

INDÚSTRIA DE CONSERVAS DE PEIXE: CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DOS EFLUENTES

Victor Miguel da Silva Pinto
Raquel Oliveira Cristóvão
Ramiro José Espinheira Martins



**INDÚSTRIA DE CONSERVAS DE PEIXE:
CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DOS EFLUENTES**



**Victor Miguel da Silva Pinto
Raquel Oliveira Cristóvão
Ramiro José Espinheira Martins**

**INDÚSTRIA DE CONSERVAS DE PEIXE:
CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DOS EFLUENTES**

1ª Edição

**Quipá Editora
2021**

Copyright © dos autores.
Todos os direitos reservados.

O conteúdo desta obra, os dados apresentados, bem como sua revisão ortográfica e gramatical são de responsabilidade de seus autores, detentores de todos os Direitos Autorais.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P659 Pinto, Victor Miguel da Silva

Indústria de Conservas de Peixe: Caracterização e Tratamento dos Efluentes / Victor Miguel da Silva Pinto , Raquel Oliveira Cristóvão e Ramiro José Espinheira Martins. — Iguatu, CE : Quipá Editora, 2021.

113 p. : il.
ISBN 978-65-89973-55-3

1.Conserva de peixe. 2.Efluentes. I. Raquel Oliveira Cristóvão. II. Ramiro José Espinheira Martins. III. Título.

CDD 660

Obra publicada pela Quipá Editora em novembro de 2021.

www.quipaeditora.com.br
@quipaeditora

APRESENTAÇÃO

O não tratamento e o tratamento inadequado das águas residuais industriais diria que é um problema para os coletores públicos, bem como para as ETARs. Normalmente as indústrias alimentares não têm um tratamento adequado para as suas águas residuais. As indústrias conserveiras não fogem à regra e o tratamento que impõem aos seus efluentes antes da sua descarga para a rede pública é insuficiente relativamente aos teores de matéria orgânica, óleos e gorduras e salinidade que estas águas apresentam.

Neste contexto, desenvolveu-se um estudo no Instituto Politécnico de Bragança em parceria com a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, com o objetivo de avaliar a tratabilidade e a biodegradabilidade das águas residuais de uma indústria de conservas de peixe em regime aeróbio e anaeróbio, analisando também a influência da quantidade de matéria orgânica, salinidade e das gorduras do efluente nestes mesmos testes.

Para este estudo foram realizadas várias análises de forma a verificar a variabilidade deste tipo de efluentes através da recolha sazonal de amostras e de uma caracterização exaustiva. As amostras foram recolhidas entre novembro de 2013 e junho de 2014, tendo sido caracterizadas cerca de 20 amostras.

Os principais resultados da caracterização efetuada permitem identificar uma relação direta entre a quantidade de poluentes (CQO, CBO, O₂G, etc.) e a carga orgânica do efluente. Foi possível também verificar a elevada biodegradabilidade do efluente, na ordem do 59%, requisito importante, para tratar este tipo de águas residuais através de processos biológicos. Assim, foi possível concluir que os tratamentos biológicos são uma boa opção para tratar as águas residuais de uma indústria conserveira. De forma a decidir qual o melhor tratamento a aplicar, efetuaram-se estudos de biodegradabilidade por respirometria, em meio aeróbio e anaeróbio. É de notar que foi em meio aeróbio que se verificaram os melhores resultados, com remoções da CQO de aproximadamente de 70% e com velocidades de degradação de 5524 mg O₂.g⁻¹ CQO.d⁻¹ enquanto nos testes em meio anaeróbio a eficiência de remoção foi de 17%, com uma velocidade de degradação na ordem dos 57 mg O₂.g⁻¹ CQO.d⁻¹.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - Introdução	07
1.1 Enquadramento	07
1.2 Objetivos	08
1.3 Organização do Livro	10
 CAPÍTULO 2 - Indústria Conserveira	 11
2.1 Breve Enquadramento	11
2.2 Descrição do Processo de Fabrico de Conservas de Peixe	14
2.2.1 Receção da Matéria-Prima	14
2.2.2 Salmoura	15
2.2.3 Evisceração e Descabeçamento	15
2.2.4 Lavagem e Cozedura	15
2.2.5 Enlatamento	17
2.2.6 Adição de Molho	17
2.2.7 Cravação	18
2.2.8 Lavagem de Latas	18
2.2.9 Esterilização	18
2.2.10 Arrefecimento	19
2.2.11 Embalamento	19
2.3 Efluentes Industriais	21
2.3.1 Produção de Águas Residuais	21
2.3.2 Problemas Ambientais	23
2.4 Quadro Legal	24
2.4.1 Na União Europeia	25
2.4.2 Em Portugal	26
2.5 Processos de Tratamento das Águas Residuais de uma Indústria de Conservas de Peixe	30
2.5.1 Pré-Tratamento	31
2.5.1.1 Gradagem	32
2.5.1.2 Filtração	32
2.5.2 Tratamento Primário	33
2.5.2.1 Decantação	33
2.5.2.2 Sedimentação	33
2.5.2.3 Flutuação/Flotação	35
2.5.2.4 Coagulação - Floculação	35
2.5.3 Tratamento Secundário	36
2.5.3.1 Lamas Ativadas	37
2.5.3.2 Digestão Anaeróbia	38
2.5.3.3 Lagoas	39
2.5.3.4 Filtros Biológicos	40
2.5.4 Tratamento Terciário	42
2.5.4.1 Osmose Inversa	42
2.5.4.2 Desinfecção por Radiação UV	43
 CAPÍTULO 3 – Materiais e Métodos	 44
3.1 Caracterização do Efluente	46
3.1.1 Sólidos Suspensos Totais (SST) – 2540B	46
3.1.2 Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) – 2540E	47
3.1.3 Fósforo Total – Método do Ácido Ascórbico – 4500-PE	47
3.1.4 Carência Química de Oxigénio – Método de Refluxo Aberto – 5220B	48

3.1.5 Carência Bioquímica de Oxigênio – Método de Diluição – 5210A	49
3.1.6 Óleos e Gorduras – Método Gravimétrico – 5520B	49
3.1.7 Compostos Orgânicos Solúveis e Azoto Total Solúvel	50
3.1.8 Azoto Amoniacal – Método do Elétrodo Seletivo - 4500 NH ₃ D	51
3.1.9 Aniões e Catiões – Cromatografia Iônica	52
3.2 Respirometria	54
3.3 Testes Anaeróbios - Método de Sensores Óticos	56
3.4 Matriz de Correlação	57
3.5 Cinética de Consumo de Matéria-Orgânica – Modelo de Pseudo 1ª Ordem	58
3.6 Modelo de Gompertz	59
 CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussão	 62
4.1 Caracterização do Efluente	62
4.1.1 Matriz de Correlação Inter-Paramétrica	70
4.2 Respirometria	74
4.3 Tratamento Anaeróbio	82
4.4 Comparação entre Degradação Aeróbia e Anaeróbia	88
 CAPÍTULO 5 - Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro	 91
5.1 Sugestões para Trabalho Futuro	92
 Referências Bibliográficas	 93
Anexos	100

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 ENQUADRAMENTO

Qualquer tipo de alimento que é colhido em abundância, e que não se consegue escoar em determinadas épocas do ano, deve ser preservado. Algumas variedades de peixe têm essa variação sazonal e, portanto, o excedente deve ser tratado de forma a obter uma distribuição igual ao longo do ano. O processo de enlatamento foi iniciado na década de 1795, quando um francês confeitoiro, Nicolas Appert, descobriu que a aplicação de calor a um alimento selado em garrafas de vidro, o preservava da deterioração. A grande quantidade de peixe e a sua qualidade, a extensão da linha de costa e a tradicional inclinação para as artes de pesca, aliadas à simplicidade da técnica, criaram condições de excelência ao estabelecimento da indústria conserveira portuguesa.

A indústria de conservas de peixe é caracterizada por diversos fatores: elevada dependência do setor primário; produção estacionária, que leva à necessidade de manter grandes stocks de matéria-prima, com acréscimo dos custos de produção; localização geográfica sobretudo no litoral; adaptabilidade do sistema operacional a mudanças no mercado; forte dependência de financiamento para pagar antecipadamente a matériaprima.

A industrialização e o surgimento de novas tecnologias e produtos não só promoveram, ao longo dos últimos anos, o progresso, como originaram também vários problemas ambientais. Os principais problemas ambientais deste tipo de indústria relacionam-se, principalmente, com o consumo de grandes quantidades de água, que ocorre em operações de limpeza, lavagem, refrigeração, descongelamento, remoção de gelo, etc.. Consequentemente, há a produção de grandes quantidades de águas residuais, que são de tratamento particularmente difícil devido ao alto teor de matéria orgânica, de sais e de óleos e gorduras. Outros problemas ambientais neste tipo de indústria são as emissões gasosas, os odores e os resíduos sólidos. No entanto, as emissões gasosas não se consideram de grande importância, uma vez que são relativamente baixas.

Atualmente as indústrias de conservas de peixe só efetuam um pré-tratamento das suas águas residuais, normalmente por crivagem, filtração e/ou decantação, para remoção das partículas mais grosseiras. No entanto, há a necessidade de considerar o tratamento dos seus efluentes de modo a cumprirem os limites de descarga de águas residuais industriais, fixados no Decreto-lei N° 236/98. No entanto, a eficiência global do tratamento varia de acordo com as tecnologias aplicadas. Naturalmente não existe um processo de tratamento universal para todo o tipo de indústrias, contudo, indústrias com efluentes semelhantes, apresentam operações de tratamento unitárias idênticas. O tratamento primário é normalmente utilizado para remover os sólidos suspensos presentes na água residual e inclui, por exemplo, sistemas de grades, equalização, coagulação-floculação e sedimentação. No entanto, as águas residuais após terem sido sujeitas a um tratamento primário ainda não cumprem os requisitos legais para descarga, pelo que se impõe a implementação de um tratamento secundário. No caso de efluentes biodegradáveis, o tratamento secundário é, essencialmente, um tratamento biológico. Existem diferentes tipos de tratamentos biológicos, nomeadamente processos aeróbicos, anaeróbicos, anóxicos, facultativos e processos combinados. Os métodos biológicos mais utilizados para a remoção da matéria orgânica de águas residuais de indústrias de conservas de peixe são os processos de lamas ativadas, a digestão anaeróbica, as lagoas e os filtros biológicos.

1.2 OBJETIVOS

Com o presente estudo pretendeu-se avaliar o nível de biodegradabilidade, bem como o melhor método a aplicar no tratamento de águas residuais da indústria de conservas de peixe. Para tal, começou-se por avaliar a variabilidade de composição deste tipo de efluentes através de uma recolha sazonal e caracterização exaustiva (Figura 1.1). Posteriormente, avaliou-se a sua biodegradabilidade, em regime aeróbio, analisando a influência da quantidade de matéria orgânica, da salinidade e dos óleos e gorduras presentes no efluente. Avaliou-se também, em alternativa, a biodegradabilidade em regime anaeróbio, tendo em conta a quantidade de matéria orgânica, salinidade e óleos/gorduras no efluente.

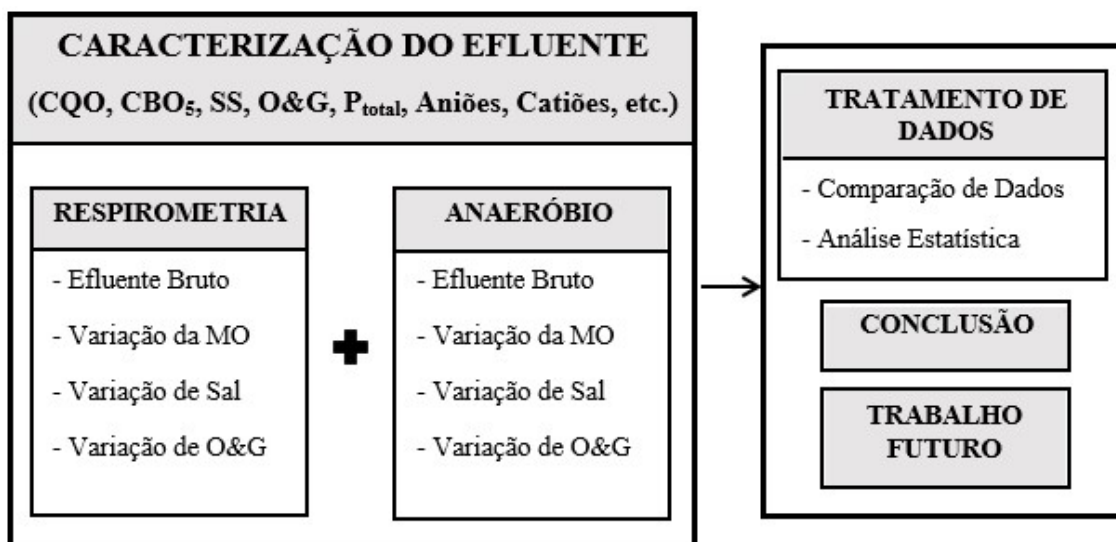


Figura 1.1 – Síntese dos objetivos estabelecidos

A concretização destes objetivos envolveu o desenvolvimento de um plano experimental sistemático, com a realização de várias tarefas:

- Caracterização do efluente, com a recolha de amostras pontuais (de manhã ou de tarde), em diferentes dias do ano ou de amostras compostas diárias ou semanais, para uma melhor perceção da sua variabilidade.
- Realização de ensaios de respirometria para avaliação da biodegradabilidade em regime aeróbio, de algumas das amostras utilizadas para a caracterização do efluente.
- Realização de ensaios para avaliar a biodegradabilidade em regime anaeróbio de várias das amostras utilizadas na caracterização e nos ensaios de respirometria.
- Aplicação de modelos cinéticos à biodegradação em regime aeróbio e em regime anaeróbio.
- Elaboração de uma matriz de correlação inter-paramétrica, com base nos resultados analíticos da caracterização das amostras.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO LIVRO

Este livro está organizado em cinco partes. A primeira parte consiste neste capítulo introdutório, onde é apresentado um breve enquadramento do tema em estudo, assim como a motivação e os objetivos que levaram ao seu desenvolvimento.

Na segunda parte, designada por *Indústria Conserveira*, é descrita de forma sucinta a indústria conserveira, dando especial atenção aos problemas ambientais que apresenta, nomeadamente aos efluentes descarregados. É também feita uma descrição do quadro legal a nível europeu e nacional, fazendo um apanhado histórico dos principais diplomas legais e documentos com relevância regulamentar. Por fim, apresenta-se um pequeno resumo das técnicas de tratamento deste tipo de efluentes, dando ênfase ao tratamento biológico.

A terceira parte, *Materiais e Métodos*, descreve todo o trabalho experimental realizado. É abordada a caracterização do efluente, com referência às análises a que foi submetido, bem como aos materiais, aos reagentes e equipamentos utilizados. Neste capítulo, são também descritos de forma pormenorizada os ensaios de avaliação da biodegradabilidade, tanto em regime aeróbio, como anaeróbio: tipos de testes efetuados, metodologia aplicada e materiais usados.

A quarta parte, intitulada *Resultados e Discussão*, é dedicada à apresentação e tratamento dos resultados, incluindo a aplicação de modelos e o estabelecimento de uma matriz de correlação. São, assim, apresentados os resultados obtidos na caracterização das águas residuais da indústria de conservas de peixe e são expostas algumas observações relevantes. São ainda apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de respirometria em meio anaeróbio e digestão anaeróbia.

A última parte corresponde às principais *Conclusões* do trabalho efetuado e às sugestões para *Trabalho Futuro*, isto é, o que deve ser ainda estudado, partindo dos resultados obtidos nesta investigação, com destaque para os aspetos positivos, mas sem esquecer as lacunas mais evidentes.

CAPÍTULO 2

INDÚSTRIA CONSERVEIRA

2.1 BREVE ENQUADRAMENTO

A pesca teve, desde o início dos tempos, um papel relevante na alimentação humana, apresentando um crescimento acelerado após a Segunda Guerra Mundial até aos anos 80. Contudo, recentemente, têm-se registado problemas graves de escassez, principalmente devido ao desrespeito da natureza por parte do Homem (Filho e Siqueira, 1997).

Segundo a Food and Agriculture Organization (FAO), a produção pesqueira mundial apresentou um crescimento extraordinário nos últimos sessenta anos. Em 1950 a produção mundial de pescado por captura era cerca de 17 milhões de toneladas. Em 1961 a produção dobrou, alcançando 34,8 milhões de toneladas e em 1983 a captura quadruplicou relativamente a 1950, com 68,3 milhões de toneladas. No entanto, se por um longo período de tempo o aumento de produção pesqueira teve como base a pesca marítima, a partir de 1990 a aquacultura passou a destacar-se significativamente no cenário mundial, acrescentando cerca de 13,1 milhões de toneladas de pescado às 85,9 milhões de toneladas capturadas no ambiente natural (águas marinhas e continentais). Desde então, a aquacultura em águas doces e salgadas tem participado de forma crescente, anualmente, na produção mundial de pescado (FAO, 2012).

O consumo global de peixe multiplicou desde 1973 e os países em desenvolvimento são, na sua maioria, os responsáveis por todo esse crescimento. O consumo total de peixe per capita entre 1973-1997 nos países em desenvolvimento aumentou de 7,3 kg/habitante/ano para 14,0 kg/habitante/ano, no entanto desceu de 22,6 kg/habitante/ano para 21,7 kg/habitante/ano, no caso dos países desenvolvidos, no mesmo intervalo de tempo. Para o ano de 2020 prevê-se que o consumo de peixe per capita seja de 16,2 e 21,5 kg/ano para os países em desenvolvimento e desenvolvidos, respetivamente (Delgado *et al.*, 2003).

Atualmente a produção pesqueira mundial, pesca selvagem e aquacultura, tem atingido níveis históricos: cerca de 148 milhões de toneladas de peixe em 2010 e 154 milhões de toneladas em 2011 (FAO, 2012). Em 2013 a produção pesqueira mundial atingiu um novo recorde, com 160 milhões de toneladas, contra 157 milhões de toneladas no ano anterior (FAO, 2014).

O aumento da quantidade de pescado com o decorrer dos anos deve-se ao grande desenvolvimento de diversos fatores: sofisticação dos processos de captura, desenvolvimento das artes de pesca a nível tecnológico e económico, utilização e aplicação de diversos equipamentos desenvolvidos cientificamente, etc. Desta forma a pesca ganhou uma nova dimensão passando de uma simples atividade de subsistência para uma atividade económica que prosperou no tempo (Amorim, 2003).

Em Portugal a pesca teve um impacto comercial a partir do século XIV, sendo a sardinha a principal espécie capturada. O apogeu da atividade pesqueira foi em 1964 com um máximo histórico (158 mil toneladas), onde mais de 40% das capturas totais por ano são sardinhas (Stratoudakis e Silva, 2001). Com o passar do tempo, ao contrário dos outros países da Europa e do Mundo, a produção nacional nunca mais voltou a aproximar-se das capturas registadas nos anos 60; apesar de ter sido registada uma ligeira melhoria no início dos anos 80, registou-se um novo decréscimo em 1986, correspondente ao ano de adesão à Comunidade Económica Europeia (CEE) (Souto, 2003).

Em 2012, Portugal gerou um volume de capturas de pescado fresco em portos nacionais de 197.512 toneladas, menos 9,1% do que no ano anterior, envolvendo 4.653 embarcações de pesca e mais de 16 mil pescadores (INE, 2013). Relativamente à aquacultura, Portugal demonstrou um aumento global em 1990, seguindo-se um período de flutuação (FAO, 2005).

Para além do consumo direto de peixe fresco, o peixe é também utilizado no grande segmento da transformação: congelado, em conserva e curado, como é possível verificar pela Figura 2.1. Em 2010, o peixe destinado ao consumo humano foi comercializado principalmente vivo e fresco (46,9%), seguindo-se o pescado congelado (29,3%), o preparado em conserva (14%) e o curado (9,8%) (FAO, 2012).

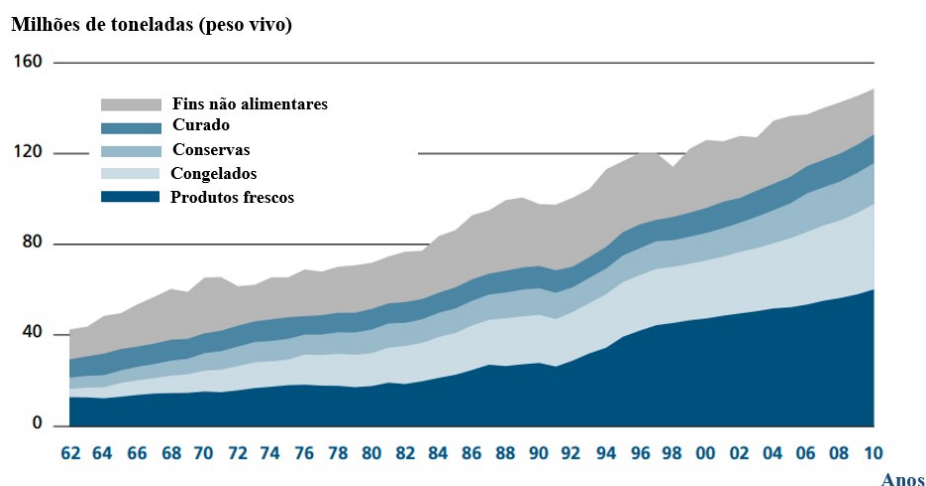


Figura 2.1- Utilização mundial das espécies pesqueiras por tipo de mercado (adaptado de FAO, 2012)

Neste trabalho é feita uma análise ao setor das conservas. A transformação e a conservação de peixe tiveram início durante o domínio romano, século XVIII (Long *et al.*, 2005). Nicolas Apert descobre em 1795 o princípio da conservação pelo calor em recipientes hermeticamente fechados, lançando assim as bases da indústria conserveira (Castro e Melo, 2010), convertendo-se num importante fator de desenvolvimento económico das regiões costeiras, contribuindo para a fixação das populações.

O setor de conservas é geralmente visto como o principal segmento da indústria transformadora da pesca a nível nacional. Em 1938 existiam 152 fábricas de conservas em Portugal, que produziam cerca de 34.000 toneladas de conservas de peixe. Atualmente existem 20 em operação, que produzem 58.500 toneladas de conservas de peixe (Castro e Melo, 2010), e sete delas estão localizadas a norte do Rio Douro.

Nas preparações de conservas dos últimos anos, a sardinha foi sempre a principal matéria-prima, contribuindo com cerca de 40%, seguindo-se o atum, com uma percentagem de produção sempre acima dos 30% (Figura 2.2).

Cerca de 60% das nossas conservas destinam-se ao mercado externo o que caracteriza esta indústria como um setor exportador, desde longa data. Os principais destinos de exportação das conservas de peixe portuguesas são: França, Itália e Inglaterra (Castro e Melo, 2010; INE, 2013).

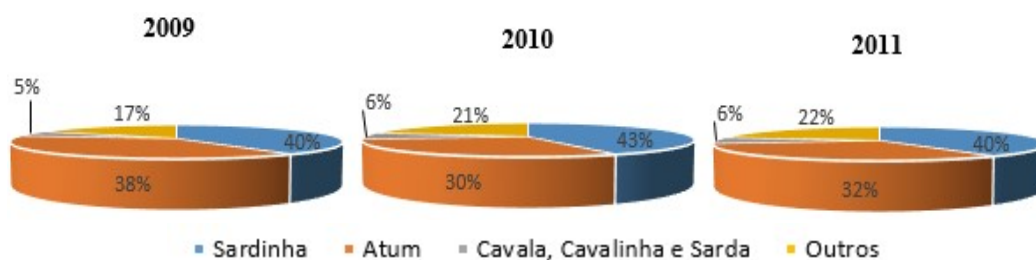


Figura 2.2 - Tipos de conservas por categoria de pescado para os anos 2009, 2010 e 2011 (adaptado INE, 2013)

2.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE FABRICO DE CONSERVAS DE PEIXE

Os processos produtivos de fabricação de conservas de peixe podem diferir uns dos outros, em função do produto que se pretende obter, mas, de certa forma, têm etapas gerais semelhantes. Nas conserveiras de sardinha as principais etapas são: a receção de matéria-prima, lavagem, salmoura, evisceração e descabeçamento, cozimento, enlatamento, adição de molho, cravação, lavagem de latas, esterilização, arrefecimento e embalamento.

