas.

Ainda que com resultados inferiores ao filtro BCAG, o filtro BMC revelou uma melhor performance do que na pesquisa de Geilvoet (2007) nos parâmetros SUR, proteínas, cor e substâncias húmicas.

A importância da adição de coagulante deve ser testada de igual modo para o filtro BCAG no seu efeito sobre, pelo menos, os *fouling* em que a adição de coagulante se tornou significativa no efeito do filtro BMC.

Futuras experiências com o objectivo de verificar as fracções em que determinado pré-tratamento é mais eficaz a remover SUR deve ser realizadas a partir do efluente de ETAR em que não haja carência de SUR em qualquer uma das fracções de modo a que, qualquer que seja o efeito do filtro, existe representatividade dos resultados.

Os valores de SUR total no efluente deverão ser altos para evitar que os resultado se revelem pouco representativos devido a uma baixa eficiência do pré-tratamento para com níveis baixos de SUR. Como tal será de privilegiar a realização das experiências durante o período do Inverno.

Será interessante testar o efeito do filtro BCAG e BMC sem a componente biológica que foi promovida nesta investigação para realizar desnitrificação. Desse modo será possível apontar com mais precisão quais os mecanismos que poderão trazer mais benefícios para cada um dos filtros.

7. Bibliografia

Comissão para a seca 2005 (2005), Relatório de Balanço, Inag

Cooney, D. O. (1998) *Adsorption design for wastewater treatment*, Lewis, Boca Raton, United States of America.

Degrémont (1989) *Memento technique de l'eau*, Degrémont, Vol. 1, Paris, França

DG Environment, European Commission (2007), *Water scarcity & droughts – Second interim report*, European Commission

Geilvoet, A. (2007) *Fouling modification during pretreatment for dead-end ultrafiltration of wwtp effluent*, TUDelft, Delft, Países Baixos.

Haberkamp J., Ruhl A. S., Ernst, M. & M. Jekel (2007) *Impact of coagulation and adsorption on DOC fractions of secondary effluent and resulting fouling behaviour in ultrafiltration*, *Water Research*, 41, pp.3794-3802.

Janssen, A.N., Agtmaal, J. van, Broek, W.B.P. van den, Koning, J. de, Menkveld, H.W.H., Schrotter, J-C., Teeuw, H., Graaf J.H.J.M. van der (2007) *Monitoring of SUR to control and enhance the performance of ultrafiltration installations treating WWTP effluent*, in: *IWA conference Membranes for water and wastewater treatment conference 2007*, Harrogate, Reino Unido, 15-17 Maio

KNMI (2008), <http://www.knmi.nl/klimatologie/daggegevens/download.cgi?language=nl>, 21 de Julho de 2008

Malina, J. F., Pohland, Jr. F. G., (1992), *Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes*, Technomic, vol 7, Lancaster, United States of America

Marecos do Monte, M. H. F., (2008) *A reutilização de águas residuais tratadas e a gestão sustentável dos recursos hídricos*, in: *2º Congresso de Engenharia de Moçambique*, Maputo, Moçambique, 2-4 de Setembro

Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater engineering; treatment and reuse* (4th international edition). McGraw-Hill, New York, United States of America.

Pinto, M. B. S. V. (2008) *Effect of coagulant dosing on direct ultrafiltration of municipal wastewater*, FCT UNL, Lisboa, Portugal.

Te Poele, S. (2005) *Foulants in ultrafiltration of wwtp effluent*, TUDelft, Delft, Países Baixos.

Roorda, J.H. (2004) Filtration characteristics in dead-end ultrafiltration of wwtp effluent, TUDelft, Delft, Países Baixos.

Shon, H.K., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Ben Aim, R. (2005) *Is semi-flocculation effective as pretreatment to ultrafiltration in wastewater treatment?*, Water Research 39, pp. 147-153

Tsujimoto, W., Kimura, H., Izu, Tomohiro, I., Irie, T. (1998) *Membrane filtration and pre-treatment by GAC*, Desalination 119, pp. 323-326.

UN-Water (2007) <http://www.unwater.org/wwd07/downloads/documents/wwd07brochure.pdf>, 16 de Setembro de 2008.

Vigneswaran, S., Chaudhary D.S., Ngo, H.H., Shim, W.G., Moon, H. (2003) *Application of a PAC-Membrane Hybrid System for Removal of Organics from Secondary Sewage Effluent: Experiments and Modelling*, Separation Science and Technology, Vol. 38, No. 10, pp. 2183-2199.

Anexo A

Propriedades das membranas utilizadas nas medições do parâmetro SUR.