2.2.1 RECEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Nesta etapa dá-se a entrada de produtos frescos ou congelados. Quando a matériaprima chega à conserveira, passa por um controlo de qualidade, que pode ser visual ou através de técnicas analíticas (químicas e sensoriais) (Long *et al.*, 2005).

Se o peixe fresco rececionada for preparada ou transformada logo após a sua chegada, passa à etapa seguinte, caso contrário, o excedente tem de ser congelado, passando por diversas etapas (Nunes *et al.*, 2004): colocação em câmaras de conservação e imersão em gelo, com sal, durante 20 minutos; lavagem em água fria num tanque e formação de uma camada protetora de água; armazenamento em câmaras, a uma temperatura de -18°C (Nunes *et al.*, 2004; Long *et al.*, 2005; Monraia *et al.*, 2006).

2.2.2 SALMOURA

Nesta etapa o peixe é colocado numa solução de salmoura durante aproximadamente 15 minutos para peixe congelado e 45 a 75 minutos no caso de ser fresco (Nunes *et al.*, 2004). Esta operação tem como objetivo remover as escamas soltas, impurezas e mucosidades que estejam no peixe. A finalidade da imersão do peixe em salmoura em muitas conserveiras é melhorar a textura do músculo e a aderência da pele, complementando a lavagem e aumentando a concentração de sal no peixe. A salmoura deve ser renovada tantas vezes quantas as necessárias, para evitar a acumulação de impurezas e a multiplicação de microrganismos tolerantes/resistentes a elevadas concentrações salinas (Monraia *et al.*, 2006).

2.2.3 EVISCERAÇÃO E DESCABEÇAMENTO

Nesta operação pretende-se eliminar a cabeça, as vísceras e outros restos (Long *et al.*, 2005). O peixe é recolhido em cestos perfurados que são colocados em cima das mesas de trabalho, onde se procede à evisceração, descabeçamento, eliminação de escamas, etc. Este trabalho pode ser efetuado de forma manual ou mecânica dependendo das condições de trabalho na instalação (Nunes *et al.*, 2004; Long *et al.*, 2005). Em ambos os casos, deve-se evitar a rotura das vísceras, prevenindo desta forma a contaminação do músculo do peixe com microrganismos. No final deve-se verificar que não existe qualquer vestígio de vísceras, que possa provocar alterações no produto final, levando à desvalorização comercial do mesmo (Monraia *et al.*, 2006).

2.2.4 LAVAGEM E COZEDURA

Antes de levar o peixe ao forno para cozer, este é novamente lavado. O processo de lavagem é de vital importância, porque a matéria-prima tem de possuir as condições adequadas para que o produto final seja de qualidade. A lavagem é feita por meio de

chuveiros, com água do mar ou água potável, ou então através de bolsas de limpeza (Nunes *et al.*, 2004).

O peixe é colocado em grelhas de inox que são, em seguida, introduzidas em fornos (Figura 2.3), onde ocorre a sua cozedura a vapor a uma temperatura de 98°C durante 4 minutos (Monraia *et al.*, 2006). Em algumas indústrias a cozedura ocorre dentro da lata e, quando assim é, as latas passam pelo forno de vapor, levando à cozedura do peixe, a uma temperatura de 100-105°C por 30 a 35 minutos (Nunes *et al.*, 2004). O tempo e temperatura desta operação devem ser estabelecidos em função do tamanho e do teor em gordura do peixe, de modo a evitar que, no produto final, venha a aparecer um excesso de resíduo aquoso no molho.



Figura 2.3 – Grelhas de cozedura numa indústria de conservas de peixe

No entanto, a heterogeneidade da composição química do peixe, não permite recomendar tempos e temperaturas de cozedura exatos. Como referência, utilizam-se os valores de perda de peso entre os 19 e os 22%. A cozedura tem por função cessar a atividade bacteriana e enzimática e expulsar a água, que de outra forma iria aparecer no molho após a esterilização.

Esta operação deve ser seguida de uma refrigeração e secagem, com o objetivo de reduzir a quantidade de água que permanece no peixe ou nas latas após a cozedura (Monraia *et al.*, 2006).

2.2.5 ENLATAMENTO

No fim do cozimento, o peixe é retirado dos fornos e colocadas nas latas de conserva. O peixe pode ser colocado na lata já cozido (em grelhas) ou em cru. Neste caso, a operação de enlatamento pode ser efetuada manual (Figura 2.4) ou mecanicamente. As embalagens metálicas mais utilizadas são de folha-de-Flandres ou alumínio, de diversos formatos e capacidades. A importância desta etapa reflete todo o trabalho feito até ao momento (Monraia *et al.*, 2006).



Figura 2.4 – Operação manual de enlatamento

2.2.6 ADIÇÃO DE MOLHO

Nesta fase ocorre o enchimento das latas com o molho de cobertura. Existem diversos tipos de molhos de cobertura: molho de tomate, óleos refinados, marinados com ou sem vinho, azeite, etc. Após a preparação, estes molhos devem ser utilizados no espaço de tempo mais curto possível (Long *et al.*, 2005).

As latas com o peixe já cozido são levadas a um posto de abastecimento de molho, onde este é adicionado automaticamente. Normalmente, o molho é bombeado continuamente e há recuperação do molho derramado (Nunes *et al.*, 2004). Quando o meio de cobertura apresentar um componente sólido, este deve ser adicionado separadamente, de uma forma manual, antes da adição mecânica do componente líquido (Monraia *et al.*, 2006).

2.2.7 CRAVAÇÃO

A cravação é a operação pela qual se faz mecanicamente a união do tampo e do corpo da lata, de modo a obter uma embalagem hermeticamente fechada. O fecho das latas é uma operação importante, visto que dela depende a garantia da conservação deste produto (Monraia *et al.*, 2006).

2.2.8 LAVAGEM DE LATAS

As latas são lavadas com vapor de água e detergente, de forma automática ou manual (Nunes *et al.*, 2004). As latas devem ser lavadas com água quente (aproximadamente 40°C) e, caso seja utilizado detergente, este deve ser adequado para a indústria alimentar (Monraia *et al.*, 2006). A finalidade da lavagem é remover os resíduos acumulados na superfície das latas e evitar as incrustações dos mesmos durante a fase de esterilização (Long *et al.*, 2005).

2.2.9 ESTERILIZAÇÃO

Esta etapa consiste em submeter a lata a um tratamento térmico, suficiente para destruir ou inativar qualquer microrganismo que possa proliferar e que, com o tempo, acabaria por provocar a deterioração do produto. Nesta etapa as latas são submetidas a pressão e temperaturas elevadas, durante longos períodos de tempo (Long *et al.*, 2005).

As latas são colocadas em carros de esterilização e posteriormente em autoclaves onde é efetuada a esterilização, como mostrado na Figura 2.5. A autoclave deve apresentar sempre a mesma temperatura de esterilização em todos os seus pontos, devendo ser feitos ensaios de distribuição de calor, colocando termopares em diferentes zonas da autoclave (Monraia *et al.*, 2006).



Figura 2.5 – Carrinho de esterilização e autoclave

2.2.10 ARREFECIMENTO

O arrefecimento dos recipientes deve ser efetuado com água potável, sem prejuízo da presença de eventuais aditivos químicos utilizados em conformidade com as boas práticas tecnológicas, a fim de impedir a corrosão da aparelhagem e das embalagens (latas). Esta etapa é importante na medida em que se for mal executada pode alterar as características organoléticas dos produtos devido a um sobre cozimento (Monraia *et al.*, 2006).

2.2.11 EMBALAMENTO

As latas são introduzidas em caixas de papelão. Esta operação pode ser efetuada de forma manual ou através de máquinas automáticas. Em seguida ocorre a paletização das caixas, para facilitar o seu transporte. No entanto, as caixas devem observar um período de quarentena até serem expedidas (Monraia *et al.*, 2006).

Existem diversos fluxogramas que podem dar uma ideia de como estes processos funcionam. Um dos possíveis fluxogramas de produção de conservas de peixe é apresentado na Figura 2.6.

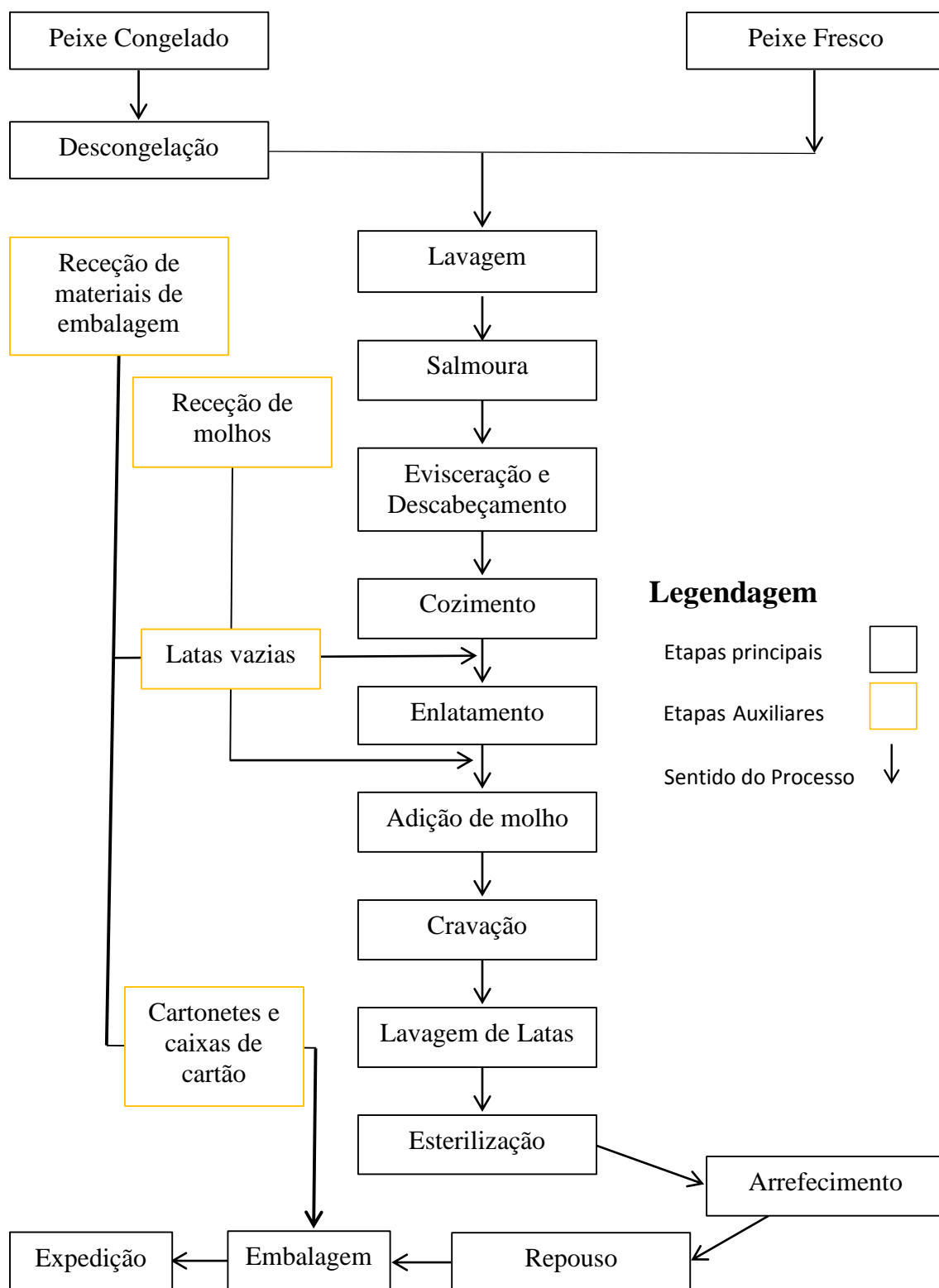


Figura 2.6 – Fluxograma do processo de conserva de peixe (Adaptado de Monraia *et al.*, 2006; Poveira, 2012)

2.3 EFLUENTES INDUSTRIAIS

Os principais problemas ambientais das indústrias de processamento de peixe prendem-se, fundamentalmente, com o elevado consumo de água e a consequente elevada produção de efluentes contaminados, com a produção de poluentes gasosos e, ainda, com a produção de resíduos sólidos. Normalmente o processamento de peixe produz efluentes com uma elevada quantidade de matéria orgânica, óleos e gorduras e elevados níveis de NaCl. Estas características induzem dificuldades no seu tratamento por processos biológicos (Méndez *et al.*, 1992).

Os poluentes atmosféricos são essencialmente odores desagradáveis e devem-se ao armazenamento de resíduos sólidos ou caixas sujas da receção de matéria-prima no exterior da fábrica, aos vapores de cozimento e ao estancamento das águas residuais (IHOBE, 1999; Long, 2001). Os resíduos formados nesta indústria podem ter várias formas, como peles, espinhas e carnes, provenientes da etapa de descabeçamento e evisceração ou outros restos vindos da etapa de enlatamento, que não foram possíveis retirar anteriormente. (Soto, 1990; IHOBE, 1999; Long, 2001). Os poluentes atmosféricos e os resíduos não têm um impacto tão significativo como as águas residuais geradas neste tipo de indústria, pelo que neste trabalho decidiu-se focar sobretudo no estudo da tratabilidade deste tipo de efluentes industriais.

2.3.1 PRODUÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS

A produção de águas residuais em unidades de processamento de peixe é variável, dependendo da época de produção e/ou tipo de peixe e processos utilizados. O tratamento destes efluentes é complexo, devido à presença de compostos proteicos e à elevada concentração de NaCl (superior a 30 g/L), principalmente no caso da produção de conservas (Gharsallah *et al.*, 2002).

O consumo de água nestas indústrias varia entre 2,2 m³/ton e 42,8 m³/ton, com uma média de 19,5 m³/ton de peixe processado. Este valor inclui o volume total de água para qualquer utilização pretendida, ou seja, tanto para as etapas de processamento do peixe, como para operações auxiliares (Canales e Vidal, 2002).

Com exceção da água de arrefecimento, todos os efluentes gerados no processamento de conservas de peixe deveriam ser direcionados para uma estação de tratamento de águas residuais (Canales e Vidal, 2002). As águas residuais das conserveiras de peixe têm origem sobretudo nos seguintes processos:

- Águas de salmoura provenientes do tratamento e lavagem do peixe;
- Gelo derretido contaminado com sangue, água de descongelamento e água de lavagem da etapa de receção da matéria-prima;
- Água contendo sangue, vísceras e restos de peixe, gerada na etapa de descabeçamento e evisceração;
- Sangue e resíduos líquidos da etapa de cozimento;
- Óleos e restos provenientes dos molhos de cobertura;
- Águas provenientes das etapas de lavagem de latas, equipamentos e instalações.

A caracterização deste tipo de águas é muito importante de forma a ter-se uma ideia do tratamento adequado a aplicar. As águas residuais das indústrias de conservas de peixe não apresentam todas as mesmas características, sendo que existem vários fatores relevantes para a carga poluente das águas residuais, como o tipo de processamento, o material utilizado ou tipo de peixe, a rotina de funcionamento da fábrica, etc.. A Tabela 2.1 apresenta valores da literatura para óleos e gorduras (O&G), carência bioquímica de oxigénio (CBO_5) e sólidos suspensos totais (SST) presentes nas águas residuais de uma indústria de conservas, dependendo do tipo de peixe que é processado (Middlebrooks, 1979; Economopoulos, 1993).

Tabela 2.1 - Características de águas residuais da indústria de conservas de peixe

Efluente	Água residual ($\text{m}^3\cdot\text{ton}^{-1}$)	CBO_5 ($\text{kg}\cdot\text{ton}^{-1}$)	O&G ($\text{kg}\cdot\text{ton}^{-1}$)	SST ($\text{kg}\cdot\text{ton}^{-1}$)
Pescado (manual)		3,3	0,348	1,4
Pesacado (mecânico)		11,9	2,5	8,9
Sardinha	8,7	9,2	1,7	5,4
Atum	25	6,8-20	1,7-13	3,8-17
Salmão (manual)	4	21	1,5	1,2
Salmão (mecânico)	18,5	50,8	6,5	20,3

2.3.2 PROBLEMAS AMBIENTAIS

A elevada carga orgânica presente nos efluentes das conserveiras é, em grande parte, a responsável pelos problemas ambientais deste tipo de indústrias. Cerca de 90% da carência química de oxigénio (CQO) existente nas águas residuais é originada na receção e lavagem do peixe (Battistoni e Fava, 1995). O efluente salino provém fundamentalmente da utilização de águas de salmoura e da cozedura do peixe com níveis de salinidade entre 2,0% e 3,0% (Dan, 2001).

A Tabela 2.2 apresenta os principais poluentes presentes nas águas residuais da indústria conserveira de peixe e as respetivas fontes de contaminação.

Tabela 2.2 - Principais poluentes nas águas residuais da indústria de conservas de peixe e origem da contaminação (adaptado de Canales e Vidal, 2002)

Parâmetros	Principais fontes
Matéria orgânica (CBO ₅ , COT)	Evisceração e descabeçamento, Lavagem, Cozedura
Sólidos em Suspensão	Evisceração e descabeçamento (espinhas e restos)
Óleos e gorduras	Cozedura e Lavagem das latas
Fosfatos e azoto	Evisceração, Esterilização (desinfetantes e detergentes)
Cloretos	Salmoura
Detergentes	Esterilização, Limpeza (desinfetantes e detergentes)

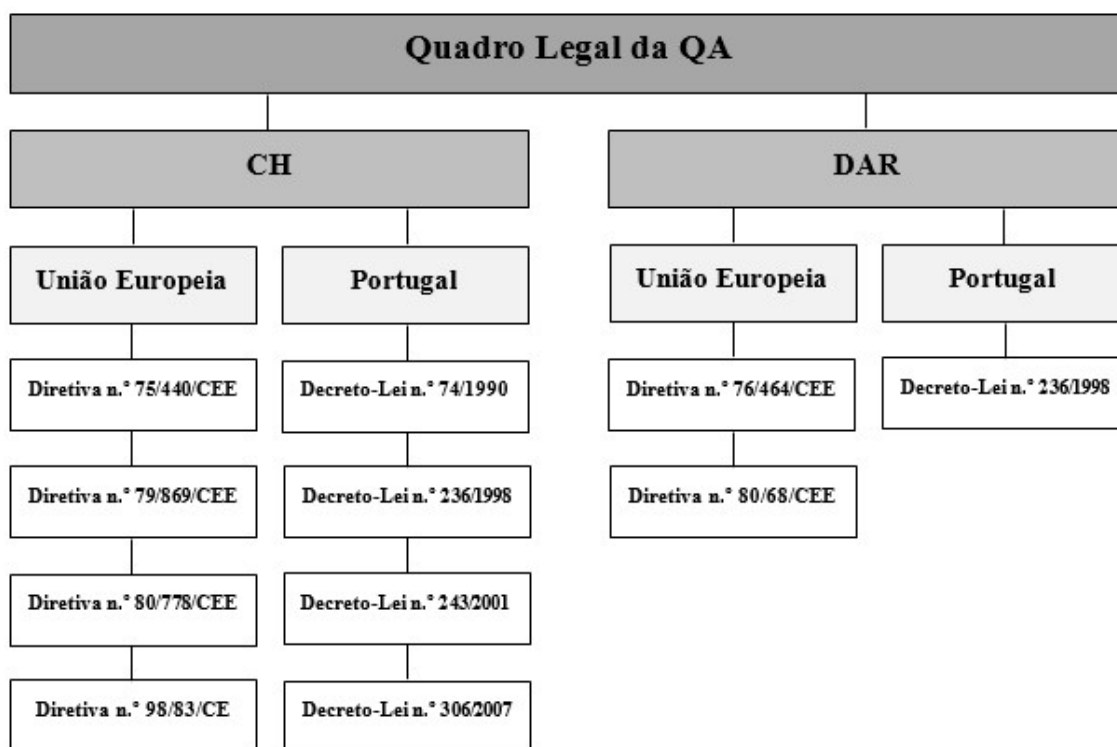
A elevada carga orgânica presente nas águas residuais do setor conserveiro faz com que a sua descarga direta para o ambiente possa gerar verdadeiros problemas de poluição. Estes problemas podem agravar-se caso a descarga ocorra em rios com baixo caudal, uma vez que a degradação da matéria orgânica consome o oxigénio dissolvido, podendo provocar condições de anoxia, prejudicial à maior parte da fauna aquática (Soto, 1990; IHOBE, 1999). Os sólidos suspensos que se encontram também presentes nestes efluentes geram uma turvação que dificulta a passagem da luz, impedindo a fotossíntese e diminuindo a concentração de oxigénio dissolvido. As indústrias de processamento de peixes requerem uma grande quantidade de sal (NaCl) para a conservação de peixes. O elevado teor de salinidade provoca a salinização dos rios afetando, deste modo, a qualidade da água para produção de água para consumo humano e para irrigação, com consequências económicas, sociais e ambientais graves. Estas grandes concentrações de NaCl nos efluentes causam também uma redução na

eficiência de remoção da CQO, uma vez que os microrganismos presentes nos processos de tratamento biológico não toleram, em geral, concentrações de NaCl superiores a 3,0 - 5,0% (Kargi e Uygur, 1997). Os óleos e gorduras presentes nos efluentes criam nos rios uma camada de gordura que também prejudica a oxigenação da água e a fotossíntese, desequilibrando todo o ecossistema aquático.

Outro problema a ter em conta é a temperatura do efluente, pois o aumento da temperatura diminui a concentração de oxigénio dissolvido, provocando uma vida aquática mais vulnerável a doenças, parasitas e substâncias tóxicas (Long *et al.*, 2005).

2.4 QUADRO LEGAL

Existem diversos diplomas legais para a qualidade da água, sendo que neste documento serão apenas referenciados os mais relevantes para o tema abordado. A Figura 2.7 identifica os diplomas legais mais importantes relativos à qualidade da água (QA) para consumo humano (CH) e para descargas de águas residuais (DAR).



O Decreto-lei n.º 74/1990 foi revogado pelo Decreto-Lei n.º 236/1998, e o Decreto-lei n.º 243/2001 foi revogado pelo Decreto-Lei n.º 306/2007

Figura 2.7 – Diplomas legais e documentos técnicos relevantes em matéria de QA na União Europeia e em Portugal

2.4.1 NA UNIÃO EUROPEIA

Na década de 70, o Conselho da União Europeia aprovou a Diretiva 75/440/CEE, do Conselho, de 16 de junho, tendo por base os requisitos que a água deve satisfazer após a aplicação dos tratamentos apropriados, estabelecendo, assim, uma primeira abordagem por parte da União Europeia (UE) à qualidade da água, tendo em conta alguns parâmetros relacionados com o estado físico, químico e biológico da água. Esta abordagem tem como objetivos a proteção da saúde pública e o controlo das águas superficiais destinadas à produção de água potável, reduzindo a poluição da água e protegendo-a contra uma degradação posterior. Esta diretiva visa os processos de tratamentos mais adequados para atingir os valores limites definidos pela UE.

Um ano depois de lançada a Diretiva 75/440/CEE, a Comissão Europeia (CE) chegou à conclusão que nesta diretiva não havia qualquer impedimento ou legislação que protegesse o meio aquático de substâncias perigosas. Assim, a 4 de maio de 1976, surgiu a Diretiva 76/464/CEE relativa à poluição causada por determinadas substâncias persistentes, tóxicas e bioacumuláveis lançadas para o meio aquático. Esta diretiva tem a grande finalidade de assegurar uma proteção eficaz do meio aquático, estabelecendo duas listas de substâncias consideradas perigosas.

Passados 4 anos da publicação da Diretiva 75/440/CEE foi feita uma adaptação rápida de algumas das disposições definidas no Anexo II, nomeadamente a nível dos parâmetros de colheitas de amostras. Assim, a 9 de outubro de 1979 é publicada a Diretiva 79/869/CEE relativa aos métodos de medida e à frequência das amostragens e da análise das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-membros. A recolha das amostras é provavelmente o processo mais importante para que não exista uma discrepância grande entre o valor real e o medido para os diversos parâmetros analisados, logo os recipientes que contêm as amostras, os agentes ou métodos utilizados para as conservar tendo em vista a análise de um ou vários parâmetros, o transporte e o armazenamento das amostras, bem como a sua preparação para análise, não devem ser suscetíveis de modificar de modo significativo os resultados dessa análise (artigo 5º).

No fim de 1979 e em meados de 1980 a comissão europeia publicou duas diretivas deveras importantes para a qualidade da água. Após a publicação da Diretiva 76/464/CEE relativa à poluição causada por determinadas substâncias perigosas, em 14 de dezembro de 1979, foi publicada a Diretiva 80/68/CEE relativa à proteção das águas

subterrâneas contra a poluição causada por certas substâncias perigosas, tendo como objetivo impedir a poluição das águas subterrâneas por substâncias pertencentes às famílias e grupos de substâncias enunciadas nas Listas I (exemplo: compostos orgânicos de estanho, fósforo, óleos minerais, cádmio, mercúrio, etc.) e II (exemplo: zinco, cobre, biocidas, compostos orgânicos de silício, etc.). Com esta diretiva os Estados-membros tomaram medidas necessárias para impedir a introdução nas águas subterrâneas de substâncias constantes da Lista I e limitar a introdução de substâncias constantes da Lista II, a fim de evitar a poluição dessas águas por essas substâncias (artigo 3º).

Considerando a importância das águas destinadas ao consumo humano, houve a necessidade de 15 de julho de 1980, publicar uma Diretiva 80/778/CEE relativa à qualidade de águas destinadas ao consumo humano. A Diretiva 75/440/CEE estabeleceu normas para as águas superficiais destinadas à produção de água para consumo humano. Entende-se por águas destinadas ao consumo humano todas as águas utilizadas para esse fim, no seu estado original ou após tratamento, qualquer que seja a sua origem. Incluem-se as águas utilizadas numa indústria alimentar para fins de fabrico, de tratamento, de conservação ou de colocação no mercado de produtos ou substâncias destinadas a ser consumidas pelo homem, ou que afetem a salubridade do produto alimentar final (artigo 3º).

Para adaptar a Diretiva 80/778/CEE do Conselho, ao progresso científico e tecnológico, foi publicada a 3 de novembro de 1998 a Diretiva 98/83/CE com o objetivo de proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes de qualquer contaminação da água destinada ao consumo humano, assegurando a sua salubridade e limpeza. Devem ser asseguradas todas as medidas necessárias para garantir a realização de um controlo regular da qualidade da água destinada ao consumo humano, a fim de verificar se a água posta à disposição dos consumidores preenche os requisitos, em especial os valores paramétricos fixados (artigo 7º), no Anexo I dessa diretiva.

2.4.2 EM PORTUGAL

Em Portugal, a preocupação com a qualidade da água remonta à década de 1990, quando foi publicado o Decreto-Lei n.º 74/90, de 7 de março, sobre os critérios e normas de qualidade, com a finalidade de proteger, preservar e melhorar a água em

função dos principais usos. Mais tarde, em 1998, considerou-se oportuno proceder a uma revisão do regime jurídico no sentido de reforçar a operacionalidade dos objetivos visados e resolver incompletas/incorretas transposições das várias diretivas comunitárias relativas à qualidade da água. Segundo o Decreto-Lei nº 236/98, as águas superficiais destinadas ao consumo humano, consoante a sua qualidade, são classificadas nas categorias A1, A2 e A3, de acordo com as normas de qualidade fixadas no Anexo I, que correspondem a esquemas de tratamento distintos, definidos no anexo II, para as tornar aptas para consumo humano (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Esquema-tipo de tratamento de águas superficiais segundo a legislação Portuguesa

Classe	Tratamentos recomendados
A1	Tratamentos Físicos e desinfecção - Filtração rápida - Desinfecção
A2	Tratamento físico, químico e desinfecção - Pré-oxidação - Coagulação química - Sedimentação - Filtração rápida - Desinfecção
A3	Tratamento físico, químico, de afinação e desinfecção - Pré-oxidação - Coagulação química - Adsorção com carvão ativado - Sedimentação - Filtração rápida - Desinfecção

Ainda no Decreto-Lei nº 236/98 encontra-se no capítulo VI a informação relativa à proteção das águas contra a poluição causada por descargas de águas residuais. Estabelece-se como objetivo reduzir ou eliminar a poluição causada pela descarga de águas residuais no meio aquático e no solo, transpondo para o direito interno a Diretiva n.º 76/464/CEE, do Conselho, de 4 de maio, relativa à poluição causada por determinadas substâncias perigosas lançadas no meio aquático, assim como a Diretiva n.º 80/68/CEE, do Conselho, de 17 de dezembro, relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição provocada por certas substâncias perigosas. Este capítulo aplica-se à descarga de águas residuais em águas superficiais e do litoral, em águas territoriais, em águas subterrâneas e no solo, assim como à descarga em coletores, quando tal seja expressamente referido. As normas de descarga são fixadas, para cada instalação, pela DRA, tendo em conta, as normas gerais de descarga que constam do

anexo XVIII e os objetivos ambientais de curto, médio e longo prazo estabelecidos pelos planos de recursos hídricos, bem como os programas específicos para cada substância, grupo, família ou categoria de substâncias que estejam em vigor para o meio recetor. A Tabela 2.4 apresenta os valores limite de emissão (VLE) das águas residuais constantes desse anexo.

Fica a cargo das entidades cujas descargas tenham sido licenciadas efetuar o controlo da qualidade das águas residuais, o que inclui a determinação das características físicas e químicas para avaliação da sua conformidade com os VLE fixados na norma de descarga, de acordo com os métodos analíticos de referência indicados no anexo XXII do Decreto-Lei nº 236/98. A frequência de amostragem e de realização de determinações analíticas é fixada na licença. As águas residuais são consideradas conformes se os valores determinados para todos os parâmetros obedecerem, simultaneamente, às seguintes condições: 1) A média mensal dos valores observados para cada uma das substâncias da respetiva norma de descarga não ultrapassa o valor limite que lhe corresponde; 2) O valor máximo observado durante o mês de laboração para cada uma das substâncias da norma de descarga não ultrapassa o dobro do valor limite que lhe corresponde, podendo a DRA, justificadamente, determinar outras condições.

Decorridos dois anos e meio após a transposição para direito interno da Diretiva nº 80/778/CEE, do Conselho, de 15 de julho, relativa à qualidade das águas para consumo humano, era importante proceder a transposição da Diretiva nº 98/83/CE, do Conselho, de 3 de novembro. A experiência obtida durante a aplicação do Decreto-Lei nº 236/98 foi útil para rever/corrigir falhas. Assim, o Decreto-Lei nº 243/2001 de 5 de setembro transpôs para o regime jurídico a Diretiva nº 98/83/CE. Apesar do Decreto-Lei nº 236/98 definir já o essencial das obrigações das entidades gestoras, este novo decreto veio modificar a lista dos parâmetros a realizar, alterou alguns valores paramétricos, abordou de uma forma mais racionalizada o controlo dos pesticidas, estabeleceu que o controlo da qualidade da água passava a ser feito na torneira do consumidor e definiu a necessidade de regulamentação das situações em que a gestão e a exploração de um sistema de abastecimento público de água estão sob a responsabilidade de duas ou mais entidades gestoras. A alteração mais significativa foi a criação de uma autoridade competente, o Instituto Regulador de Águas e Resíduos (IRAR), responsável pela coordenação da implementação do diploma e alterando desta forma as atribuições de

fiscalização que antes eram dispersas por várias entidades públicas, ficam agora atribuídas apenas a uma única entidade.

Tabela 2.4 – Normas relativas aos Valores Limite de Emissão (VLE) na descarga de águas residuais, estipulados no Anexo XVIII do Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto

Parâmetros	Expressão de resultados	VLE ⁽¹⁾
pH (0)	Escala de Sorensen	6,0-9,0 ⁽²⁾
Temperatura (0)	°C	Aumento de 3 °C ⁽³⁾
CBO5, 20 °C (0)	mg/l O ₂	40
CQO (0)	mg/l O ₂	150
SST (0)	mg/l	60
Alumínio	mg/l Al	10
Ferro total	mg/l Fe	2,0
Manganês total	mg/l Mn	2,0
Cheiro	-	Não detetável na diluição 1:20
Cor (0)	-	Não visível na diluição de 1:20
Cloro residual livre	mg/l Cl ₂	0,5
Cloro residual total	mg/l Cl ₂	1,0
Fenóis	mg/l C ₆ H ₅ OH	0,5
Óleos e gorduras	mg/l	15
Sulfuretos	mg/l S	1,0
Sulfitos	mg/l SO ₃	1,0
Sulfatos	mg/l SO ₄	2000
Fósforo total	mg/l P	103 (em águas que alimentem lagoas ou albufeiras) 0,5(em lagos ou albufeiras)
Azoto amoniacal	mg/l NH ₄	10
Azoto total	mg/l N	15
Nitratos	mg/l NO ₃	50
Aldeídos	mg/l	1,0
Arsénio total	mg/l As	1,0
Chumbo total	mg/l Pb	0,2
Cadmio Total	mg/l Cd	2
Crómio total	mg/l Cr	0,1
Crómio hexavalente	mg/l Cr (VI)	1,0
Cobre total	mg/l Cu	2,0
Níquel total	mg/l Nt	2,0
Mercúrio total	mg/l Hg	0,05
Cianetos totais	mg/l CN	0,5
Sulfuretos	mg/l S	1,0
Óleos minerais	mg/l	15
Detergentes (sulfato de lauril e sódio)	mg/l	2,0 ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾

- (1) VLE — valor limite de emissão, entendido como média mensal, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês, que não deve ser excedido. O valor diário, determinado com base numa amostra representativa da água residual descarregada durante um período de vinte e quatro horas, não poderá exceder o dobro do valor médio mensal (a amostra num período de vinte e quatro horas deverá ser composta tendo em atenção o regime de descarga das águas residuais produzidas).
- (2) O valor médio diário poderá, no máximo, estar compreendido no intervalo 5,0-10,0.
- (3) Temperatura do meio recetor após a descarga de água residual, medida a 30 m a jusante do ponto de descarga, podendo o valor médio exceder o valor médio mensal do 2.º
- (4) O valor médio diário não poderá exceder o dobro do valor médio mensal.

- (5) Valor relativo à descarga da unidade industrial para a produção de HCH extração de lindano ou, simultaneamente, produção de HCH e extração de lindano.

A publicação do Decreto-Lei nº 243/2001 teve consequências na sua globalidade bastante positivas para a qualidade da água destinada ao consumo humano. No entanto, existindo alguns aspetos que importava rever e não estando prevista a curto ou médio prazo a revisão da Diretiva nº 98/83/CE, foi publicado o Decreto-Lei nº 306/2007, de 27 de agosto, que revogou o Decreto-Lei nº 243/2001. No Decreto-Lei nº 306/2007 optou-se por incorporar os aspetos contidos no anterior diploma legal e na Portaria n.º 1216/2003, de 16 de outubro, relativa à repartição de responsabilidades entre entidades gestoras quanto ao controlo da qualidade da água para consumo humano.

Esta revisão acresce da necessidade de garantir a desinfeção como processo de tratamento para a redução da ainda elevada percentagem de incumprimentos dos valores paramétricos relativos aos parâmetros microbiológicos, a implementação de um programa de controlo operacional, já que é essencial o controlo regular e frequente de todos os componentes do sistema de abastecimento, por forma a otimizar a qualidade da água no consumidor e a introdução de novos parâmetros no controlo da qualidade da água, devido a existência de águas em zonas do País com dureza elevada, frequente aparecimento de florescências de cianobactérias, razões pelas quais deverão ser controladas através da análise de parâmetros específicos.

Tendo ainda em conta que a água para consumo humano pode ser fornecida através de sistemas públicos ou particulares de abastecimento, torna -se também necessário atender às especificidades destes últimos.

2.5 PROCESSOS DE TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUAIS DE UMA INDÚSTRIA DE CONSERVAS DE PEIXE

O tratamento das águas residuais de uma conserveira tem como principal objetivo a eliminação de matéria orgânica, óleos e gorduras, sólidos suspensos, sais e outras impurezas. Quanto mais poluída for uma água, mais complexo é o processo e, dessa forma, mais dispendioso vai ser o seu tratamento (Alves, 2006). Na atualidade a maioria das indústrias de conservas de peixe apenas efetua um pré-tratamento dos seus efluentes, removendo as partículas grosseiras e grande parte das gorduras, através de um processo de gradagem, filtração e/ou decantação. Este pré-tratamento é efetuado para que este tipo de águas residuais cumpra os requisitos mínimos impostos pelas entidades

gestoras dos sistemas para poderem ser descarregadas nos coletores públicos. No entanto, a quantidade de matéria orgânica, sólidos suspensos e óleos e gorduras que as águas residuais transportam é muito elevada e, cada vez mais, a legislação obriga a um melhor tratamento por parte das indústrias alimentares.

Na perspetiva de um tratamento adequado dos seus efluentes antes da descarga para os coletores públicos ou para o meio hídrico ou ainda de forma a reutilizar a água na unidade industrial, muitas fábricas tentam reformular ou construir novos estabelecimentos, dotados de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR). O tratamento das águas residuais provenientes de uma unidade industrial de conservas de peixe é efetuado em diversas etapas. A combinação de um pré-tratamento, de um tratamento primário e de um tratamento secundário é necessária para que as águas atinjam os valores limite estabelecidos. Caso a fábrica pretenda reutilizar a água tratada, terá de adicionar um tratamento terciário. A eficiência global destes processos depende das tecnologias utilizadas. Este tipo de indústria não tem um processo de tratamento universal, contudo, os diferentes esquemas de tratamento podem apresentar algumas operações idênticas.

2.5.1 PRÉ-TRATAMENTO

O pré-tratamento é dos tratamentos mais importantes, na medida em que nesta etapa ocorre a eliminação dos constituintes de maiores dimensões das águas residuais, cuja presença pode provocar problemas na manutenção e funcionamento dos diferentes processos, operações e sistemas auxiliares. A finalidade deste tratamento inicial é a remoção e dilaceração dos sólidos grosseiros (exemplo: vísceras do peixe, peles, espinhas, etc.) e a eliminação de parte dos óleos e gorduras que possam causar posteriormente obstruções e desgaste excessivo dos equipamentos. Em seguida serão apresentados alguns exemplos de processos utilizados no pré-tratamento das águas residuais de uma indústria conserveira (Metcalf e Eddy, 1995; Alves, 2006).

2.5.1.1 GRADAGEM

A gradagem refere-se à aplicação de grades/grelhas (Figura 2.8). As grades são constituídas por barras de diferentes tipos igualmente espaçadas. Como a finalidade é remover a maior quantidade possível de sólidos grosseiros utiliza-se, normalmente, uma largura entre barras de 8 a 15 mm; no caso de utilização de tamisadores ou peneiros, o espaçamento é relativamente menor. A limpeza destes equipamentos pode ser efetuada manual ou mecanicamente, dependendo do tipo de grelha utilizada (Karl e Imhoff, 1985; Metcalf e Eddy, 1995).



Figura 2.8 – Gradagem manual

2.5.1.2 FILTRAÇÃO

A filtração tem como finalidade eliminar matéria suspensa que não tenha sido removida no tratamento primário. A utilização deste processo no início do tratamento de águas residuais é uma prática relativamente recente, permitindo para além da remoção de sólidos suspensos, a redução do número de microrganismos e a eliminação do cheiro, sabor e cor (Karl e Imhoff, 1985; Alves, 2006).

Esta operação consiste na remoção de partículas em suspensão por passagem de água através de um meio poroso. Existem três tipos de filtração: lenta - material de enchimento fino, com o intuito de garantir uma velocidade de escoamento lenta (Figura 2.9); rápida - normalmente utilizada para águas menos turvas, passagem pelo meio filtrante muito rápida; sob pressão - a água é injetada sob pressão, o que permite o uso de materiais de enchimento de baixa porosidade (Metcalf e Eddy, 1995).

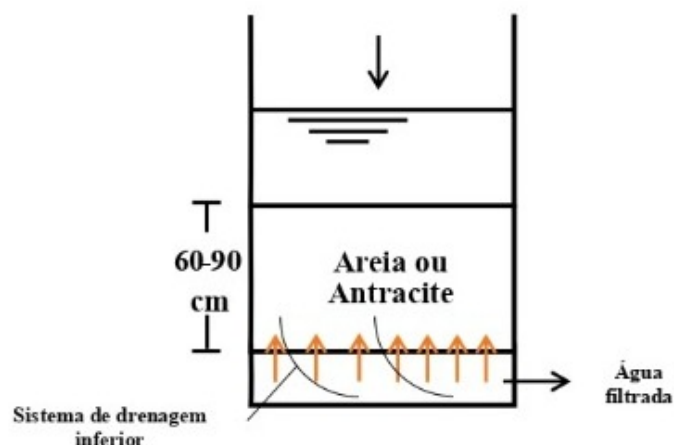


Figura 2.9 – Filtro convencional de escoamento descendente

2.5.2 TRATAMENTO PRIMÁRIO

Depois do pré-tratamento, as águas residuais apresentam as suas características poluentes quase inalteradas. É nesta etapa que o tratamento propriamente dito se inicia, onde grande parte dos poluentes são removidos da água por vários processos, entre os quais: decantação/sedimentação, coagulação-floculação e flutuação. Estes métodos de tratamento são, na sua maioria, processos físico-químicos. A partir destas operações unitárias é esperado que haja uma remoção de 50-70% de sólidos suspensos e 25-40% da CBO (Metcalf e Eddy, 1995).

2.5.2.1 DECANTAÇÃO

A decantação é um método de separação de misturas líquido/sólidos e líquido/líquidos imiscíveis. É uma operação que se baseia na diferença de densidade entre os componentes da mistura: as partículas suspensas que apresentam um peso específico superior ao da água deslocam-se para o fundo do decantador, permitindo, assim, a sua remoção (Karl e Imhoff, 1985). Na decantação a mistura é separada por gravidade, normalmente sem adição de qualquer produto químico.

2.5.2.2 SEDIMENTAÇÃO

A sedimentação ou decantação/clarificação é uma operação de remoção de partículas em suspensão por ação da gravidade, em que a densidade das partículas é

superior à da água. Este processo é um dos mais comuns usados no tratamento primário, devido aos efluentes conterem grandes quantidades de materiais grosseiros facilmente decantáveis (Alves, 2006). Os tanques de sedimentação são projetados em função da carga hidráulica superficial ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) por forma a proporcionar a remoção de sólidos (Metcalf e Eddy, 1995).

A sedimentação processa-se em tanques de planta retangular ou circular e em escoamento horizontal ou vertical. Sempre que possível podemos identificar quatro zonas: entrada, sedimentação, saída e acumulação de lamas (Figura 2.10) (Guidebook, 1999).

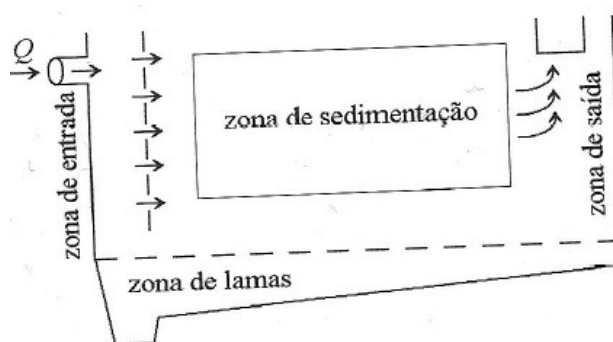


Figura 2.10 – As quatro zonas constituintes de um tanque de sedimentação (adaptado de Alves, 2006)

Podemos considerar quatro tipos de sedimentação: Tipo I – Sedimentação de partículas discretas, em que as partículas conservam as suas propriedades físicas iniciais (forma, dimensão e densidade); Tipo II – Sedimentação de partículas flocculantes, em que as partículas se aglomeram durante o processo alterando as suas propriedades físicas (velocidade de sedimentação e forma); Tipo III – Sedimentação “em manto”, isto é, sedimentação de partículas aglomeradas, formando massas de dimensões apreciáveis que sedimentam como um todo, observando-se uma separação nítida entre a lama e a fase líquida; Tipo IV – Sedimentação em compressão, consolidação muito lenta das partículas no fundo dos sedimentadores (exemplo: espessadores de lamas por gravidade) (Alves, 2006).

2.5.2.3 FLUTUAÇÃO/FLOTAÇÃO

As águas residuais de uma indústria conserveira possuem quantidades significativas de óleos e gorduras, podendo estas ser removidas por meio de uma unidade de flotação.

Este tipo de separação consiste na introdução de bolhas de gás, normalmente ar, na fase líquida. Este processo tem como objetivo a adesão das bolhas de ar às partículas sólidas que sobem até à superfície do líquido, podendo, desta forma, ser removidas por meios mecânicos (Karl e Imhoff, 1985). Desta forma dá-se a ascensão de partículas cuja densidade é maior que a do líquido, mas também as partículas com densidade inferior, como é o caso dos óleos e gorduras (Figura 2.11).

A principal vantagem desta operação em relação à sedimentação consiste numa maior eliminação das partículas pequenas e leves, com deposição lenta, num menor período de tempo (Metcalf e Eddy, 1995)

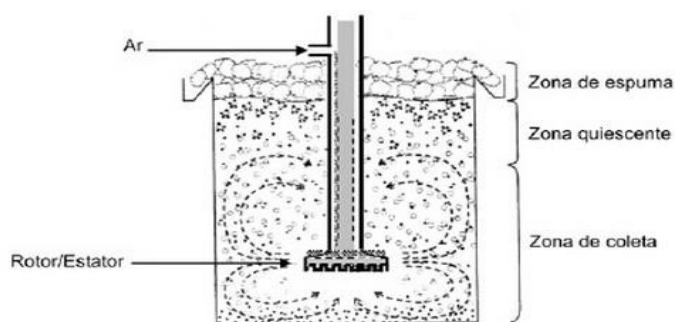


Figura 2.11 – Padrões de fluxo numa célula de flotação (Lima *et al.*, 2006)

2.5.2.4 COAGULAÇÃO - FLOCULAÇÃO

A sedimentação não é eficiente para todas as partículas suspensas, nomeadamente no caso de coloides, diâmetro entre 0,01 e 1 μm . Este tipo de partículas pode ter origem natural ou artificial e possui uma carga elétrica superficial variável, regra geral, de sinal negativo. As cargas elétricas provocam o afastamento das partículas, mantendo, assim, a sua estabilidade em solução. A sedimentação não é eficaz apenas devido à dimensão, mas também devido à estabilidade das partículas (Alves, 2006). Para a remoção destas partículas recorre-se a processos de coagulação e floculação (Figura 2.12). A coagulação tem como objetivo desestabilizar as partículas

em suspensão, isto é, facilitar a sua aglomeração (normalmente com recurso a produtos químicos). A floculação é uma operação com a finalidade de promover o contacto, através da mistura lenta, favorecendo a agregação das partículas em flocos facilmente sedimentáveis (Metcalf e Eddy, 1995).