NORIT X-FLOW

CAPFIL ULTRAFILTRATION MEMBRANE

UFC M5 LE

- **Características básicas:**
 - Membrana de polyethersulfone hidrofílico
 - Membrana capilar com diâmetro 0.8mm
 - Estrutura assimétrica / microporos
 - Desenvolvida para filtração de dentro para fora
 - Desenvolvida para utilização em processo de larga escala de purificação de água

Alta performance e boa performance anti-fouling

- **Aplicações**
 - Pré-tratamento à osmose inversa e nano filtração
 - Água superficial
 - Produção de água potável e de serviço
 - Recuperação de água de lavagem de filtros de areia
 - Tratamento de águas residuais

- **Composição das membranas**

Membrana hidrofílica composta por uma mistura de *polyvinylpyrrolidone* e Polyethersulfone (Patenteado)

M5: Contem glicerina para protecção dos poros e bisulfite para prevenção de crescimento microbial.

- **Dados de operação**

Parâmetro	Unidade	UFC M5	Recomendações
PTM	kPa	-300...+300	
pH do afluente		2-12	
Exposição ao cloro	ppm.h	250000	500 ppm.h
Temperatura	°C	1-80	

O funcionamento das membranas em qualquer combinação dos limites máximos de pH, concentração, pressão ou temperatura ,durante lavagem ou produção, influenciará severamente a longevidade das membranas.

- **Resistência a solventes**

Uma vez que a resistência das membranas a solventes depende fortemente das condições de operação, as indicações dadas abaixo deverão ser consideradas apenas com linhas de orientação.

Ácidos	++
Bases	++
Esteres orgânicos, cetonas, éteres	--
Alcóis alifáticos	+
Hidratos de carbono alifáticos	+
Hidratos de carbono halogenados	--
Hidratos de carbono aromáticos	--
Solventes orgânicos polares	--
Oleos	++

- **Lavagem**

Dependendo da natureza da água a filtrar, podem ser utilizados os seguintes agentes de limpeza químicos:

- NaOCl (Cloro activo) 200 ppm max. a 40 °C max. e num max. de 30 minutos por dia
- H₂O₂ 100-200 ppm a 40°C max.
- HCl pH ³ 1
- Compostos enzimáticos

Recomenda-se a conservação do pH entre 1 e 13 e a não excedência da temperatura de 80°C (dependendo do tipo de módulo) durante limpeza e/ou desinfecção

Se os agentes de limpeza standard não removerem os *foulants*, concentrações superiores podem ser experimentadas. Deve-se contactar a X-Flow para recomendação.

Deve ser evidenciado no entanto que nenhuma garantia é dada na eficiência de remoção e performance de operação após limpezas fora dos parâmetros standard.

- **Armazenamento**

As membranas novas podem ser armazenadas tal como vieram embaladas

Os módulos de membranas devem ser armazenados em locais secos e ventilados longe de fontes de calor, ignição e luz directa do sol. A temperatura ambiente de armazenamento deve estar sempre entre os 0°C e os 40°C.

Os módulos membranares não devem ser sujeitos a temperaturas de congelamento.

Após utilização, as membranas UF devem estar sempre hidratadas durante o armazenamento.

De modo a evitar o crescimento biológico aquando de armazenamento ou suspensão temporária de operação, as membranas hidratadas devem estar envolvidas por agentes biocidas compatíveis.

As membranas são compatíveis com quaisquer agentes desinfectantes e preservadores biocidas.

Para suspensões de curto termo, a lavagem diária com permeado de qualidade contendo até 2.0 ppm de cloro livre por 30 a 60 minutos pode ser o mais adequado para controlo bacteriano.

Para suspensões mais prolongadas, as membranas devem ser lavadas antes da desinfecção tomar lugar.

Para desinfecção pode ser utilizada uma solução de metabiosulfite a 1%. Em qualquer uma das situações a membrana deve estar imersa.

Anexo B

Procedimentos detalhados para a medição dos *foulant*

- **COT**

Para esta medição nesta pesquisa é utilizado TOC Cell Test da Spectroquant®. É utilizada a categoria numero 1.14878.0001 que é capaz de medir COT com concentrações entre 5.0 mg/L a 80.0 mg/L. A concentração de COT é dada em mg/L.

- Reagentes
 - A: TOC-1K
 - B: TOC-2K
- Método

Um volume de amostra de 25 mL é misturado com três gotas do reagente A com um agitador magnético. O pH deve estar abaixo de 2.5 e a temperatura entre os 10°C e os 30°C. O pH, se necessário, pode ser ajustado recorrendo a ácido sulfúrico.

Após agitação durante 10 minutos, 3.0 mL são colocados num tubo de ensaio e misturados com uma microcolher de TOC-2K. A célula de vidro é imediatamente fechada com uma tampa de alumínio.