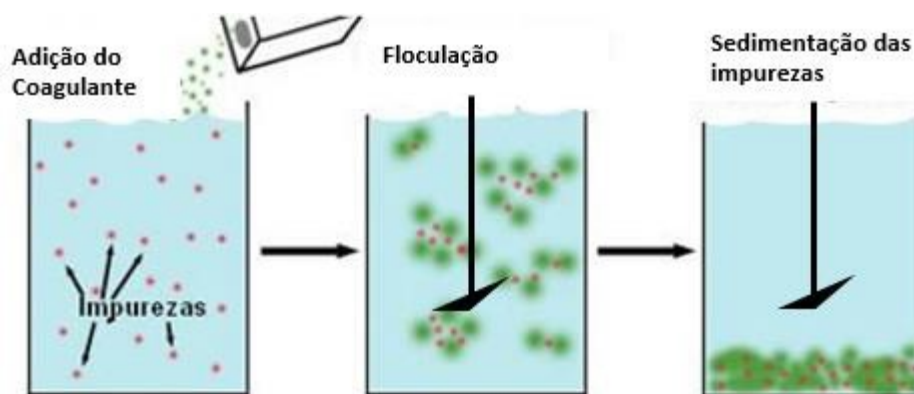


Figura 2.12 – Processo de Coagulação- Floculação (adaptado de Natural Tec, 2014)

2.5.3 TRATAMENTO SECUNDÁRIO

Após o tratamento primário as águas residuais ainda não cumprem os requisitos legais para descarga, pelo que se impõe que estas sejam sujeitas a um tratamento secundário, normalmente um tratamento biológico. Os objetivos do tratamento biológico são a coagulação e eliminação de sólidos coloidais não sedimentáveis e a estabilização da matéria orgânica. No caso de águas residuais industriais a finalidade é a redução da concentração de compostos orgânicos e inorgânicos (Metcalf e Eddy, 1995). A redução da carência bioquímica de oxigénio (CBO), a coagulação dos sólidos e a estabilização da matéria orgânica só são possíveis graças à ação de uma grande variedade de microrganismos. Os microrganismos são utilizados para converter a matéria orgânica em metabolitos e tecido celular. Tendo em conta a função metabólica associada, existem diferentes tipos de tratamentos biológicos, entre os quais, processos anaeróbios, aeróbios, anóxicos e facultativos. Os mais usuais no tratamento das águas residuais das indústrias de conservas de peixe são as lamas ativadas, a digestão anaeróbica, as lagoas e os filtros biológicos (Guidebook, 1999). As águas residuais tratadas apresentam um reduzido nível de matéria orgânica, podendo, por vezes, ser devolvidas ao meio recetor sem tratamento terciário. A eficiência de um tratamento secundário pode alcançar valores superiores a 95% (Benefield e Randall, 1985).

2.5.3.1 LAMAS ATIVADAS

De todos os tratamentos aeróbios aplicados a águas residuais, o processo de lamas ativadas é o mais utilizado na maioria das indústrias alimentares. Este processo consiste na produção de uma massa ativa de microrganismos capaz de estabilizar uma água residual na presença de oxigénio (arejamento). Atualmente existem diversas versões do processo original, mas todas têm fundamentalmente o mesmo objetivo. A Figura 2.13 exemplifica uma configuração possível deste processo.

O fenómeno de lamas ativadas é o mesmo que acontece em rios e lagos, com a diferença que os microrganismos responsáveis pela depuração se encontram em grande quantidade, num espaço restrito. Este tratamento aplica-se normalmente a águas residuais que apresentam grandes variações de concentração; a carência química de oxigénio (CQO) pode apresentar valores na gama 50 - 10000 mg.L⁻¹ (Grady *et al.*, 1999).

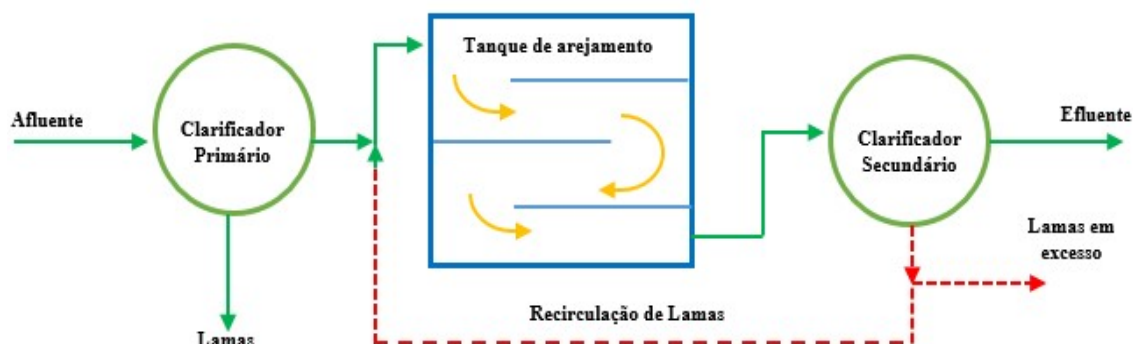


Figura 2.13 – Esquema do tratamento biológico por lamas ativadas (adaptado de Metcalf e Eddy, 1995)

Apesar de existirem várias configurações para este processo, existem três fatores comuns em todos os sistemas: 1) suspensão flocculante de microrganismos num reator arejado que é utilizada para remover a matéria orgânica solúvel e particulada do efluente; 2) separação sólido-líquido (decantador secundário) e recirculação das lamas a partir do decantador para o reator; 3) o excesso de sólidos é purgado de forma a controlar o tempo de retenção de sólidos (SRT) nos valores desejados. A configuração mais adequada depende de fatores como: o espaço disponível, as condições de operação e as condições financeiras da unidade industrial (Metcalf e Eddy, 1995).

Neste trabalho um dos pontos principais é o estudo à escala laboratorial da biodegradabilidade das águas residuais de uma indústria de conservas de peixe em regime aeróbio através deste tipo de processo, utilizando, para tal, um respirómetro.

2.5.3.2 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é uma das formas de tratamentos biológicos mais antigas e consiste na degradação da matéria orgânica através de microrganismos, na ausência de oxigénio. Os produtos finais deste tratamento são compostos inorgânicos, entre os quais dióxido de carbono, amónia e metano (Evans, 2001). As principais vantagens, particularmente para maiores instalações, são os baixos custos de operação, os requisitos de espaço reduzido, a valiosa produção de biogás e a baixa produção de lamas.

No geral, é possível simplificar a reação biológica através da equação 2.1:



Os microrganismos que participam no processo de decomposição podem ser divididos em três grupos, com comportamentos fisiológicos distintos: bactérias fermentativas, bactérias acetogénicas e bactérias metanogénicas. A temperatura também é um fator importante para a degradação da matéria orgânica neste tipo de tratamento e, dependendo desta, a utilização do tipo de bactérias também difere: Criófilas (< 20 °C), Mesófilas (20 - 40 °C) e Termófilas (> 45 °C) (Metcalf e Eddy, 1995).

As etapas do processo de digestão anaeróbia da matéria orgânica são geralmente quatro: (i) Hidrólise, (ii) Acidogénese, (iii) Acetogénese, e (iv) a Metanogénese. Numa forma simplificada, podemos definir essas etapas como (Metcalf e Eddy, 1995; Grady *et al.*, 1999; Evans, 2001; Chernicharo, 2007; Henze *et al.*, 2008):

- Hidrólise: esta fase consiste na hidrólise de constituintes particulados complexos (polímeros), em substâncias dissolvidas mais simples (moléculas menores), as quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas;
- Acidogénese: os produtos solúveis resultantes da etapa anterior atravessam as paredes celulares das bactérias de fermentação e são convertidos em compostos mais simples, que são, posteriormente, excretados pelas células. Alguns dos

produtos finais são ácidos gordos voláteis (AGVs), álcoois, CO_2 , H_2 , $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ e H_2S , além de novo material celular;

- Acetogénese: os produtos finais de acidogénese são oxidados a acetato, H_2 e CO_2 , para além de novo material celular.
- Metanogénese: fase final do processo anaeróbio, em que as bactérias metanogénicas reduzem o dióxido de carbono e/ou descarboxilam o acetato para formar CH_4 , CO_2 e novas células bacterianas.

Para substratos complexos, a hidrólise e a metanogénese são as etapas mais importantes. A hidrólise é o início de todo o processo e metanogénese é responsável pela produção de metano (CH_4). Neste trabalho será também estudada a biodegradabilidade de efluentes da indústria de conservas de peixe por digestão anaeróbia utilizando o sistema BCS- CH_4 biogás.

2.5.3.3 LAGOAS

As lagoas de estabilização podem ser definidas como um reator biológico dimensionado dentro de critérios técnicos, que recebe águas residuais brutas, que são, posteriormente, submetidas a uma degradação biológica, de maneira a estabilizar a carga poluente, isto é, de forma a reduzir a quantidade de microrganismos e degradar ao máximo a matéria orgânica existente. Normalmente as lagoas são impermeabilizadas (com telas de PVC de 1,5 mm e membranas geotêxtis), de grandes dimensões e pouco profundas, com elevados tempos de retenção (Karl e Imhoff, 1985).

Existem vários tipos de lagoas para a estabilização das águas, normalmente utilizadas em sequência (Oliveira, 1995; Metcalf e Eddy, 1995; Grady *et al.*, 1999):

- Lagoas anaeróbias: destinadas ao pré-tratamento dos efluentes, funcionando inicialmente como digestor. Necessitam de condições de temperatura não muito baixas, a sua profundidade varia entre 3 a 4 m, com um tempo de retenção de 3 a 6 dias. Em comparação com as lagoas facultativas são mais profundas e têm maior volume. A percentagem de remoção da CBO anda na gama dos 50-70%.
- Lagoas aeróbias: apresentam uma altura de 0,3-0,4 m; a quantidade de oxigénio dissolvido tem de ser suficiente para garantir que o meio se encontra em

aerobiose, maximizando a produção de algas e, assim, a degradação da matéria orgânica. A capacidade de remoção pode atingir os 95% para a CBO. A área deste tipo de lagoas é maior quando comparada com as lagoas anaeróbias e facultativas.

- Lagoa de maturação: apresentam condições de aerobiose total, garantida pelas algas e pelo processo de arejamento superficial. A finalidade deste tipo de lagoas é o “polimento” e a remoção de organismos patogénicos; em termos da CBO, a sua remoção é reduzida. Neste tipo de lagoas tanto as condições ambientais, como a radiação violeta, valores de pH e oxigénio dissolvido elevados são adversos para as bactérias patogénicas. O tempo de retenção depende da função, do formato e das condições atmosféricas.
- Lagoas facultativas: lagoas com profundidade compreendida entre 1 e 3 m, onde existe uma zona aeróbia superior, mantida pelo rearejamento superficial, onde ocorre por fotossíntese e uma zona anaeróbia inferior, onde predomina a ação decompositora resultante da atividade trófica das bactérias. O tempo de retenção é de 15 a 45 dias. A eficiência de remoção é de 85% em relação à CBO.

A aplicação deste tipo de tratamento depende das características do efluente, da área de terreno disponível (já que requer elevadas áreas) e das características finais pretendidas para o efluente.

2.5.3.4 FILTROS BIOLÓGICOS

Os filtros biológicos são processos aeróbios de tratamento de biomassa fixa, normalmente utilizados para eliminar a matéria orgânica que se encontra na água residual. Os mais usuais a nível industrial são os leitos percoladores e os reatores biológicos rotativos de contacto (biodiscos). Estes processos comparados com a lagunagem são tratamentos mais compactos e com menores custos a nível de aquisição de espaço (Karl e Imhoff, 1985).

Os leitos percoladores consistem num leito formado por um material inerte ao qual os microrganismos aderem e através do qual a água residual passa rapidamente em direção ao dreno de fundo. O biofilme adsorve uma quantidade de matéria orgânica e faz a sua digestão mais lentamente. O meio filtrante pode ser formado por pedras e por

diferentes materiais de plástico. No caso de leitos percoladores com meio filtrante de pedra, o diâmetro varia no intervalo 2,5 e 10 cm. A profundidade do leito pode situar-se entre 0,9 e 2,5 m (Metcalf e Eddy, 1995).

Os biodiscos consistem numa série de discos de plástico de baixa densidade, montados num eixo, a curta distância uns dos outros. Os discos estão parcialmente submersos na água residual e giram lentamente sobre si mesmos. O processo tem como objetivo a formação de uma película de bactérias e substâncias poliméricas extracelulares (biofilme) que adere ao disco e que, quando exposta ao ar, é oxigenada, mas quando estiver novamente em contacto com o efluente, adsorve matéria orgânica (Figura 2.14). Este sistema apresenta discos de diâmetro reduzido, sendo limitado ao tratamento de pequenos caudais. É de notar que um maior número de discos para caudais maiores é bastante dispendioso (Alves, 2006).

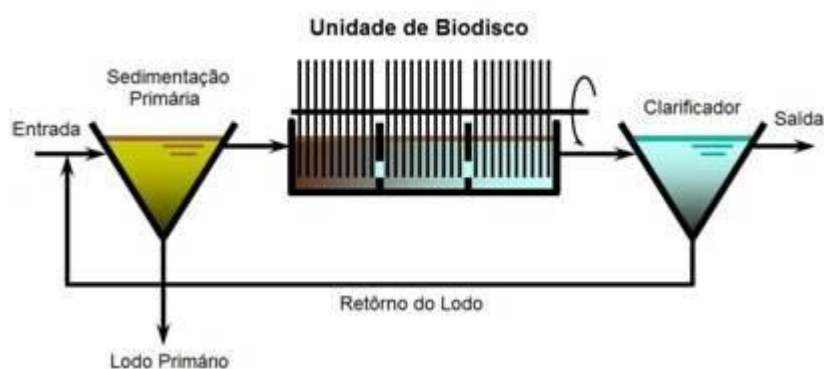


Figura 2.14 - Esquema de tratamento de filtros biológicos (SNatural, 2014)

Normalmente, após o tratamento biológico, a água residual tratada apresenta uma quantidade reduzida de matéria orgânica, podendo atingir reduções na ordem dos 95% da CBO_5 e sólidos suspensos totais (SST) (Guidebook, 1999). Assim, na teoria, estes efluentes tratados cumprem os valores limite de descarga de águas residuais industriais no meio hídrico. No entanto, por norma, as águas residuais de uma indústria de conservas de peixe são descarregadas para o coletor público, sendo posteriormente encaminhadas para uma ETAR.

2.5.4 TRATAMENTO TERCIÁRIO

Se o objetivo for a reutilização das águas residuais no processo industrial, estas têm que ser sujeitas a um tratamento terciário. Este processo tem como finalidade a remoção complementar de matéria orgânica e de compostos não-biodegradáveis, de nutrientes, de poluentes tóxicos e/ou específicos de metais pesados, de sólidos inorgânicos dissolvidos, sólidos em suspensão remanescentes e a remoção dos organismos patogénicos (Alves, 2006).

Os tratamentos mais usuais para a desinfecção das águas são a osmose inversa e a desinfecção por radiação ultravioleta (UV).

2.5.4.1 OSMOSE INVERSA

A osmose inversa é um processo de filtração por membranas, com o objetivo de produzir água de muito elevada qualidade, por remoção de compostos em suspensão e por separação de substâncias dissolvidas de baixa massa molecular. Este tratamento consiste em submeter uma solução com grande concentração de sais e/ou contaminada a uma elevada pressão externa, por meio de uma bomba, contra uma membrana semipermeável. Normalmente a membrana é formada por poliamina e polissulfona e apresenta poros de dimensões atómicas ($< 10 \text{ \AA}$ – $100 \text{ }\mu\text{m}$) (Alves, 2006). Quanto maior a concentração de sais, maior a pressão a que esta é sujeita.

Os componentes básicos de um sistema de osmose inversa (Figura 2.15) são: unidade de pré-tratamento; bomba de alta pressão; unidade membrana; pós-tratamento.

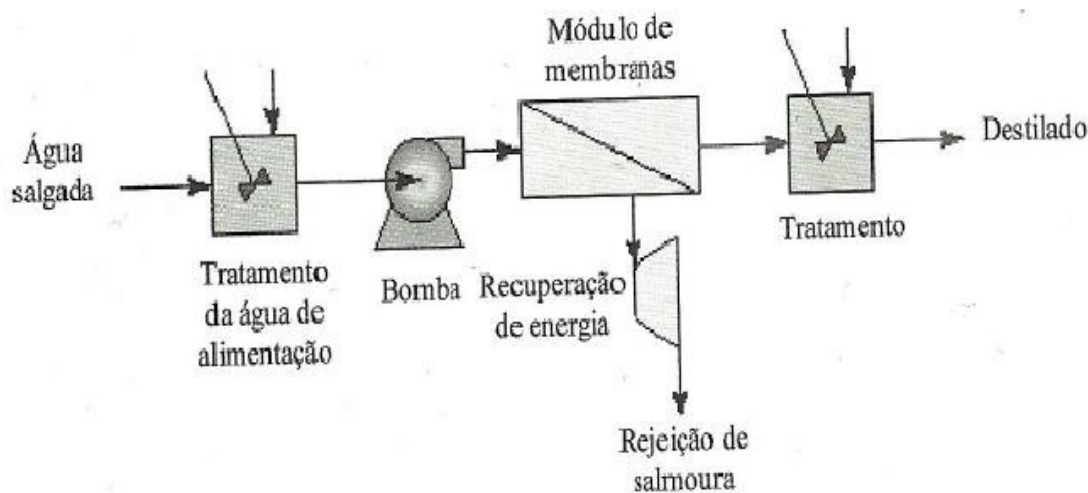


Figura 2.15 – Esquema ilustrativo de uma instalação de osmose inversa (Alves, 2006)

2.5.4.2 DESINFEÇÃO POR RADIAÇÃO UV

O tratamento por radiação ultravioleta (UV) tem uma ação bactericida e viricida, além de contribuir para a não formação de compostos tóxicos. O principal método utilizado na geração de radiação ultravioleta para a desinfecção de águas residuais é a lâmpada de arco de mercúrio a baixa pressão. A radiação UV pode ser subdividida em UV vácuo (100-200 nm), UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-A (315-400 nm). Para funcionar como germicida, o intervalo ótimo de comprimento de onda situa-se entre 245 e 285 nm, já que é neste intervalo que o ADN dos microrganismos absorve a radiação, induzindo alterações na informação genética, impedindo, desta maneira, a sua multiplicação (EPA, 1999; Hijnen *et al.*, 2006).

O tratamento por radiação UV apresenta as seguintes características (Kiely, 1998; Wright e Cairns, s/d): poder desinfetante residual nulo; não deixa sabores e odores desagradáveis na água; possibilidade de ocorrência de foto-oxidação de compostos; os sistemas são modelares, permitindo efetuar expansões com facilidade; a água não deve apresentar turvação, nem elevados teores de ferro, cálcio e fenóis;

A desinfecção é o tratamento mais importante a que a água deve ser sujeita. Todas as águas de abastecimento ou para reutilização numa indústria alimentar devem ser sujeitas a um tratamento terciário, mesmo nos casos em que exista uma garantia de qualidade microbiológica.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras do efluente em estudo foram recolhidas na unidade industrial de conservas de peixe A Poveira, localizada desde 2013 na zona industrial de Laúndos, Póvoa de Varzim (Figura 3.1). A fábrica tem uma capacidade de congelação de 500 toneladas, melhorando a gestão de stock da matéria-prima, fundamentalmente para fazer face ao grande desafio deste tipo de indústria, a escassez de peixe.



Figura 3.1 – Instalações da indústria “A Poveira”

O efluente gerado na unidade fabril provém de vários pontos de descarga: águas de lavagem inicial da matéria-prima; água de salmoura; água de segunda lavagem; água de cozimento; água de lavagem de equipamentos, etc. Todos estes efluentes são encaminhados para um poço antes de serem conduzidos para a ETAR, através de uma bomba. As amostras para análise foram retiradas desse poço.

A colheita das amostras foi realizada entre novembro de 2013 e junho de 2014, perfazendo um total de 20 amostras. No entanto, foram efetuados 3 tipos de amostragens. Nos primeiros 4 meses foram recolhidas cerca de 12 amostras do efluente de forma pontual, duas amostras de 10 L cada, por dia, uma de manhã, normalmente entre as 10h e as 10h30, e a outra à tarde, entre as 16h e as 16h30 (Figura 3.2).



Figura 3.2 – Modo de transporte da amostra da fábrica para o laboratório

Nos 3 meses finais foram recolhidas 7 amostras compostas diárias e 1 amostra composta semanal. As amostras compostas diárias foram preparadas através da adição de amostras pontuais recolhidas de 2 h em 2 h entre as 9h30 e as 17h30 (as 8 horas correspondentes a um dia laboral), perfazendo um bidão de 10 L. A amostra composta semanal foi preparada através da recolha diária de efluente de 2 h em 2 h, entre as 9h30 e as 17h30, perfazendo um volume diário de 5 L, ficando armazenado individualmente. No final da semana, foram retirados 2 L de cada um dos 5 bidões correspondentes a cada um dos dias da semana, e misturados num outro bidão, representando a amostra semanal final.

As amostras e as respetivas datas de recolha encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Datas de recolha das amostras na fábrica durante 7 meses

Amostra	Data da Recolha						
Pontual Manhã	25-11-2013	02-12-2013	09-12-2014	14-01-2014	11-02-2014	18-03-2014	
Pontual Tarde	18-11-2013	25-11-2013	09-12-2014	14-01-2014	11-02-2014	18-03-2014	
Composta Diária	31-03-2014	04-04-2014	14-04-2014	15-04-2014	05-05-2014	06-05-2014	03-06-2014
Composta Semanal	05-05-2014	até	09-05-2014				

As análises físico-químicas das amostras recolhidas, bem como a parte dos estudos de respirometria em meio aeróbio, foram realizadas no laboratório associado LSRE/LCM, na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). Os ensaios de digestão anaeróbia foram realizados no LPQ da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Bragança (ESTIG).

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Os parâmetros selecionados para efetuar uma adequada caracterização do efluente foram: Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Fósforo Total (P_{total}), Carência Química de Oxigénio (CQO), Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO_5), Óleos e Gorduras (O&G), Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Aniões e Catiões (entre os quais cloreto e sódio), Azoto Total Solúvel (N_{total}) e Azoto Amoniacal (N_{Amon}).

Os procedimentos experimentais a seguir descritos foram baseados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Clesceri *et al.*, 1999) e nos manuais dos equipamentos. No anexo I encontra-se uma lista dos equipamentos utilizados (Tabela AI.1) ao longo da investigação e as condições de armazenamento e preservação das amostras (Tabela AI.2), de forma a evitar alterações das suas características, entre o momento da colheita e a sua análise.

3.1.1 SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST) - 2540B

Os SST são o resíduo que fica retido numa membrana filtrante após filtração da amostra e subsequente secagem numa estufa a uma temperatura definida.

Expressão de Cálculo

$$SSV (mg/L) = \frac{(P2 - P1) * 10^3}{V} \quad (3.1)$$

em que:

P1- Massa do cadinho + Filtro de fibra de vidro (mg)

P2- Massa do cadinho + Filtro de fibra de vidro, após filtração de um dado volume de amostra (V) e secagem na estufa (mg)

V- Volume da amostra (mL)

3.1.2 SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS (SSV) - 2540E

A massa de SST que se perde por calcinação a 550 °C é designada Sólidos Suspensos Voláteis - SSV.

Expressão de Cálculo

$$SSV (mg/L) = \frac{(P2 - P3) * 10^3}{V} \quad (3.2)$$

em que:

P2- Massa do cadinho + Filtro de fibra de vidro, após filtração de um dado volume de amostra (V) e secagem na estufa (mg)

P3- Massa do cadinho + Filtro de fibra de vidro com SST, após calcinação na mufla (mg) V- Volume da amostra (mL)

3.1.3 FÓSFORO TOTAL – MÉTODO DO ÁCIDO ASCÓRBICO - 4500-PE

Uma das formas de conseguir determinar o fósforo é, inicialmente, fazer a digestão da amostra, oxidando a matéria orgânica de forma eficaz para libertar o fósforo como orto fosfato. O método de digestão mais simples é a técnica de oxidação com persulfato.

O princípio do método do ácido ascórbico consiste em juntar o molibdato de amónio com o tartarato de antimónio e potássio que reage em meio ácido com o orto fosfato de modo a formar um ácido fosfomolibdico que se reduz a molibdénio (cor azul) por ácido ascórbico.

A partir da curva de calibração (absorvância vs concentração) previamente obtida e substituindo nesta o valor da absorvância lida num espectrofotómetro (Figura 3.3), determina-se a concentração, que se exprime em mg P/L. Caso haja necessidade de diluir a amostra, o valor da concentração será multiplicado pelo fator de diluição correspondente. No anexo II (Figura AII.1), encontra-se a curva de calibração utilizada.



Figura 3.3 – Espectrofotômetro utilizado nas medições da absorvância

3.1.4 CARÊNCIA QUÍMICA DE OXIGÉNIO – MÉTODO DE REFLUXO ABERTO - 5220B

A CQO é a quantidade de oxigénio molecular, em mg, equivalente à quantidade de dicromato de potássio que é consumido pelas matérias (orgânicas e inorgânicas), dissolvidas e em suspensão, oxidáveis nas condições de ensaio, contidas num litro de amostra.

O método de refluxo aberto é adequado para uma grande variedade de resíduos em que a $CQO > 50 \text{ mg O}_2/\text{L}$. O método consiste em submeter a amostra a refluxo numa solução fortemente ácida com uma quantidade conhecida de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em excesso, na presença de um catalisador (Ag^+). Após a digestão, o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ não reduzido é titulado com sulfato ferroso amoniacal (FAS) e a matéria oxidável é calculada em termos de oxigénio equivalente.

Expressão de cálculo

$$CQO (\text{mgO}_2/\text{L}) = \frac{(A - B) * M * 8000}{V} \quad (3.3)$$

em que:

- A- Volume de FAS para titular o branco (mL)
- B- Volume de FAS para titular a amostra (mL)
- M- Normalidade do FAS
- V- Volume da amostra (mL)

3.1.5 CARÊNCIA BIOQUÍMICA DE OXIGÉNIO – MÉTODO DE DILUIÇÃO - 5210A

A CBO define-se como a quantidade de oxigénio necessária para oxidar a matéria orgânica biodegradável, por meio de uma população microbiana mista, e, expressa-se em mg O₂/L. Se a amostra é incubada a 20 °C e o consumo de oxigénio é medido ao fim de 5 dias, obtém-se a CBO₅.

O método da diluição consiste em encher uma garrafa hermética de tamanho específico com a amostra diluída em várias proporções, até que transborde, incubando a uma temperatura especificada durante 5 dias. O oxigénio dissolvido é medido inicialmente e após a incubação, sendo a CBO calculada a partir da diferença entre o oxigénio dissolvido inicial e o final.

Expressão de cálculo

$$CBO_5(mgO_2/L) = ((OD_1 - OD_2) - P) * D \quad (3.4)$$

em que:

OD₁- Oxigénio dissolvido inicial (mg O₂/L)

OD₂- Oxigénio dissolvido após 5 dias (mg O₂/L)

P- Média do oxigénio consumido nos 3 frascos “brancos” (mg O₂/L)

D- Fator de diluição da amostra

3.1.6 ÓLEOS E GORDURAS – MÉTODO GRAVIMÉTRICO - 5520B

Os O&G são definidos como o material recuperado por meio de um solvente orgânico especificado. Na determinação dos O&G, não é medida a quantidade absoluta de uma substância específica. Em vez disso, os grupos de substâncias com características físicas semelhantes são determinados quantitativamente com base na sua solubilidade num solvente orgânico.

Os O&G são extraídos por contacto com um solvente orgânico, numa instalação conforme Figura 3.3. Alguns extraíveis, especialmente gorduras insaturadas e ácidos gordos, oxidam facilmente, pelo que são necessárias precauções especiais relativas à

temperatura e ao deslocamento de vapor de solvente. A recuperação do solvente pode reduzir as emissões de vapores para a atmosfera e os custos.



Figura 3.3 – Instalação experimental para a determinação de O&G

Expressão de cálculo

$$O_{\&G} \text{ (mg/L)} = \left(\frac{B - A}{V} * 1000 \right) \quad (3.5)$$

em que:

- A – Peso do balão de destilação (mg)
- B – Peso do balão + quantidade de O&G da amostra (mg)
- V - Volume da amostra que passa através do filtro (mL)

3.1.7 COMPOSTOS ORGÂNICOS SOLÚVEIS E AZOTO TOTAL SOLÚVEL

O COD é a quantidade de carbono que entra na composição dos compostos orgânicos e é frequentemente utilizado como indicador não específico da qualidade da água. O azoto total solúvel (TN) que uma determinada amostra contém é importante para verificar se a amostra tem a quantidade suficiente para se poder aplicar um tratamento biológico.

O analisador TOC –V é um instrumento que mede a quantidade de carbono total (TC), carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico solúvel (COD) na água. Com a instalação da unidade TN também foi possível medir o azoto total (TN), utilizando os princípios da quimiluminescência de combustão oxidante.

Inicialmente é necessário filtrar as amostras através de um filtro de 45 µm, procedendo de seguida às diluições necessárias, com água ultrapura. Em seguida deve ligar-se o aparelho e seguir as instruções do manual do fabricante. Neste trabalho foram determinados o COD e o TN, ao mesmo tempo, após injeção automática da amostra no tubo de combustão. O TN decompõe-se e o COD é simultaneamente oxidado para formar CO₂. O CO₂ é detetado por um sensor de infravermelho não dispersivo ligado em série com um detetor de quimiluminescência. A ligação em série permite que o monóxido de azoto e o dióxido de carbono gerados sejam detetados em simultâneo, a partir de uma única injeção da amostra.

3.1.8 AZOTO AMONÍACAL – MÉTODO DO ELÉTRODO SELETIVO - 4500 NH₃ D

O método do eléctrodo seletivo necessita de uma destilação preliminar (Figura 3.5). Na destilação, a amostra é tamponada a pH 9,5, com uma solução tampão de borato, diminuindo a hidrólise de cianatos orgânicos e compostos azotados. O amoníaco no destilado é absorvido por H₂SO₄ 0,04N.

O eléctrodo (Figura 3.6) utiliza uma membrana permeável a gases hidrofóbicos, para separar a solução de amónia de uma solução interna do eléctrodo, de cloreto de amónio. O amoníaco dissolvido (NH₃ (aq) e NH₄⁺) é convertido a NH₃ (aq), aumentando o pH para valores acima de 11, com uma base forte. O NH₃ (aq) difunde-se através da membrana e ocorrem alterações no pH da solução interna. O nível fixo de cloreto na solução interna é detetado pelo eléctrodo seletivo. São efetuadas, de seguida, medições potenciométricas, numa escala de milivolts.



Figura 3.5 - Instalação experimental para a destilação da amostra

A partir da curva de calibração (Potência (mV) vs Log NH_3) previamente obtida e, substituindo nesta o valor da potência obtida para a amostra, determina-se, a concentração de azoto amoniacal, que se exprime em mg/L. No anexo II (Figura AII.2AII.8) encontram-se todas as curvas de calibração utilizadas na análise das diversas amostras.



Figura 3.6 – Elétrodo utilizado na determinação do azoto amoniacal

3.1.9 ANIÕES E CATIÕES – CROMATOGRAFIA IÔNICA

A cromatografia é uma técnica analítica utilizada para separar, identificar e quantificar os diversos componentes de uma mistura complexa (Tabela 3.2), que depende da velocidade de migração de cada constituinte, assim como, das diferentes

propriedades de ligação entre os diversos compostos. As separações cromatográficas apresentam duas fases, uma fase estacionária com a qual os componentes da amostra estabelecem relações de afinidade (pode ser líquida ou sólida), e uma fase móvel (eluente) que pode ser líquida ou gasosa e tem como função transportar a solução através da fase estacionária. Os componentes da mistura que têm mais afinidade com a fase estacionária, são retidos no sistema durante mais tempo do que os que se distribuem seletivamente pela fase móvel. Assim sendo, cada composto é eluído do sistema, separadamente, em diferentes intervalos de tempo.

A técnica cromatográfica é realizada num equipamento designado por cromatógrafo, sendo o resultado da separação mostrado na forma de um cromatograma (Figura 3.7), onde é representado o sinal do detetor em função do tempo (ou volume) de eluição da fase móvel.

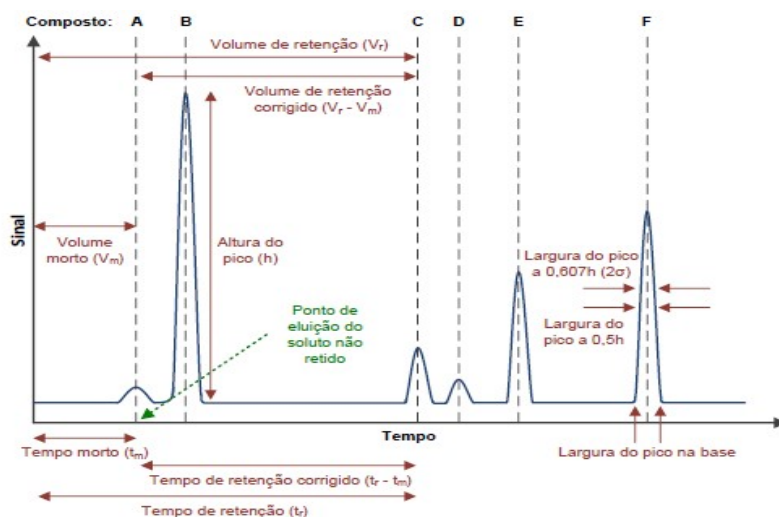


Figura 3.7 - Representação esquemática de um cromatograma (Silva, 2013)

Os compostos analisados durante a caracterização das águas residuais foram os seguintes:

Tabela 3.2 – Aniões e catiões analisados

Catiões	Aniões
Lítio (Li^+)	Fluoretos (F^-)
Sódio (Na^+)	Cloretos (Cl^-)
Amónio (NH_4^+)	Nitritos (NO_2^-)
Potássio (K^+)	Sulfatos (SO_4^{2-})
Magnésio (Mg^{2+})	Brometos (Br^-)
Cálcio (Ca^{2+})	Nitratos (NO_3^-)
	Fosfatos (PO_4^{3-})

Os resultados são apresentados sob a forma de cromatograma, onde a condutividade é representada em função do tempo de retenção de cada analito. Para cada pico, de cada amostra, deve ser verificado se a integração executada pelo software foi bem realizada (ver linhas vermelhas por baixo do pico, da Figura 3.8). Caso aconteça o contrário, devem-se ajustar os limites manualmente, arrastando os traços azuis que limitam a linha vermelha por baixo de cada pico.

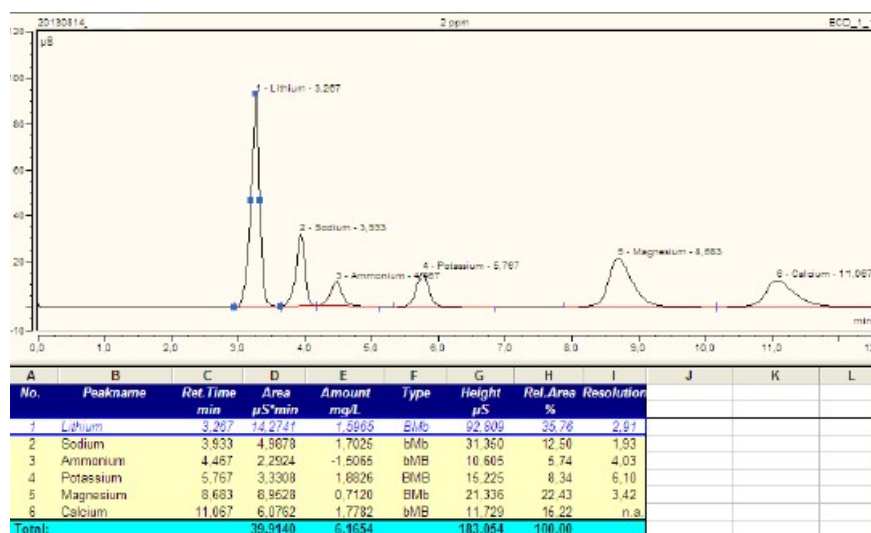


Figura 3.8 – Exemplo de um cromatograma (catião) de uma amostra

3.2 RESPIROMETRIA

Em qualquer processo de tratamento biológico de águas residuais, as medições relacionadas com a natureza da água ou com o comportamento físico, não são dados suficientes para decidir qual o melhor tratamento biológico a aplicar a uma determinada água residual. Os processos de lamas ativadas (ASP) são processos que necessitam de informação sobre a bioatividade dos microrganismos envolvidos e a biodegradabilidade das amostras, informação adquirida por meio de respirometria.

A respirometria é uma tecnologia que serve para medir e interpretar o consumo de oxigénio (como taxa de consumo instantâneo ou acumulada) numa reação bioquímica aeróbia. O consumo de oxigénio (respiração) está relacionado com os microrganismos presentes nas lamas ativadas, com a sua fase de sobrevivência

(endógena) e com a oxidação biológica dos materiais biodegradáveis (exógena). Normalmente, recorre-se aos ensaios de respirometria para dois efeitos:

- Análise do processo de lamas ativadas, sem adição de qualquer amostra;
- Análise do efeito de uma amostra específica sobre a atividade da biomassa.

Neste trabalho recorreu-se aos ensaios de respirometria para se avaliar a biodegradabilidade das águas residuais de uma indústria de conservas de peixe.

Os ensaios foram realizados num respirómetro, que permite a análise de lamas ativadas em concentrações reais, proporcionando uma operação idêntica às das estações de tratamento e permitindo a pesquisa de informações essenciais para ajudar a determinar a gestão dos processos e análise sob uma base real. Neste trabalho utilizou-se o equipamento BM-Respirómetro, da SURCIS (Figura 3.9), que combina a respirometria tradicional com novas técnicas que permitem realizar diferentes tipos de testes de forma rápida e simples para medir o consumo de oxigénio pelos microrganismos das lamas ativadas.



Figura 3.9 - Sistema analisador BM-Respirómetro

Foram realizados dois tipos de testes no respirómetro:

- Testes OUR (oxygen uptake rate ou taxa de consumo de oxigénio) estáticos, para avaliar a taxa de consumo específico de oxigénio pela massa bacteriana e que servem como parâmetro fundamental para a avaliação de efeitos tóxicos de determinados compostos sobre a atividade microbiana. Este tipo de teste é

realizado utilizando acetato de sódio como substrato padrão, para comparar com o substrato em estudo;

- Testes R dinâmicos, para determinar a biodegradabilidade das amostras, assim como a velocidade de degradação e a quantidade de matéria orgânica degradada. Ao contrário dos testes OUR, durante estes testes a bomba peristáltica e o arejamento nunca param e o teste só acaba quando toda a matéria biodegradável é completamente consumida.

A quantidade de inóculo utilizada tanto nos testes OUR, como nos testes R foi de 700 mL. No entanto, nos testes R utilizavam-se 30 mL de amostra e nos testes OUR esta quantidade variava entre 15 a 30 mL dependendo da carga orgânica da amostra. Na realização destes testes obtemos os seguintes parâmetros, R_s (velocidade de respiração exógena), CO (oxigénio consumido na oxidação do substrato), CQO_b (carência química de oxigénio biodegradável), U (Velocidade de degradação da CQO) e o q (velocidade específica de degradação da CQO).

3.3 TESTES ANAERÓBIOS - MÉTODO DE SENSORES ÓTICOS

O método de sensores óticos consiste em medir a concentração de metano no biogás através de um sensor ótico BCP-CH₄ (BluSens, Alemanha) acoplado a uma garrafa onde se está a realizar a digestão anaeróbia e o volume de biogás produzido através de *MilliGascounter* MGC-1 (Ritter, Alemanha). A aquisição de dados foi realizada por um computador através de uma caixa de ligação (BACCom 12) e utilizando o software BACVis.

Quando o teste é iniciado, as concentrações de CH₄ e os volumes de gás são registados automaticamente. Com a medição de temperatura integrada o software BACVis converte imediatamente o gás medido num volume padrão. Usando os sensores de metano diretamente nas garrafas com as amostras, nenhum dos dados medidos é perdido e os erros causados por fugas de gás ou outras avarias são minimizados.

No estudo, foram realizados testes de forma a simular uma situação real de um tratamento anaeróbio numa ETAR de esgoto doméstico. Foi fixado um sensor ótico

BlueSens para o metano (BCP-CH₄) na boca da garrafa com cerca de 80 mL de inóculo. Seguidamente foram injetados 20 mL de amostra com uma seringa e, selou-se rapidamente a saída. Foi também previamente ligado um *MilliGascounter* (Ritter, Alemanha) através de um tubo de silicone, para quantificar o volume de biogás produzido. As garrafas, com o sensor ótico, foram então colocadas num banho a 37 °C. A Figura 3.10 mostra a instalação utilizada.

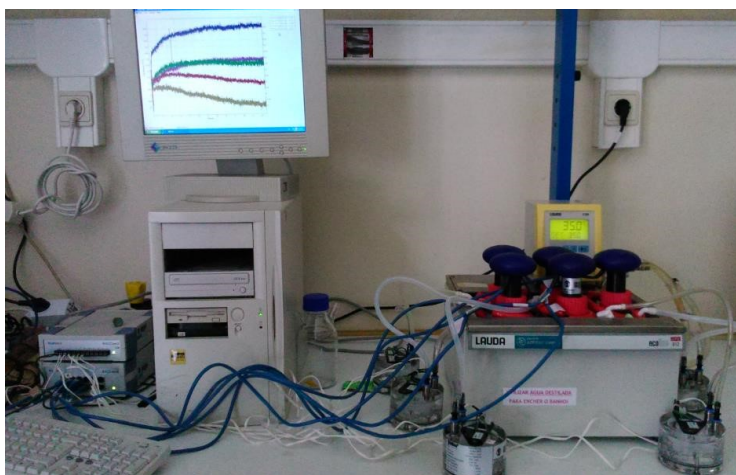


Figura 3.10 – Aquisição de dados da produção de biogás, com os *milligascounters* e as garrafas de 500 mL com os sensores de metano

3.4 MATRIZ DE CORRELAÇÃO

A matriz de correlação é um dos métodos estatísticos mais usados para analisar a relação entre variáveis. O coeficiente de correlação pode variar entre -1 (correlação negativa perfeita) e $+1$ (correlação positiva perfeita). Os valores negativos do coeficiente de correlação indicam uma correlação do tipo inversa, isto é, quando x aumenta y diminui. Os valores positivos do coeficiente de correlação ocorrem quando x e y variam no mesmo sentido, isto é, quando x aumenta y aumenta ou quando x diminui y também diminui.

A relação linear entre os parâmetros estudados pode ser avaliada através de matrizes de correlação entre os valores medidos nas diferentes amostras. Antes da determinação dos coeficientes de correlação, os dados foram normalizados de forma a terem média zero e desvio padrão unitário. Para avaliar a significância estatística destas correlações, os valores destas foram comparados com um coeficiente de correlação

crítico calculado com um nível de significância de 0,05. O coeficiente de correlação é estatisticamente significativo se for superior ao valor crítico (Pocinho, 2010).

A matriz de correlação tem sido utilizada por vários autores para descrever a correlação de vários parâmetros analisados nas águas, (Sá, 2005; Pires e Martins., 2011; Fonseca *et al.*, 2012; Vieira *et al.*, 2012).

3.5 CINÉTICA DE CONSUMO DE MATÉRIA-ORGÂNICA – MODELO DE PSEUDO 1ª ORDEM

Usualmente, o consumo da matéria orgânica em água por via microbiológica corresponde a uma reação de pseudo-primeira ordem e é representado, em sistema fechado, por:

$$- d[C]/dt = k[C] \quad (3.6)$$

Em que $[C]$ é a concentração de matéria orgânica biodegradável (mg/l), k é a constante cinética aparente de 1ª ordem (h^{-1}) e t é o tempo, em horas.

Por integração de 3.6 obtém-se:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (3.7)$$

Em que C_0 é a concentração inicial de matéria orgânica biodegradável presente na água. A partir da equação 3.7, é possível representar graficamente $\ln \frac{C_0}{C}$ em função de t (tempo), sendo o coeficiente angular a constante cinética k (Figura 3.11).

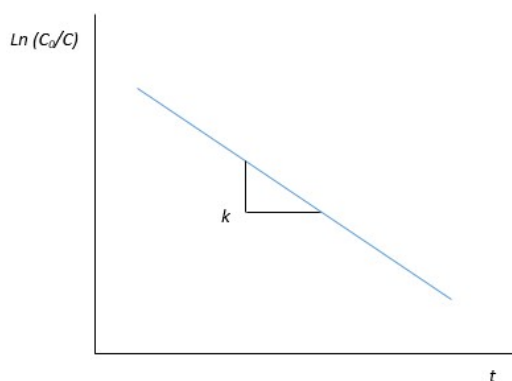


Figura 3.11 – Representação da velocidade de degradação da matéria orgânica

A cinética de pseudo-primeira ordem é aplicada em vários processos de degradação de matéria orgânica, consumo de cloro, adsorção de corantes, remoção de fármacos, entre outros (Sá, 2005; Moraes, 2007; Tambosi, 2008).

3.6 MODELO DE GOMPERTZ

A curva de Gompertz (Gompertz, 1825), embora aplicada inicialmente em cálculos estatísticos e matemáticos para operações financeiras, passou rapidamente a ser utilizada por alguns autores como uma curva de crescimento, tanto para fenómenos económicos como para biológicos (Winsor, 1932).

A equação de Gompertz aplicada à modelação da curva de crescimento bacteriano pode ser escrita como (Lay *et al.*, 1998.):

$$N(t) = \int_0^t r_g dt = A \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{\mu_{\max} \cdot e}{A} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (3.8)$$

em que:

N - Quantidade de biomassa no tempo

r_g - Taxa de crescimento bacteriano

$A = \ln(N_{\infty}/N_0)$, sendo o N_0 e o N_{∞} a quantidade inicial de inóculo e o valor limite, respetivamente

μ_{\max} - Velocidade específica máxima de crescimento bacteriano

λ - Fase *lag* (de aclimação)

O significado físico de A, λ e μ_{\max} pode ser visualizado na Figura 3.12.

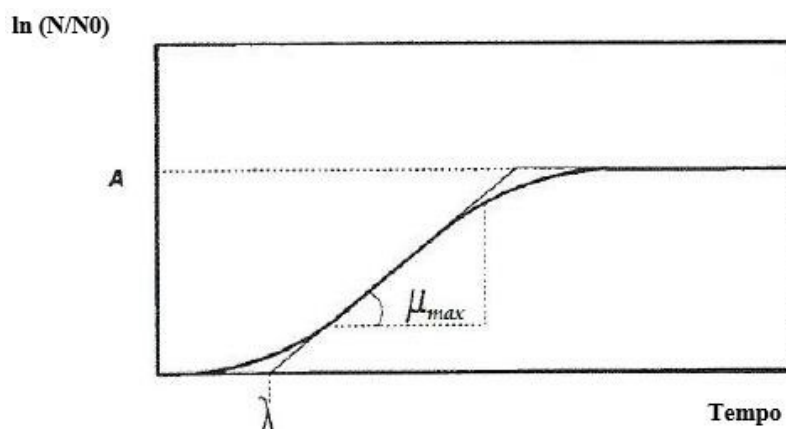


Figura 3.12 - Curva de crescimento bacteriano segundo o modelo de Gompertz
(Zwitering *et al.*, 1990)

A relação entre a taxa de crescimento bacteriano (r_g) e a taxa de utilização do substrato ($-r_s$) poderá ser descrita pela seguinte equação:

$$r_g = y_1(-r_s) \quad (3.9)$$

y_1 - Rendimento biológico (biomassa sintetizada por unidade de substrato utilizado)

Por outro lado, a relação entre a taxa de utilização do substrato ($-r_s$) e a taxa de produção de metano (r_m) poderá ser escrita como:

$$-r_s = y_2 r_m \quad (3.10)$$

$1 / y_2$ - Produção de metano (metano produzido por unidade de substrato utilizado)

Combinando as equações 3.9 e 3.10 obtemos

$$r_m = \frac{r_g}{y_1 y_2} \quad (3.11)$$

A produção cumulativa de metano (M) pode ser calculada como:

$$M(t) = \int_0^t r_m dt = \int_0^t \frac{r_g}{Y_1 Y_2} dt = \frac{1}{Y_1 Y_2} \int_0^t r_g dt \quad (3.12)$$

Ou, substituindo $\int_0^t r_g dt$ pelo segundo membro da equação 3.8

$$M(t) = \frac{A}{Y_1 Y_2} \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{(\frac{\mu_{max}}{Y_1 Y_2}) \cdot e}{(\frac{A}{Y_1 Y_2})} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (3.13)$$

O termo $A/Y_1 Y_2$ poderá ser substituído por P e pode ser interpretado como a possibilidade de produção de metano, e o termo $\mu_{max}/Y_1 Y_2$ significa taxa máxima de produção de metano (R_{max}).