As células são aquecidas com a tampa de alumínio virada para baixo a 120°C num digestor por 120 ± 5 minutos. Após digestão as células são arrefecidas à temperatura ambiente com a tampa virada para baixo por 60 minutos.

Após arrefecimento tem-se até 10 minutos para medir o COT com tampa da célula virada para cima, limpando sempre previamente o vidro da célula.

- **Polissacarídeos**

Para a análise dos polissacarídeos é utilizado o método de Rosenberger (2003) que é uma versão modificada de Dubois *et al.* (1956). Para a calibração é utilizada D(+)-glucose (J.T.Baker), em concentrações desde 0.5mg/L a 10 mg/L. Acima a concentração pode ser determinada pela absorvancia e a curva de calibração resultantes(Te Poele, 2005).

- Reagentes
 - A: Solução de fenol a 5 % em água desmineralizada

- B: ácido sulfúrico a 95 - 97 %

- Método

São medidos os teores de polisacarídeos em duplos de cada amostra, sendo sempre duas das amostras um branco com água desmineralizada e um controle de solução standard de glucose a 5mg/L.

Uma amostra de 4mL é introduzida um tubo de ensaio e são adicionados 2mL do reagente A. Após agitação suave 10 mL do reagente B são adicionados de forma energética de forma a obter uma homogenização imediata da mistura.. Após agitação aguarda-se 10 minutos até agitar de novo deixando-se de seguida os tubos de ensaio a incubar por 30 minutos sempre à temperatura ambiente e sem arrefecimento forçado.

A absorção é então medida numa cuvete de quatro centímetros e num comprimento de onda de 487 nm com um espectrofotómetro de UV-VIS sendo removida inicialmente a absorção de água desineralizada.

O complexo de cor formado é estável por um longo periodo de tempo. O teor de polisacarídeos é dado em mg/L

- **Proteínas**

Para a análise de proteínas é utilizado o método de Rosenberger (2003) que é uma versão modificada do método de Frølund *et al.* (1996), que por sua vez é baseado no método de Lowry *et al.* (1951) (Te Poele, 2005).

Para a calibração é utilizada solução de albumina bovina, BSA, fracção V (Acros) em concentrações desde os 0mg/L até 25mg/L. A concetração pode ser calculada através da absorvância e da curva de calibração.

- Reagentes

- A: 143 mM NaOH e 270 mM Na₂CO₃ em água desmineralizada
- B: 57 mM CuSO₄ em água desmineralizada
- C: 124 mM Na₂-tatrato C₄H₄Na₂O₆, ou Na-K-tatrate, C₄H₄NaKO₆, em água desmineralizada
- D: mistura dos reagentes A, B e C numa relação de 100:1:1
- E: Solução de fenol Folin-Ciocalteu e água desmineralizada numa razão de 1:2
- Reagentes A, B, C e E podem ser armazenados por longos períodos de tempo, o reagente tem de ser preparado diariamente.

- Método

São medidos os teores de proteínas em duplos de cada amostra, sendo sempre duas das amostras um branco com água desmineralizada e um controlo de solução standard de BSA a 5mg/L.

Num tubo de ensaio um volume de amostra de 5mL e 7mL de reagente D são misturados. De seguida o tubo é deixado à temperatura ambiente por 10 minutos. De seguida é adicionado imediatamente 1mL do reagente E sendo fechado o tubo de ensaio e agitado vigorosamente uma vez que o reagente fenol de Folin-Ciocalteu só é estável por um curto período de tempo em meio alcalino. A formação do complexo de cor estará completa antes do início da medição da absorvância.

A mistura é incubada por 45 minutos à temperatura ambiente.

É medida então a absorvância da amostra numa cuvete de quatro centímetros com um comprimento de onda de 750nm com um espectrofotómetro UV-VIS sendo retirada inicialmente a absorvância da água desmineralizada.

O complexo de cor formado será estável até 45 minutos a 60 minutos e a concentração é dada em mg/L.

- Materiais
 - Espectrofotómetro UV-VIS: Thermo Genesys 6
 - Balança: Mettler AT261 Delta range, alcance de pesagem de 0g a 200 g \pm 0.0001 g
 - Agitador de tubos: Vortex-genie 2, scientific industries
 - Tubos de ensaio de vidro: Schott duran 16X160 mm com rosca para tampa
 - Tubos de ensaio de plástico: 25 mL com rosca para tampa
 - Pipetas:
 - de 200 a 1000 μ L \pm 5 μ L, Finnpipette Digital
 - de 1 a 5 mL \pm 0.05 mL, Finnpipette Digital
 - de 2 a 10 mL \pm 0.1 mL, Finnpipette
 - 100 mL \pm 0.08 mL, pipeta de vidro, DIN AS, Hirschmann EM Techcolor
 - 4 cm cuvete de quartzo ou vidro