Assim, a expressão final derivada da equação Gompertz modificada e usada para calcular a produção acumulada de metano é a seguinte:

$$M(t) = P \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_{max} \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (3.14)$$

Esta equação foi ajustada aos resultados experimentais da produção acumulada de metano no tempo t (mL CH_4 por grama da CQO adicionada ao digestor). Os parâmetros P (mL $\text{CH}_4 \cdot \text{g}^{-1}$ CQO), R_{\max} (mL $\text{CH}_4 \cdot \text{g}^{-1}$ CQO $\cdot \text{d}^{-1}$) e λ (d), foram estimados por meio de regressão não linear utilizando a função Solver do software Microsoft Excel, minimizando a soma residual do quadrado dos desvios entre os valores médios dos dados experimentais e a curva modelo.

O modelo de Gompertz modificado tem sido utilizado por vários autores para descrever a produção de metano em sistema fechado, a partir de diferentes substâncias orgânicas (Lay *et al.*, 1997; Nopharatana *et al.*, 2007; Shin *et al.*, 2008; Behera *et al.*, 2010; Budiyono *et al.*, 2010; Gadhamshetty *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2011).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se as características do efluente de uma indústria de conservas de peixe, tendo em conta a análise de diversos parâmetros. Inicialmente são apresentados e discutidos os dados referentes às análises do efluente efetuadas durante os primeiros 7 meses de estudo. Estes dados permitem caracterizar este tipo de águas residuais e fazer uma comparação com resultados obtidos por outros investigadores. Seguidamente, é avaliada a biodegradabilidade destes efluentes através de testes de respirometria em meio aeróbio. Os resultados irão ajudar a identificar os fatores que inibem a biodegradação. Posteriormente apresentam-se e discutem-se os resultados dos testes efetuados em regime anaeróbio.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O valor médio e o respetivo desvio padrão (DP) dos resultados obtidos para cada um dos parâmetros selecionados para a caracterização das diversas amostras de águas residuais de uma indústria de conservas de peixe são apresentadas nas tabelas 4.1 e 4.2. Alguns parâmetros apresentam um desvio padrão igual a zero porque os valores médios das amostras replicadas foram todos iguais. Quando o valor não é apresentado, significa que só se obteve um valor, não sendo possível calcular o desvio padrão.

Na análise por cromatografia iónica algumas amostras apresentaram uma baixa concentração de alguns iões, estando mesmo abaixo do limite de deteção (LD) do método.

Os LD podem ser determinados a partir da seguinte expressão (Gilbert, 1987):

$$LD = a + 3S_a \quad (4.1)$$

em que:

LD - limite de deteção;

a - ordenada na origem da reta de calibração; S_a - desvio padrão da ordenada na origem.

O desvio padrão da ordenada na origem é determinado utilizando as expressões 4.2 e 4.3:

$$S_a = S_{x/y} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \cdot \sum (x_i - x_{\text{médio}})^2}} \quad (4.2)$$

em que:

x_i – valor da concentração do padrão de calibração;

$x_{\text{médio}}$ – Valor médio das concentrações dos padrões de calibração;

$S_{x/y}$ – parâmetro estatístico

$$S_{x/y} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{\text{calc}})^2}{(n - 2)}} \quad (4.3)$$

em que:

y_i – valor da área cromatográfica obtida experimentalmente;

y_{calc} – valor da área cromatográfica determinada por substituição na reta de calibração; n – número de pontos da reta de calibração.

Com os resultados obtidos na caracterização dos efluentes, podemos ver que as características das águas residuais das indústrias de conservas de peixe não são uniformes, apresentando uma elevada variabilidade, apesar de todas as amostras terem sido retiradas da mesma fábrica. No capítulo 2 já foram enumerados os vários fatores que contribuem para esta variação das águas residuais de uma conserveira de peixe, dependendo muito do tipo de peixe que está a ser processado. Além disso, o volume e as características do efluente final mudam de forma significativa ao longo do dia, dependendo das correntes que estão a ser lançadas: efluentes do cozimento, efluentes gerados durante a esterilização, efluentes de lavagem, etc. De acordo com informações da fábrica, por dia, podem ser processados vários tipos de peixe, nomeadamente, sardinha, petinga, atum e cavala. Desta forma, é difícil dizer qual a contribuição de cada espécie para a carga poluente do efluente final.

A maior parte da água utilizada nas indústrias de processamento de peixe deste tipo resulta num efluente com elevado teor de SSV e em elevados níveis da CQO, O₂G e NaCl, conforme demonstrado nas Tabelas 4.1 e 4.2.

De uma forma geral, as concentrações de SSV, CQO, CBO e NaCl apresentam maiores valores na parte da manhã, o que leva a crer que os processos que mais contribuem para os valores elevados destes parâmetros ocorrem de manhã, como é o caso da salmoura, da evisceração e do cozimento. Os O&G apresentam maiores concentrações na parte da tarde o que leva a concluir que na parte da tarde ocorrem processos como a adição de molhos e a lavagem da fábrica. No entanto, há dias em que existem exceções e os processamentos se invertem e com eles as concentrações de todos os parâmetros. Nas amostras compostas esta análise já não se consegue fazer, mas os parâmetros, em todas as amostras, não apresentam uma diferença tão grande como ocorre nas amostras pontuais, sendo, assim, a sua composição mais uniforme e mais representativa do efluente final deste tipo de indústria.

Outra análise que se pode fazer é relacionar a concentração dos diversos parâmetros com os dias da semana. As amostras foram recolhidas na sua quase totalidade entre segunda e terça-feira, tendo sido feita uma amostra composta semanal (05 a 09/05/2014) e recolhida uma amostra numa sexta-feira (04/04/2014). Na comparação das características do efluente à segunda-feira e à terça-feira, conclui-se que, normalmente, à terça-feira os SSV, a CQO, a CBO₅ e o NaCl apresentam maiores concentrações, enquanto que os O&G apresentam maiores concentrações à segunda-feira. Quando comparada a amostra de 04/04/2014 com todas as outras, não existe qualquer diferença em termos de SSV, CQO, CBO e NaCl, mas o valor de O&G é bastante mais baixo, sendo que poderá não ter havido adição de molhos neste dia, ou o processamento de peixe pode ter sido diferente dos outros dias da semana.

Tabela 4.1 – Valor médio e desvio padrão dos resultados obtidos na análise das águas residuais da indústria de conservas de peixe

Parâmetro	Unidade	Data																			
		18-11-2013 (T)		25-11-2013 (M)		25-11-2013 (T)		02-12-2013 (M)		09-12-2013 (M)		09-12-2013 (T)		14-01-2014 (M)		14-01-2014 (T)		11-02-2014 (M)		11-02-2014 (T)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Condutividade	mS cm ⁻¹	1,2	0,0	43	0	6,7	0,0	4,6	0,0	3,4	0,0	0,8	0,0	20	0	0,01	0,00	16	0	7,6	0,0
pH	-	8,1	0,0	7,7	0,0	7,5	0,0	6,7	0,0	8,1	0,0	7,8	0,0	6,4	0,0	6,9	0,0	6,3	0,0	7,4	0,0
SST	mg L ⁻¹	212	9	1560	164	1570	484	979	80	778	133	5502	812	1512	74	238	93	27090	1245	3904	11
SSV	mg L ⁻¹	205	10	1296	136	1536	441	952	67	708	91	5410	800	1290	105	244	78	10825	629	3744	11
COD	mg C L ⁻¹	105	2	5974	8	1372	3	712	4	627	22	1788	21	3204	0	106	8	2622	13	1230	37
CQO	mg O ₂ L ⁻¹	464	35	1772 6	692	6479	1037	1213	687	6607	687	1941 7	343	8372	329	1209	164	2888 9	1257	1288 9	1257
CBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	241	46	8016	113	2664	238	832	147	2402	216	5539	337	4672	362	460	50	2794 6	588	6114	538
Fosforo total	mg P L ⁻¹	1,1	0,0	85	1	52	1	20	1	36	3	78	17	40	1	4,2	0,4	176	9	69	1
Azoto total solúvel	mg N L ⁻¹	15	1	1839	69	406	9	114	4	166	0	525	5	1118	31	22	3	1214	85	471	5
Azoto amoniacal	mg NH ₃ L ⁻¹	4,4	0,3	1423	259	319	46	43	3	102	38	42	2	435	4	6,1	0,2	524	29	97	22
Óleos & Gorduras	mg L ⁻¹	130	-	5911	-	8282	-	2459 3	-	1331 9	-	4425 7	-	6490	-	381	-	2681 6	-	3947	-
Fluoretos	mg F ⁻ L ⁻¹	51	4	98	11	41	13	762	80	18	2	47	2	59	30	39	9	191	42	115	17
Cloretos	mg Cl ⁻ L ⁻¹	300	13	15045	2086	1627	37	876	25	2481	35	1610	108	5363	47	212	25	5255	57	2042	19
Nitritos	mg NO ₂ - L-1	37	2	195	73	66	23	0,14	-	8,7	0,0	15	1	72	14	20	14	133	19	56,7	16
Sulfatos	mg SO ₄ ²⁻ L-1	13	1	153	48	16	10	45	14	141	26	86	49	1,7	0,5	17	6	3	-	0,01	-
Brometos	mg Br ⁻ L ⁻¹	80	8	6,2	-	81	14	53	18	110	33	54	20	3,9	-	74	5	40	12	64	36
Nitratos	mg NO ₃ - L-1	0,07	-	40	20	68	30	52	24	40	0	117	6	0,07	-	0,07	-	0,07	-	0,07	-
Fosfatos	mg PO ₄ ³⁻ L-1	0,002	-	205	59	537	-	30	-	188	-	0,002	-	310	14	4,6	0,5	0,002	-	7,7	-
Lítio	mg Li ⁺ L ⁻¹	0,03	-	0,03	-	0,03	-	0,03	-	0,03	-	0,03	-	0,03	-	0,03	-	0,03	-	0,03	-
Sódio	mg Na ⁺ L ⁻¹	227	48	10989	1612	1481	37	1049	30	2180	42	1675	65	3932	115	114	27	4066	109	1800	95
Amónio	mg NH ₄ ⁺ L-1	39	-	161	43	34	13	38	15	32	14	32	13	44	17	30	14	62	14	49	13
Potássio	mg K ⁺ L ⁻¹	21	6	622	72	179	14	69	27	88	18	248	46	372	4	25	5	625	24	92	23
Magnésio	mg Mg ²⁺ L-1	13	0	82	9	61	20	9,6	-	74	10	47	1	52	2	12	3	19	5	116	23
Cálcio	mg Ca ²⁺ L ⁻¹	334	72	263	26	206	47	152	37	229	80	154	-	136	46	249	69	333	70	274	33

Tabela 4.2 - Valor médio e desvio padrão dos resultados obtidos na análise das águas residuais da indústria de conservas de peixe

Parâmetro	Unidade	Data																			
		18-03-2014 (M)		18-03-2014 (T)		31-03-2014 (C)		04-04-2014 (C)		14-04-2014 (C)		15-04-2014 (C)		05-05-2014 (C)		06-05-2014 (C)		05/09-05-2014(S)		03-06-2014 (C)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Condutividade	mS cm ⁻¹	54	0	27	0	9,3	0,0	41	0	18	0	3,6	0,0	15	0	9,5	0,0	9,5	0,0	10	0
pH	-	6,4	0,0	5,6	0,0	6,3	0,0	6,8	0,0	6,1	0,0	5,7	0,0	7,2	0,0	9,6	0,0	7,2	0,0	6,6	0,0
SST	mg L ⁻¹	2573	195	2583	334	1546	0	2073	0	12093	37	2520	7	1950	347	740	47	767	61	2115	21
SSV	mg L ⁻¹	1726	245	2246	282	1509	10	1730	24	12043	42	2455	14	1888	350	688	50	732	50	2040	14
COD	mg C L ⁻¹	1148	35	696	2	1299	34	2660	56	2637	12	817	45	2171	29	1059	54	559	15	963	85
CQO	mg O ₂ L ⁻¹	6747	340	12530	340	4759	256	6964	34	17048	85	13012	340	11279	154	3314	82	4826	82	8062	177
CBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	4438	83	3275	327	2420	370	4430	230	13626	135	7126	174	8225	460	3184	362	3464	310	4290	80
Fosforo total	mg P L ⁻¹	37	1	106	7	57	3	193	21	100	3	26	1	94	4	47	4	48	1	80	1
Azoto total solúvel	mg N L ⁻¹	535	15	161	18	634	74	1385	60	844	23	131	18	509	55	148	3	228	1	269	85
Azoto amoniacal	mg NH ₃ L ⁻¹	460	13	127	4	327	19	852	53	256	17	26	2	226	7	33	0	197	1	28	2
Óleos & Gorduras	mg L ⁻¹	1235	-	7890	-	1962	-	241	-	11103	-	2436	-	3677	-	2500	-	4800	-	3469	-
Fluoretos	mg F ⁻ L ⁻¹	176	1	27	7	116	11	128	9	115	3	117	0	82	16	48	9	56	8	42	1
Cloretos	mg Cl ⁻ L ⁻¹	22078	2106	9301	373	2449	64	12414	166	5809	82	1207	251	6275	318	4209	440	3747	293	2464	42
Nitritos	mg NO ₂ - L-1	439	105	262	27	66	10	2,5	0,6	0,14	-	5,0	0,7	11	1	38	9	24	4	1,4	-
Sulfatos	mg SO ₄ 2- L-1	4,0	0,7	0,01	-	1,8	0,8	387	105	272	77	133	70	168	24	129	11	130	9	212	-
Brometos	mg Br ⁻ L ⁻¹	91	17	88	-	15	4	7,4	-	0,006	-	0,006	-	0,006	-	0,006	-	0,006	-	0,006	-
Nitratos	mg NO ₃ - L-1	0,07	-	0,07	-	0,07	-	41,1	-	55	10	48	2	51	-	32	-	63	16	0,07	-
Fosfatos	mg PO ₄ 3- L-1	5,7	-	0,002	-	0,002	-	633	43	580	23	99	12	370	46	91	6	158	16	172	17
Lítio	mg Li ⁺ L ⁻¹	0,03	-	0,03	-	0,03	-	1,3	-	1,6	0,4	1,6	0,4	0,03	-	0,03	-	0,03	-	0,03	-
Sódio	mg Na ⁺ L ⁻¹	16620	1164	7384	375	2030	52	8319	212	4198	38	842	235	4695	238	3404	584	3149	309	1996	163
Amónio	mg NH ₄ + L-1	0,14	-	0,14	-	0,14	-	75	20	76	19	69	16	133	17	89	13	117	19	72	19
Potássio	mg K ⁺ L ⁻¹	321	52	142	12	137	27	487	0	342	15	83	20	196	2	124	23	142	6	92	16
Magnésio	mg Mg ²⁺ L-1	20	5	19	5	48	8	22	6	127	2	63	3	136	24	104	17	133	25	37	9
Cálcio	mg Ca ²⁺ L ⁻¹	349	2	260	9	268	60	266	52	272	12	343	53	297	42	98	20	320	4	204	54

A Tabela 4.3 apresenta os valores médios, mínimos e máximos e o desvio padrão para cada um dos parâmetros analisados em todas as amostras. Normalmente o pH do efluente da indústria de processamento de peixe varia entre 5,7 e 7,4, sendo em média igual a 6,4 (Technical Report Series FREMP, 1994). No efluente em estudo o pH variou entre 5,6 e 9,6, apresentando um valor médio de 7, similar ao referido na literatura. Os SST são uma das características deste efluente que mais impacto tem no ambiente. Como foi referido no capítulo 2, a concentração de SST nestes efluentes é geralmente elevada (2000-5000 mg/L) (NovaTEC, 1994; Prasertan *et al.*, 1994), como se verificou neste estudo, em que os SST apresentaram um valor médio de 3615 mg/L.

A CQO e a CBO apresentam valores médios de 9600 mg/L e 5700 mg/L, respetivamente. O intervalo de variação destes parâmetros foi de 460 a 29000 mg/L para a CQO e de 240 a 28000 mg/L para a CBO₅, sendo que os valores máximos são provenientes ambos da amostra do dia 11/02/2013, recolhida na parte da manhã. Na parte da tarde, no mesmo dia, estas concentrações já são bem mais baixas, mostrando bem a variabilidade deste tipo de efluentes. Na literatura os valores médios para efluentes provenientes do processamento de peixe são de 1733 mg/L, no caso da CBO₅ e 3320 mg/L, no caso da CQO (Prasertan *et al.*, 1994). A comparação da relação entre os valores da CBO₅ e CQO obtidos neste efluente com os existentes na literatura mostra que a percentagem de biodegradabilidade é muito próxima, 57% e 52%, respetivamente.

Os O&G apresentam um valor médio de 8700 mg/L, muito diferente do encontrado na literatura, apenas 3900 mg/L (Prasertan *et al.*, 1994). Mais uma vez esta discrepância de valores é devida aos diversos fatores que influenciam a carga poluente deste tipo de efluentes. A quantidade de NaCl no efluente é em média de 4600 mg/L. Apesar de na literatura não estar referenciada qual a concentração de NaCl deste tipo de efluentes, este parâmetro é de extrema importância, na medida em que nos tratamentos biológicos, quando em grande quantidade, pode ser um inibidor do processo.

Estes valores médios podem ser comparados com a amostra composta semanal. No que diz respeito aos valores de biodegradabilidade, a amostra semanal apresenta uma biodegradabilidade de 72%, bem superior ao valor médio, que foi de 59%. Na generalidade, para os parâmetros CQO, CBO₅, O&G, SST e NaCl foram registados valores médios superiores ao da amostra composta semanal.

Tabela 4.3 – Valor médio, desvio padrão, mínimo e máximo dos parâmetros analisados nas águas residuais da indústria de conservas de peixe

Parâmetro	Unidade	Valor			
		Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Condutividade (20 °C)	mS cm ⁻¹	15	15	0,01	54
pH	-	7,0	0,9	5,6	9,6
SST	mg L ⁻¹	3615	5953	212	27090
SSV	mg L ⁻¹	2663	3154	205	12043
COD	mg C L ⁻¹	1587	1327	105	5974
CQO	mg O ₂ L ⁻¹	9590	6969	464	28889
CBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	5668	5945	241	27946
Fosforo total	mg P L ⁻¹	68	49	1	193
Azoto total solúvel	mg N L ⁻¹	537	491	15	1839
Azoto amoniacal	mg NH ₃ L ⁻¹	276	339	4	1423
Óleos & Gorduras	mg L ⁻¹	8672	10884	130	44257
Fluoretos	mg F L ⁻¹	116	155	18	762
Cloretos	mg Cl ⁻ L ⁻¹	5238	5463	212	22078
Nitritos	mg N ₂ L ⁻¹	73	108	0	439
Sulfatos	mg SO ₄ L ⁻¹	96	105	0,01	387
Brometos	mg Br L ⁻¹	38	38	0,01	110
Nitratos	mg NO ₃ L ⁻¹	30	32	0	117
Fosfatos	mg PO ₄ L ⁻¹	170	204	0,002	633
Lítio	mg Li ⁺ L ⁻¹	0,3	0,5	0,03	1,6
Sódio	mg Na ⁺ L ⁻¹	4008	3973	114	16620
Amónio	mg NH ₄ ⁺ L ⁻¹	58	42	0	161
Potássio	mg K ⁺ L ⁻¹	220	180	21	625
Magnésio	mg Mg ²⁺ L ⁻¹	60	42	10	136
Cálcio	mg Ca ²⁺ L ⁻¹	250	71	98	349

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de algumas razões entre parâmetros, importantes para a realização dos testes aeróbios e anaeróbios. A relação entre a CBO₅/CQO representa uma forma de avaliar a biodegradabilidade das águas residuais e, para as águas residuais de uma indústria conserveira de peixe varia normalmente entre 50 a 60%. Quando CBO₅/CQO > 60%, significa que as águas residuais são bastante biodegradáveis e que podem ser tratadas de forma eficaz por um processo biológico.

Os valores de biodegradabilidade das amostras analisadas (Tabela 4.1 e 4.2), no entanto, nem sempre foram superiores a 50%, tendo mesmo valores baixos como no caso da amostra do dia 18-03-2014 de manhã, que apresenta uma biodegradabilidade na ordem dos 26%. A baixa biodegradabilidade de algumas amostras pode dever-se à presença de substâncias inibidoras. No geral, a maioria das amostras tem elevada biodegradabilidade como era de esperar.

Tabela 4.4 – Resultados das razões calculadas para as amostras analisadas

Data	Razão			
	CBO ₅ /CQ O	CBO ₅ :N: P	CQO:N:P	Cl ⁻ /Na ⁺
18-11-2013 (T)	52	100/6/0	350/11/1	0,9
25-11-2013 (M)	45	100/23/1	350/36/2	0,9
25-11-2013 (T)	41	100/15/2	350/22/3	0,7
02-12-2013 (M)	69	100/14/2	350/33/6	0,5
09-12-2013 (M)	36	100/7/1	350/9/2	0,7
09-12-2013 (T)	29	100/9/1	350/9/1	0,6
14-01-2014 (M)	56	100/24/1	350/47/2	0,9
14-01-2014 (T)	38	100/5/1	350/6/1	1,2
11-02-2014 (M)	97	100/4/1	350/14/2	0,8
11-02-2014 (T)	47	100/8/1	350/13/2	1,0
18-03-2014 (M)	66	100/12/1	350/28/2	0,9
18-03-2014 (T)	26	100/5/3	350/4/3	0,8
31-03-2014 (C)	51	100/26/2	350/47/4	0,8
04-04-2014 (C)	64	100/31/4	350/70/10	1,0
14-04-2014 (C)	80	100/6/1	350/17/2	0,9
15-04-2014 (C)	55	100/2/0	350/4/1	0,9
05-05-2014 (C)	73	100/6/1	350/16/3	0,9
06-05-2014 (C)	96	100/5/1	350/16/3	0,8
05/09-05-2014 (S)	72	100/7/1	350/17/3	0,8
03-06-2014 (C)	53	100/6/2	350/12/3	0,8

Para a realização dos testes de degradação em meio aeróbio e anaeróbio as razões CBO₅:N:P e CQO:N:P, respetivamente, são de extrema importância. Para que o tratamento aeróbio de um efluente seja eficiente, regra geral, a relação mássica entre os nutrientes deve ser CBO₅:N:P = 100:5:1, isto é, para cada 100 g da CBO₅ presente no efluente, são necessários 5 g de N e 1 g de P (Metcalf e Eddy, 1995). A falta de N e P ocasionará a formação de flocos dispersos e o crescimento de bactérias filamentosas, o que prejudicará a eficiência do tratamento do efluente. A quantidade adequada de nutrientes para suprir as exigências dos microrganismos anaeróbios corresponde a uma razão CQO:N:P que pode variar dependendo da carga orgânica aplicada ao sistema, sendo usual a razão de 350:7:1 para cargas baixas e 1000:7:1 para cargas elevadas (Gerardi, 2003). No caso deste estudo, efetuamos a verificação relativamente aos valores necessários para cargas baixas (situação mais desfavorável). Os resultados obtidos indicam que quase todas as amostras obedecem à razão mínima necessária para que os tratamentos possam ser eficientes. Os resultados obtidos indicam que quase todas as amostras obedecem à razão mínima necessária para que os tratamentos possam ser

eficientes. Relativamente ao tratamento aeróbio do efluente, as amostras do dia 11-02-2014 de manhã e do dia 15-04-2014 são as únicas que não têm N e P em quantidade suficiente. Relativamente ao tratamento em meio anaeróbio, as amostras do dia 18-03-2014 de tarde e do dia 15-04-2014 também apresentam um défice de nutrientes, pelo que o tratamento poderá não ser tão eficiente.

Foi feito também o cálculo da relação de cloretos e de sódio, para saber se as Cl^- e Na^+ são provenientes apenas do sal cloreto de sódio (NaCl), ou se provêm de outros sais. Verificou-se que na maioria das amostras o cloreto e o sódio são apenas provenientes do NaCl , já que a sua relação molar é de aproximadamente 1:1. No entanto, existem amostras em que a razão de cloro e sódio é superior a 1, como é o caso da amostra do dia 14-01-2014 de tarde (1,2). Neste caso os cloretos podem ser provenientes de outros sais, como, por exemplo, do cloreto de potássio (KCl) e do cloreto de cálcio (CaCl_2). Nas amostras em que esta razão é muito inferior a 1, como é o caso da amostra de 02-12-2013 manhã (0,5) e de 09-12-2013 de tarde (0,6), os sais de sódio podem ser provenientes de outros sais como o nitrato de sódio (NaNO_3), nitrito de sódio (NaNO_2), brometo de sódio (NaBr) e sulfato de sódio (Na_2SO_4).

4.1.1 MATRIZ DE CORRELAÇÃO INTER-PARAMÉTRICA

A matriz de correlação inter-paramétrica, apresentada na Tabela 4.5, permite identificar os coeficientes de correlação mais elevados entre os diversos parâmetros. Os valores correspondentes aos coeficientes de correlação estatisticamente significativos (com nível de significância de 0,05, na tabela dos valores de p) foram assinalados a cor amarela.

Pela análise desses valores, conclui-se que os valores de SST e os de SSV são diretamente proporcionais, isto é, o aumento da concentração dos SSV acompanha o aumento da concentração dos SST, com um coeficiente de correlação elevado ($r = 0,9$). A razão entre SSV e SST é em média de 73%, o que indica claramente a elevada quantidade de partículas orgânicas em suspensão em detrimento de partículas minerais.

Tabela 4.5 – Matriz de correlação entre os vários parâmetros envolvidos na caracterização das amostras de águas residuais da indústria de conservas de peixe

	Condutividade	pH	SST	SSV	COD	CQO	CBO ₅	Fosforo total	Azoto total solúvel	Azoto amoniacal	Óleos & Gorduras	Fluoretos	Cloretos	Nitritos	Sulfatos	Brometos	Nitratos	Fosfatos	Lítio	Sódio	Amónio	Potássio	Magnésio	Cálcio
Condutividade	1,00																							
pH	-0,25	1,00																						
SST	0,05	-0,29	1,00																					
SSV	0,03	-0,33	0,88	1,00																				
COD	0,56	-0,03	0,27	0,29	1,00																			
CQO	0,20	-0,27	0,79	0,79	0,56	1,00																		
CBO ₅	0,16	-0,28	0,95	0,84	0,45	0,86	1,00																	
Fosforo total	0,45	-0,24	0,60	0,55	0,49	0,64	0,64	1,00																
Azoto total solúvel	0,64	-0,14	0,38	0,35	0,94	0,56	0,51	0,65	1,00															
Azoto amoniacal	0,75	-0,06	0,15	0,07	0,88	0,35	0,30	0,49	0,91	1,00														
Óleos & Gorduras	-0,26	0,03	0,47	0,48	0,11	0,52	0,36	0,20	0,08	-0,11	1,00													
Fluoretos	0,00	-0,20	0,08	0,03	-0,04	-0,12	0,02	-0,08	-0,03	-0,02	0,32	1,00												
Cloretos	0,98	-0,18	0,04	0,01	0,49	0,19	0,15	0,36	0,55	0,68	-0,22	-0,03	1,00											
Nitritos	0,73	-0,25	0,09	-0,02	0,18	0,17	0,10	0,06	0,21	0,37	-0,12	-0,03	0,79	1,00										
Sulfatos	0,24	0,06	-0,04	0,15	0,30	0,07	0,07	0,48	0,31	0,28	-0,13	-0,09	0,19	-0,40	1,00									
Brometos	-0,09	0,09	-0,07	-0,16	-0,45	-0,17	-0,25	-0,29	-0,39	-0,26	0,18	0,03	0,00	0,37	-0,54	1,00								
Nitratos	-0,21	0,27	-0,07	0,13	0,13	0,17	-0,03	0,05	0,01	-0,01	0,55	0,08	-0,16	-0,38	0,38	-0,16	1,00							
Fosfatos	0,25	-0,04	-0,02	0,17	0,40	0,03	0,08	0,40	0,41	0,36	-0,20	-0,15	0,16	-0,29	0,68	-0,36	0,35	1,00						
Lítio	0,12	-0,39	0,15	0,40	0,13	0,19	0,21	0,28	0,18	0,09	-0,14	0,01	0,06	-0,27	0,64	-0,40	0,24	0,52	1,00					
Sódio	0,97	-0,17	0,04	0,01	0,47	0,19	0,14	0,34	0,51	0,65	-0,19	-0,02	1,00	0,82	0,14	0,03	-0,16	0,12	0,02	1,00				
Amónio	0,14	0,29	0,03	0,04	0,56	0,24	0,27	0,25	0,41	0,45	-0,14	-0,09	0,13	-0,27	0,55	-0,67	0,31	0,37	0,15	0,10	1,00			
Potássio	0,67	-0,16	0,57	0,48	0,86	0,67	0,67	0,71	0,94	0,85	0,21	0,00	0,62	0,34	0,26	-0,30	0,05	0,34	0,17	0,59	0,37	1,00		
Magnésio	-0,11	0,29	-0,05	0,16	0,21	0,15	0,12	0,02	0,06	0,01	-0,15	-0,28	-0,07	-0,28	0,32	-0,45	0,36	0,34	0,14	-0,07	0,62	-0,02	1,00	
Cálcio	0,26	-0,42	0,26	0,19	-0,05	0,21	0,32	0,15	0,07	0,17	-0,32	-0,14	0,29	0,32	-0,01	0,09	-0,26	-0,09	0,27	0,28	0,07	0,13	0,01	1,00

A CQO tem uma correlação apreciável com os SSV ($r = 0,8$), o que indica a grande proporção de material orgânico particulado existente no efluente. Outro parâmetro que indica elevada biodegradabilidade é a correlação da CQO com o COD ($r = 0,6$). Esta correlação é um indicador de que uma grande fração da CQO está na forma de COD, isto é, apenas na forma de compostos solúveis. A elevada correlação entre SSV e CBO_5 ($r = 0,8$) é um indicador da grande quantidade de matéria orgânica biodegradável em suspensão no efluente, o que favorece os tratamentos biológicos, já que há uma maior facilidade de remoção. A correlação entre CBO_5 e CQO ($r = 0,9$) indica, mais uma vez, a presença de uma elevada quantidade de matéria orgânica biodegradável, facilmente oxidável, como era de esperar neste tipo de águas residuais.

As elevadas correlações do fósforo total com SSV, COD, CQO e CBO_5 significam que o fósforo está presente na composição do material particulado solúvel. O azoto total solúvel é composto pelo azoto orgânico e azoto amoniacal, que não contribuem muito para a condutividade, e por nitritos e nitratos que são aniões eletricamente negativos e contribuem para condutividade, daí a correlação encontrada entre os dois parâmetros ($r = 0,6$). O azoto total solúvel, como era de esperar, está correlacionado com os parâmetros COD, CQO e CBO_5 , indicando que entra maioritariamente na composição dos compostos orgânicos. O azoto amoniacal (NH_4^+) está forma catiónica, logo tem uma correlação elevada com a condutividade ($r = 0,8$).

Os óleos e gorduras são compostos orgânicos, daí ser de esperar uma correlação significativa com a CQO, tal como foi verificado: $r = 0,5$. As correlações de 0,5 encontradas entre este parâmetro e os SST e os SSV podem ser um indicador da presença de óleos e gorduras fixados/adsorvidos às partículas do efluente.

Os cloretos têm uma grande correlação com a condutividade ($r = 1$), como seria de esperar, uma vez que os cloretos, juntamente com o sódio, são os iões que apresentam as concentrações mais elevadas. A correlação verificada entre os cloretos e o azoto amoniacal ($r = 0,7$) significa que a variação de ambos é no mesmo sentido. A correlação de 0,7, verificada entre os nitritos e a condutividade, significa que os nitritos contribuem bastante para a condutividade do efluente. Já a correlação de 0,8 entre os nitritos e os cloretos pode ser devida à redução do azoto orgânico a nitritos ou devida à presença de salmoura no efluente que, apesar de se tentar que seja separada, pode ir para

o mesmo coletor que as águas residuais, podendo conter uma certa quantidade de nitritos. A confirmação desta hipótese exigia a análise de nitritos na salmoura.

A relação existente entre os sulfatos e o fósforo ($r = 0,5$) pode resultar das lavagens efetuadas na fábrica todos os dias, podendo estar associada aos detergentes utilizados. A relação entre o sódio e o azoto ($r = 0,5$) tem a ver com a presença de nitratos e de nitritos, como já tinha sido mencionado anteriormente na Tabela 4.4 onde é apresentada a razão entre Na/Cl, podendo estes virem mesmo da salmoura. O valor de $r = 1$ entre o teor de sódio e o de cloreto confirma que em larga medida têm a mesma origem.

A relação entre a amónia e os sulfatos ($r = 0,6$) pode ser devida à formação de sulfato de amónia, proveniente do processo ou formado a partir de alguma reação química. O potássio e os SST apresentam também uma correlação elevada ($r = 0,6$). A existência de potássio pode estar relacionada com a presença de areias contendo feldspatos.

Os sulfatos, o magnésio, o cálcio e o potássio podem também ser provenientes da salmoura e da água do mar trazida para o processo juntamente com o peixe, uma vez que estes compostos são os mais abundantes, a seguir ao NaCl (Martins *et al.*, 2010). É de notar também que existem algumas correlações negativas, como é o caso da relação entre a amónia e os brometos ($r = -0,7$) ou a relação entre os brometos e os sulfatos ($r = -0,5$), para as quais não foi possível encontrar uma explicação.

4.2 RESPIROMETRIA

A respirometria é uma técnica muito utilizada para avaliação da biodegradação aeróbia de determinados substratos. A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos nos ensaios efetuados no respirómetro. Inicialmente foram analisadas a biodegradabilidade ⁽¹⁾ e a toxicidade ⁽¹⁾ das diversas amostras em estudo, através da realização de testes OUR.

$$Biodegradabilidade^{(1)}(\%) = \frac{OUR_{Acetato} - OUR_{Acetato+Amos}}{OUR_{Acetato}} * 100 \quad (4.4)$$

em que

$OUR_{Acetato}$ – é a velocidade de consumo de oxigénio (declive) obtida no teste OUR com o acetato

$OUR_{Acetato + Amos}$ – é a velocidade de consumo de oxigénio (declive) obtido no teste OUR do acetato após as lamas terem estado em contato com a amostra

$$Toxicidade^{(1)}(\%) = \frac{OUR_{Amos}}{OUR_{Acetato}} * 100 \quad (4.5)$$

em que

OUR_{Amos} – é a velocidade de consumo de oxigénio (declive) obtida no teste OUR com a amostra de efluente

Os resultados foram obtidos apenas para a fase inicial de degradação dos substratos, através da comparação da fase linear (reta) que se obtém para as diversas amostras com a fase linear (reta) da degradação do acetato de sódio. Na maioria das análises verificou-se a existência de duas fases lineares distintas, correspondendo a dois declives diferentes, não sendo possível ajustar uma única reta, levando a obter valores de biodegradabilidade incorretos. Assim, a biodegradabilidade ⁽²⁾ e a toxicidade ⁽²⁾ das amostras foram também analisadas através de testes R, onde os dados são retirados após a degradação de toda a amostra. Uma vez que estes testes são mais completos, os valores obtidos vão ser mais corretos para todas as amostras. Neste método a biodegradabilidade das amostras é determinada através da divisão da parcela da carência química de oxigénio biodegradável (CQO_b) (equivalente à CBO₅) obtida no teste R pela CQO inicial da amostra. A toxicidade² é obtida pela seguinte expressão:

$$Toxicidade^{(2)} = 1 - \left(\frac{Rs_{max}}{Rs_{ref}} \right) \quad (4.6)$$

em que:

Rs_{max} – é a velocidade de respiração dinâmica da amostra;

Rs_{ref} – é a velocidade de respiração dinâmica do acetato de sódio (referência)

Na análise dos valores de biodegradabilidade² e de toxicidade² obtidos a partir dos testes R, podemos ver que este tipo de efluentes, de uma forma geral, apresenta uma elevada percentagem de compostos orgânicos biodegradáveis e que não apresentam toxicidade, sendo possível assim o seu tratamento por via microbiológica.

O parâmetro Rs refere-se à velocidade de respiração exógena e está diretamente relacionado com a CQO_b. Normalmente quanto maior for a quantidade de matéria degradada, maior será o Rs . Esta tendência verificou-se na maioria das amostras, salvo algumas exceções, que devido a outros fatores não seguem essa relação, como é o caso das amostras de 11-02-2014 de tarde e de 15-04-2014. Pela análise dos valores obtidos para estas amostras conclui-se que existe uma diferença na proporção da quantidade de óleos e gorduras e de NaCl em relação à CQO. Enquanto que as amostras com os valores de Rs mais altos apresentam elevadas concentrações tanto da CQO, como de O&G e de NaCl, as amostras de 11-02-2014 de tarde e de 15-04-2014 apresentam uma concentração da CQO elevada, mas as concentrações de O&G e de NaCl são baixas, tendo, consequentemente, um valor de Rs baixo (a razão de O&G:CQO é de 30% e 19%, respetivamente para cada amostra). Já a amostra de 06-05-2014, apesar de ter uma CQO baixa, apresenta um valor de Rs muito alto, uma vez que as proporções entre CQO:O&G e CQO:NaCl são altas (75%). Assim podemos afirmar que quanto mais alta for a relação da CQO com os O&G e a concentração de NaCl, mais alto é o valor de Rs . O valor de CO é o oxigénio consumido na oxidação do substrato, sendo diretamente proporcional à quantidade da CQO que é degradada. Ou seja, quanto maior for a CQO degradada, mais oxigénio é consumido pelos microrganismos.

O valor de U corresponde à velocidade de degradação da CQO e o valor de q corresponde à velocidade específica de degradação da CQO. Estes dois parâmetros são velocidades que se relacionam entre si. O parâmetro U relaciona-se com Rs variando também de acordo com as proporções de O&G e de concentração de NaCl em relação à CQO da amostra. Relativamente ao parâmetro q , este varia na mesma proporção que o

parâmetro U , mas com uma condicionante: as lamas ativadas utilizadas para o estudo de cada uma das amostras nem sempre foram as mesmas.

O parâmetro cinético k é determinado através dos dados da cinética de pseudo-primeira ordem de degradação das amostras e exprime-se em h^{-1} . A partir dos valores obtidos (Tabela 4.5), é possível verificar que os dois valores de k mais baixos correspondem às amostras de 11-02-2014 manhã e de 15-04-2014, as mesmas amostras que não apresentavam a razão de nutrientes CBO:N:P mínima necessária. Esta velocidade de degradação também varia com a proporção da CQO, O&G e concentração de NaCl, como acontece com os outros fatores enumerados atrás, sendo que os valores de k mais baixos correspondem aos valores de R_s mais baixos também. As amostras em que a proporção O&G/CQO é maior que a proporção NaCl/CQO, apresentam maiores velocidades de degradação da matéria orgânica, devido a que grande parte dos O&G contribuem para a matéria orgânica e ao facto do NaCl ser um fator de inibição neste tipo de tratamentos.

O parâmetro cinético k pode ser normalizado pelo valor inicial de COD, considerando assim apenas as substâncias orgânicas solúveis, tentando remover a influência da matéria particulada que contribui para a CQO e dos óleos e gorduras, uma vez que na determinação dos valores de COD, as amostras são filtradas. Analisando os valores deste parâmetro cinético presentes na Tabela 4.5, é possível retirar as seguintes conclusões: os valores mais baixos continuam a registar-se para as amostras referidas anteriormente e os valores das constantes não se alteram muito. Estas conclusões eram espectáveis uma vez que, como havia sido observado anteriormente, os O&G presentes nos efluentes estão sobretudo emulsionados, e a CQO é maioritariamente solúvel.

Segundo Ramalho (1997), a constante cinética de degradação para um esgoto doméstico é de $0,017\text{-}0,03 \text{ mg}^{-1} \text{ SSV.L.d}^{-1}$. Para podermos comparar com a constante cinética obtida neste estudo, o valor médio de k tem de ser dividido pela concentração de SSV no inoculo utilizado nos ensaios de respirometria, que variou na gama 2500-3000 mg/L. Assumiu-se, assim, um valor médio de 2750 mg/L. Após todos os cálculos efetuados, o valor de k das amostras do efluente em estudo é $0,012 \text{ mg}^{-1} \text{ SSV.L.d}^{-1}$, valor inferior ao do esgoto doméstico, devido provavelmente, a todos os fatores de inibição mencionados anteriormente.

Tabela 4.6 – Resultados obtidos nos ensaios de respirometria das águas residuais da indústria de conservas de peixe

Parâmetro	Unidade	Data											
		11-02-2014 (M)	11-02-2014 (T)	18-03-2014 (M)	18-03-2014 (T)	31-03-2014 (C)	04-04-2014 (C)	14-04-2014 (C)	15-04-2014 (C)	05-05-2014 (C)	06-05-2014 (C)	05/09-04-2014 (S)	03-06-2014 (C)
CQO	mg O ₂ L ⁻¹	28889	12889	6747	12530	4759	6964	17048	13012	11279	3314	4826	8062
Óleos e Gorduras	mg L ⁻¹	26816	3947	1235	7890	1962	241	11103	2436	3677	2500	4800	3469
NaCl	mg L ⁻¹	4757	2241	19726	8518	2285	10432	5086	1037	5591	3886	3516	2277
Biodegradabilidade ⁽¹⁾	%	100	100	100	100	100	49,7	100	88,7	100	73,9	100	100
Biodegradabilidade ⁽²⁾	%	96,7	47,4	65,8	26,1	50,9	63,6	79,9	55,0	72,9	96,1	71,8	53,2
Toxidade ⁽¹⁾	%	0,0	0,0	2,3	0,0	27,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Toxidade ⁽²⁾	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Rs	mg L ⁻¹ h ⁻¹	69,0	36,3	45,7	40,3	38,7	59,1	64,5	36,6	75,5	68,8	69,7	65,4
CO	mg L ⁻¹ h ⁻¹	9222	2018	1465	1081	799	1462	4497	2367	2714	1054	1143	1433
CQO _b	mg L ⁻¹ h ⁻¹	27946	6114	4438	3275	2420	4430	13626	7126	8225	3184	3464	4290
U	mg CQOb L ⁻¹ h ⁻¹	4470	2199	2687	2134	2132	3465	3903	2180	4441	3964	3853	3816
q	mg CQOb.mg ⁻¹ VSS.d ⁻¹	35,5	15,3	18,7	14,8	20,4	26,0	29,2	16,3	38,9	34,8	33,8	35,8
k	h ⁻¹	0,244	0,780	1,705	1,498	1,850	1,157	0,389	0,259	0,731	3,380	2,460	1,860
k (normalizado)	mg COD h L ⁻¹	9,31E-05	6,34E-04	1,49E-03	2,15E-03	1,42E-03	4,35E-04	1,48E-04	3,17E-04	3,37E-04	3,19E-03	4,40E-03	1,93E-03

⁽¹⁾ Resultados obtidos nos testes OUR do respirometro ⁽²⁾ Resultados obtidos nos testes R do respirometro

Da análise da Tabela 4.6 conclui-se que a quantidade de O&G e a concentração de NaCl são fatores que influenciam a degradação da matéria orgânica por via microbiológica deste tipo de efluente. Com o intuito de verificar melhor esta influência, foram escolhidas duas amostras: uma com uma baixa concentração de NaCl e com uma quantidade de óleos e gorduras não muito alta, de forma a ser possível adicionar NaCl para se obterem diferentes concentrações; e outra amostra com grande quantidade de óleos e gorduras e com uma baixa concentração de NaCl, de forma a ser possível remover óleos e gorduras e obter concentrações mais baixas. Assim, estas amostras foram alteradas, de forma a variar apenas um dos parâmetros referidos de cada vez, para ser possível o estudo de forma exaustiva da influência de ambos os parâmetros individualmente na degradação de amostras do efluente por um processo aeróbio de lamas ativadas.

A primeira amostra selecionada foi a do dia 31-03-2014. Esta amostra apresenta uma das mais baixas concentrações de NaCl, na ordem dos 2285 mg/L e uma quantidade de O&G também baixa, cerca de 1962 mg/L. A composição da amostra foi então modificada de forma a obter concentrações de NaCl na gama encontrada durante a caracterização do efluente, ou seja, 5000, 10000 e 15000 mg/L. Para determinar a quantidade de NaCl a adicionar à amostra para obtermos as concentrações pretendidas, foram efetuados os seguintes cálculos:

$$5000 \text{ mg NaCl.L}^{-1} \left\{ \begin{array}{l} \frac{(5000-2285) \text{ mg NaCl}}{X} \times \frac{1000 \text{ ml}}{70 \text{ ml}} \\ X = 190 \text{ mg NaCl} \end{array} \right\}$$

Para as concentrações de 10000 e de 15000 mg NaCl/L o procedimento foi o mesmo. A Figura 4.1 apresenta a biodegradabilidade da amostra em função da concentração de NaCl, sendo possível observar que modificando apenas as

concentrações de NaCl e não alterando os outros parâmetros da amostra, à medida que a concentração de NaCl aumenta, a biodegradabilidade da amostra diminui.

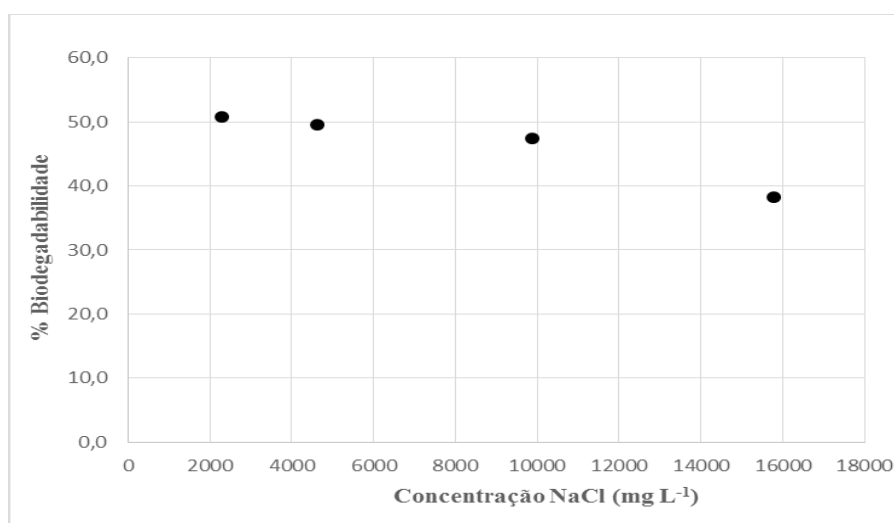


Figura 4.1 - Biodegradabilidade do efluente de uma indústria de conservas de peixe em função da concentração de NaCl

A Tabela 4.7 apresenta os valores obtidos nos testes R efetuados para estas amostras com diferentes concentrações de NaCl. De forma a confirmar as concentrações de NaCl presente em cada uma das amostras, efetuou-se a sua medição por cromatografia iônica, sendo que os resultados obtidos foram muito próximos aos calculados. Um dos valores que mais chama a atenção é a toxicidade verificada (3,2%) para a concentração de NaCl de 15000 mg/L, coisa que não tinha sido verificada anteriormente em nenhuma amostra, mesmo na amostra do dia 18-03-2014 de manhã que apresenta uma concentração de NaCl de cerca de 20000 mg/L. No entanto, uma vez que os efluentes apresentam uma elevada variabilidade e que existe uma grande influência dos diversos parâmetros tanto de uma forma isolada, como da sua interação, deve-se ficar em alerta relativamente à toxicidade deste tipo de efluentes, quando apresentam concentrações de sal (NaCl) iguais ou superiores a 15000 mg/L.

Olhando, assim, para todos os parâmetros obtidos a partir dos testes R e para os parâmetros cinéticos obtidos através do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, é de notar que existe uma linha de tendência: com o aumento da concentração de NaCl, diminui o valor dos parâmetros. A diferença observada entre os resultados obtidos para as concentrações de NaCl mais baixas e para a concentração de 10000 mg NaCl/L não é

muito grande, mas quando a concentração de NaCl é aumentada para 15000 mg NaCl/L, a diferença relativamente às concentrações mais baixas é significativa.

Podemos concluir que o NaCl é um inibidor dos tratamentos biológicos aeróbios de águas residuais de indústrias de conservas de peixe. Quanto maior a quantidade de NaCl que o efluente apresenta, menor é a quantidade de matéria orgânica degradada e menor é a velocidade de degradação. É bem conhecido da literatura que a elevada salinidade de águas residuais inibe fortemente o tratamento biológico aeróbio de águas residuais. A influência deste parâmetro tem sido estudada por vários autores, concluindo que efetivamente existe um efeito negativo no tratamento aeróbio de efluentes se as concentrações de NaCl forem acima de 5000-8000 mg/L (Intrasungkha *et al.*, 1999). Apesar disso, o bom desempenho do sistema de lamas ativadas foi avaliado por Doudoroff (1940), Pillai e Rajagopalan (1948) e Stewart *et al.*, (1962) que relataram a considerável redução da CBO, devido ao efeito combinado de alta salinidade e alta carga orgânica. No entanto, tal como acontece no estudo efetuado, as taxas de redução da poluição diminuíram com o aumento do teor de NaCl.

Tabela 4.7 - Valores obtidos nos testes de respirometria com a amostra de efluente da indústria de conservas de peixe do dia 31-03-2014, com diferentes concentrações de NaCl

		31-03-2014			
Parâmetro	Unidades	Original	5 g L ⁻¹	10 g L ⁻¹	15 g L ⁻¹
CQO	mg O ₂ L ⁻¹	4759	4759	4759	4759
Óleos e Gorduras	mg L ⁻¹	1962	1962	1962	1962
NaCl	mg L ⁻¹	2285	4618	9884	15791
Biodegradabilidade ²	%	50,9	49,6	47,5	38,2
Toxidade ²	%	0,0	0,0	0,0	3,2
Rs	mg L ⁻¹ h ⁻¹	38,7	33,7	22,7	13,7
CO	mg L ⁻¹ h ⁻¹	799	782	745	601
CQO _b	mg L ⁻¹ h ⁻¹	2420	2370	2259	1820
U	mg CQO _b L ⁻¹ h ⁻¹	2132	1996	1475	816
q	mg CQO _b mg ⁻¹ VSS d ⁻¹	20,4	17,6	11,4	6,3
k	h ⁻¹	1,850	1,511	0,515	0,336

A segunda amostra escolhida foi a do dia 14-04-2014 em que a quantidade de óleos e gorduras é elevada e a concentração de NaCl é relativamente baixa. Nesta amostra procedeu-se à remoção de óleos e gorduras do seguinte modo: primeiro deixou-se a amostra decantar e, de seguida, retiraram-se duas porções de óleos e gorduras que se

encontravam a flutuar na superfície da amostra. A Figura 4.2 apresenta a biodegradabilidade das amostras em função da quantidade de óleos e gorduras, verificando-se que quanto menor essa quantidade, menor a percentagem de biodegradabilidade. A diminuição na relação CQO/O&G que ocorre desde a amostra original até à 2ª remoção de óleos e gorduras é de, em média, 10%, mas relativamente à biodegradabilidade, a redução é muito maior (25%).

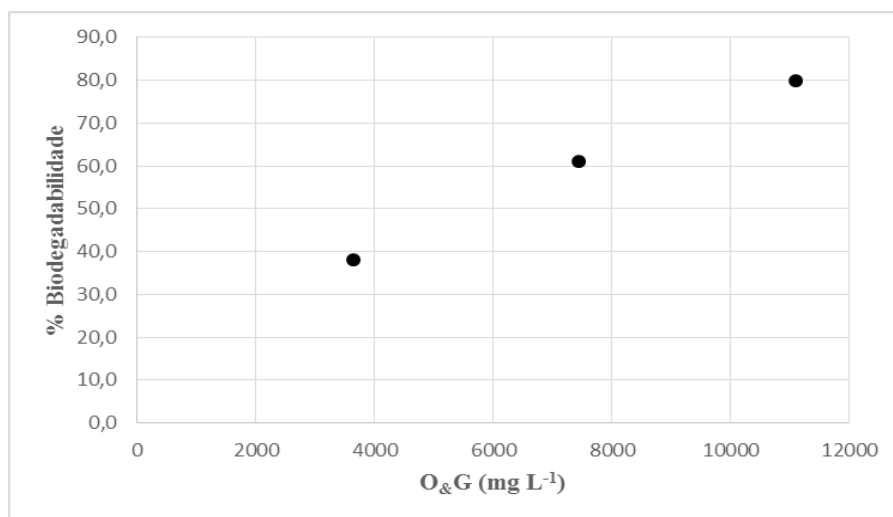


Figura 4.2 - Biodegradabilidade do efluente de uma indústria de conservas de peixe em função da concentração de O&G

É de notar que ao contrário do que aconteceu com a variação da concentração de NaCl, em que apenas foram alteradas as concentrações de NaCl, nesta amostra ao retirarmos as gorduras presentes na superfície da amostra, também estamos a retirar matéria orgânica da amostra, o que implica que os valores da CQO também são alterados. Assim, apesar de ter sido considerado esse fato, este teste não permite tirar conclusões tão fidedignas como no anterior.

A Tabela 4.8 apresenta os valores obtidos nos testes R e no ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, tendo sido também calculada a CQO inicial das amostras após a remoção dos óleos e gorduras. Dos parâmetros calculados nos testes R, é possível verificar que à medida que a quantidade de O&G diminui, a quantidade de oxigénio necessária também diminui, assim como a velocidade de degradação e todos os outros parâmetros. Esta diminuição pode também dever-se à diminuição da carga poluente da amostra, não sendo possível concluir com toda a certeza que quanto menor

for a quantidade de O₂G, menor é a percentagem de biodegradabilidade. No caso da velocidade determinada no estudo da cinética da reação, verificou-se que esta aumenta com a diminuição dos O₂G, que são inibidores dos microrganismos que degradam as águas residuais.

As gorduras são geralmente biodegradáveis e, por conseguinte, consideradas como fazendo parte da carga orgânica que é tratada (Sunny e Mathai, 2013). Outros autores também fizeram experiências com efluentes com elevada quantidade de óleos e gorduras e chegaram a conclusões semelhantes. No entanto, a capacidade dos lípidos formarem agregados flutuantes é elevada, limitando desta forma os tratamentos biológicos das águas residuais (Gujer e Zehndr, 1983; Chipasa e Medrzycka, 2006).

Tabela 4.8 - Valores obtidos nos testes de respirometria com a amostra de efluente da indústria de conservas de peixe do dia 14-04-2014, com diferentes concentrações de O₂G.

		14-04-2014		
Parâmetro	Unidade	Original	1ª Remoção	2ª Remoção
CQO	mg O ₂ L ⁻¹	17048	13132	7900
Óleos e Gorduras	mg L ⁻¹	11103	7452	3635
NaCl	mg L ⁻¹	5086	5086	5086
Biodegradabilidade ²	%	80,0	61,0	38,0
Toxidade ²	%	0,0	0,0	0,0
Rs	mg L ⁻¹ h ⁻¹	64,5	47,2	34,0
CO	mg L ⁻¹ h ⁻¹	4497	2645	984
CQO _b	mg L ⁻¹ h ⁻¹	13626	8015	2980
U	mg CQO _b L ⁻¹ h ⁻¹	3903	2762	1956
q	mg CQO _b .mg ⁻¹ VSS d ⁻¹	29,2	22,1	15,3
k	h ⁻¹	0,389	0,655	0,841

4.3 TRATAMENTO ANAERÓBIO

A degradação em regime anaeróbio das amostras do efluente recolhidas na indústria de conservas de peixe foi avaliada a partir da monitorização da produção de metano, sem qualquer adição de nutrientes. No fundo, tentou-se reproduzir o mais possível o que acontece nas ETARs, com este tipo de tratamento.

Os resultados obtidos nas experiências realizadas são apresentados através do programa BacVis em três colunas. A primeira coluna refere-se ao tempo decorrido, a

segunda coluna é a quantidade de biogás produzido (mL) e a terceira coluna é a percentagem de CH_4 presente no biogás. Para calcular a quantidade de CH_4 (mL) produzida utilizamos a seguinte expressão:

$$\text{CH}_4(\text{mL}) = \frac{\% \text{CH}_4}{100} * \text{Vol}_{\text{Biogás}} \quad (4.7)$$

em que;

CH_4 – volume de metano produzido ao longo do tempo, mL;

% CH_4 – percentagem de metano presente no biogás ao longo do tempo;

$\text{Vol}_{\text{Biogás}}$ – volume de biogás produzido ao longo do tempo, mL.

São apresentados na Figura 4.3, os resultados obtidos com a amostra do dia 1102-2014 de tarde, como exemplo da produção de metano acumulado ($M(t)$), normalizado por quantidade da CQO inicial na amostra ($\text{mg CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ CQO}_{\text{substrato adicionado}}$). Os resultados obtidos para as restantes amostras estão apresentados no anexo 4.

Os valores de P , R_{max} e λ , relativos ao modelo de Gompertz (Equação 3.14), obtidos para cada uma das amostras estudadas são apresentados na Tabela 4.9. Com o objetivo de fazer uma melhor análise dos resultados, os valores de metano acumulado foram normalizados tanto pelo valor da CQO inicial, como pela quantidade de óleos e gorduras e de NaCl presentes no substrato adicionado. Desse modo, obtiveram-se 3 grupos de resultados.

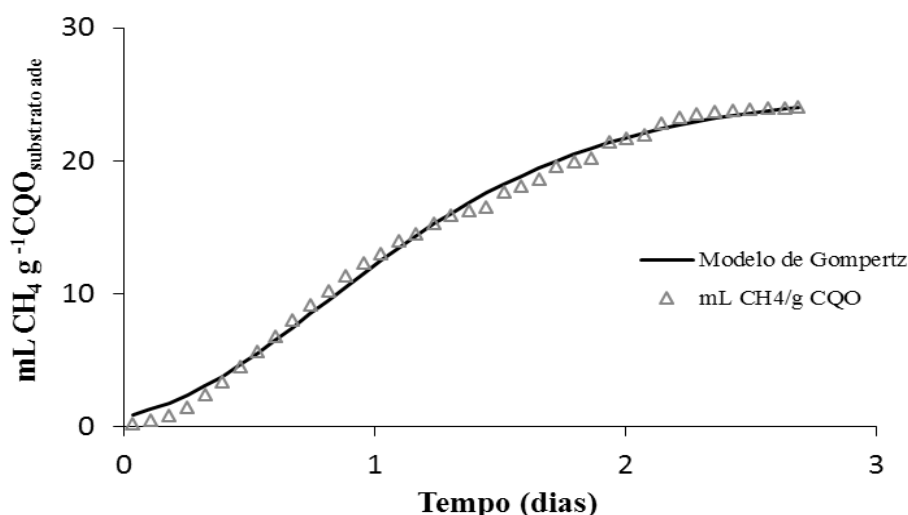


Figura 4.3 – Quantidade de metano acumulado ao longo do tempo durante a degradação anaeróbica da amostra do dia 11-02-2014 tarde.

As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 representam a relação entre a produção de CH_4 e as quantidades iniciais da CQO, de NaCl e de O&G, respectivamente. Na Figura 4.4 vemos que o P aumenta com a CQO inicial até um determinado valor (entre 0,15 e 0,20), depois diminui e finalmente permanece aproximadamente constante, no caso do R_{max} , quando a CQO aumenta a velocidade máxima de produção de metano diminui. Isto pode deverse ao fato de que, quanto maior a quantidade da CQO inicial da amostra, maior poderá ser a quantidade de substâncias inibidoras do metabolismo dos microrganismos anaeróbios e, conseqüentemente, da produção de metano. Se a quantidade de carga orgânica for demasiado baixa, haverá conseqüentemente uma baixa produção de gás. Por outro lado, se a quantidade de carga orgânica for elevada, apesar das medições efetuadas com o medidor de biogás serem mais fiáveis, existe a possibilidade da formação de ácidos gordos voláteis intermediários, resultando na inibição da produção de gás (Raposo *et al.*, 2012). A gama ideal da CQO é de 100 a 500 mg/L, sendo que abaixo destes valores os microrganismos acidogénicos e acetogénicos podem não operar à sua capacidade máxima, enquanto que, para valores da CQO acima de 500 mg/L a acumulação de propionato e butirato podem também causar limitações cinéticas (Chernicharo, 2007).

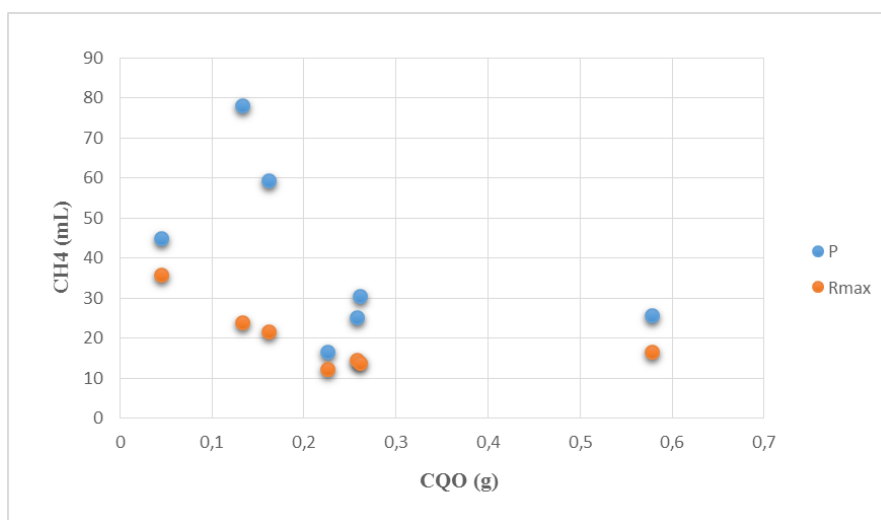


Figura 4.4 - Relação entre a produção de CH_4 e a CQO inicial

Quanto à produção de CH_4 em relação à quantidade de NaCl presente no efluente (Figura 4.5), verifica-se que à medida que a quantidade de NaCl aumenta, a quantidade de CH_4 produzido (P) diminui, assim como a sua velocidade de produção (R_{max}), como era de esperar. A presença de grandes concentrações de NaCl, mais concretamente

concentrações de sódio superiores a 10000 mg/L, inibe fortemente a fase da metanogénese (Lefebvre e Moletta, 2006). Segundo Chernicharo (2007), a presença de sódio em concentrações na gama dos 100 a 200 mg/L pode ser estimulante, mas na gama entre 3500 a 5500 mg/L já pode ser moderadamente inibidora.

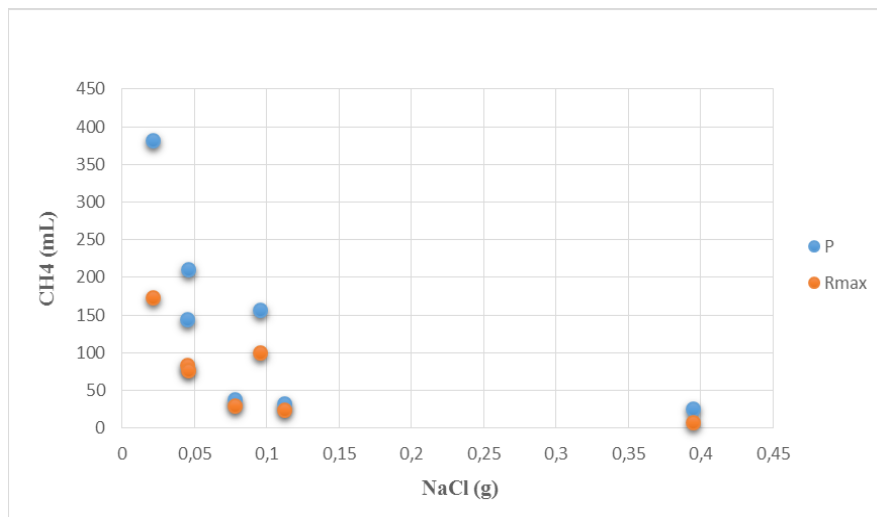


Figura 4.5 - Relação entre a produção de CH_4 e a massa inicial de NaCl.

Por fim, a Figura 4.6 mostra a influência da quantidade de O&G na produção de CH_4 , podendo verificar-se que ao aumentar a quantidade de O&G acontece o mesmo que quando se aumenta a concentração da CQO, sendo que para valores de O&G muito elevados, estes podem adsorver aos microrganismos, tornando-se inibidores das fases da acetogénese e da acidogénese.

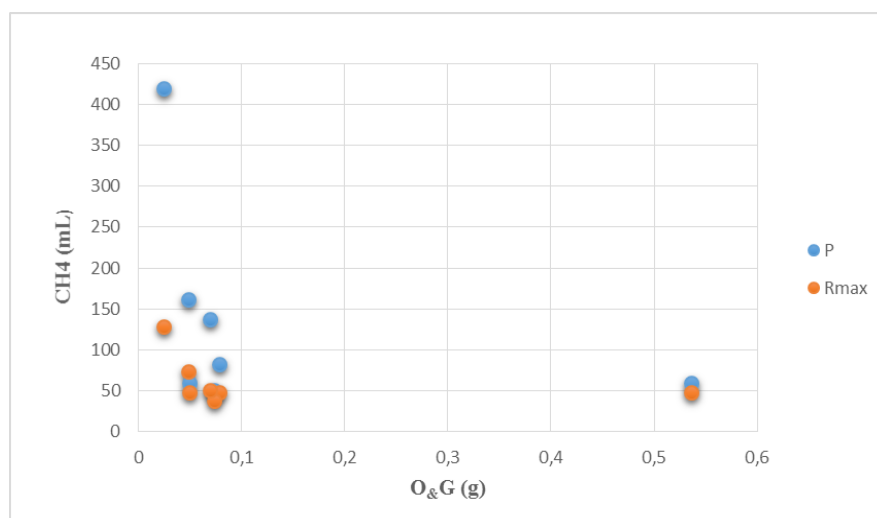


Figura 4.6 - Relação entre a produção de CH_4 e a massa inicial de O&G.

Analizando a Tabela 4.9, onde são apresentados todos os resultados das experiências realizadas em meio anaeróbio, é possível retirar as seguintes conclusões: todas as amostras foram degradadas rapidamente, demorando entre 3 a 4 dias, o que exprime bem a biodegradabilidade deste efluente; a fase *lag* (de adaptação) deste tipo de efluente é bastante baixa, variando entre 0,3 a 0,7 dias; a amostra com maior fase de adaptação foi a amostra de 18-03-2014 de manhã (0,7 dias), que pode ter sido resultado da elevada concentração de NaCl nela presente; as amostras com elevada carga orgânica (CQO) e com elevadas quantidades de O&G apresentam as menores produções de CH₄, como é o caso das amostras do dia 11-02-2014; as amostras com menores quantidades de O&G são as que apresentam maior quantidade de gás produzido sendo que, apesar da amostra do dia 18-03-2014 de manhã ser a que apresenta a maior quantidade de NaCl, se pode observar que este não foi inibidor neste caso, sendo a amostra que apresenta maior produção de metano.

Tabela 4.9 - Resultados obtidos na análise do tratamento anaeróbio para as águas residuais da indústria de conservas de peixe

		Data						
Parâmetro	Unidade	11-02-2014 (M)	11-02-2014 (T)	18-03-2014 (M)	15-04-2014 (C)	05-05-2014 (C)	06-05-2014 (C)	03-06-2014 (C)
CH ₄	mL	14,5	6,2	10,2	7,1	3,9	3,0	8,8
CQO _{inicial}	g	0,58	0,26	0,13	0,26	0,23	0,07	0,16
Óleos e Gorduras	g	0,54	0,08	0,02	0,05	0,07	0,05	0,07
NaCl	g	0,10	0,04	0,39	0,02	0,11	0,08	0,05
CQO	P	25,8±0,2	25,2±0,4	78,1±1,4	30,5±0,4	16,5±0,2	45,1±0,4	59,5±0,8
	R _{máx}	16,5±0,2	14,6±0,4	23,9±0,3	13,8±0,3	12,4±0,5	36,0±0,8	21,8±0,4
	λ	0,30±0,01	0,20±0,02	0,70±0,02	0,10±0,02	0,30±0,03	0,20±0,01	0,30±0,02
NaCl	P	157±1	145±2	26,3±0,5	382±8	33,4±0,5	38,4±0,3	211±3
	R _{máx}	100±1	84,1±2,4	8,1±0,1	173±3	25,0±1,1	30,7±0,7	77,3±1,3
	λ	0,30±0,02	0,20±0,05	0,70±0,01	0,10±0,06	0,30±0,04	0,20±0,01	0,30±0,04
O&G	P	59,7±0,5	82,4±1,2	420±8	163±2	50,7±0,7	59,7±0,5	138±2
	R _{máx}	47,8±1,1	47,7±1,3	129±2	73,5±1,4	38,0±1,6	47,8±1,1	50,7±0,8
	λ	0,30±0,01	0,20±0,04	0,70±0,04	0,10±0,04	0,30±0,05	0,20±0,01	0,30±0,02
	CQO _{final}	g	0,04	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03
	CQO _{degradada}	%	11,0	10,6	33,2	12,0	7,6	24,0

A velocidade máxima de produção de metano (R_{max}) foi verificada na amostra de 06-05-2014 ($36 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO} \cdot \text{d}^{-1}$), provavelmente devido à relação CQO:NaCl:O₂:G ser a mais baixa entre todas as amostras.

É de notar que as quantidades da CQO degradadas não foram muito altas, o que traduz no fato da quantidade de CH_4 presente no biogás ser extremamente baixa, não chegando aos 15% na maior parte das vezes. Normalmente para que estes tratamentos sejam eficientes a concentração de CH_4 no biogás deve ser na ordem dos 70 a 80% (Chernicharo, 2007). A baixa percentagem de CH_4 pode ser talvez explicada por um abaixamento do pH (que não foi, contudo, avaliado) ou pela acumulação de H_2 , que não foi contabilizada.

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE DEGRADAÇÃO AERÓBIA E ANAERÓBIA

Como um dos objetivos do trabalho é comparar os processos de degradação da matéria orgânica em regime aeróbio e anaeróbio para saber qual deles se aplica melhor ao tratamento de efluentes da indústria conserveira de peixe, representaram-se na Tabela 4.10 os dois parâmetros mais importantes para comparação desses processos.

Um dos parâmetros importantes na verificação da adequação do tratamento é a biodegradabilidade do efluente. O seu valor indica a percentagem de matéria orgânica que cada processo de tratamento poderá degradar. Nos testes em regime aeróbio a percentagem de biodegradabilidade do efluente variou entre 47 – 97%, com uma média de 70%, enquanto nos testes em regime anaeróbio a biodegradabilidade variou entre 8 – 33%, com uma média de 17%.

Esta discrepância tão grande em termos de biodegradabilidade não é normal, uma vez que os tratamentos em regime anaeróbio normalmente apresentam uma eficiência de 75 – 85% (Mendez *et al.*, 1992), enquanto que os tratamentos em regime aeróbio apresentam uma eficiência de 90 – 95% (Carawan *et al.*, 1992). Relativamente ao tratamento em regime aeróbio a eficiência não ficou muito distante da referida na literatura, havendo mesmo várias amostras que conduziram a eficiências superiores. No

caso do tratamento em regime anaeróbio a eficiência ficou bastante abaixo dos resultados esperados.

Tabela 4.10 – Percentagem de biodegradabilidade e velocidade de degradação verificadas nos testes de degradação de amostras de um efluente de uma indústria de conservas de peixe em meio aeróbio e em meio anaeróbio.

Data	Aeróbio		Anaeróbio	
	Biodegradabilidade (%)	Velocidade (mg O ₂ g ⁻¹ CQO d ⁻¹)	Biodegradabilidade (%)	Velocidade (mg O ₂ g ⁻¹ CQO d ⁻¹)
11.02.2014 (M)	96,7	7661	11,0	47,1
11.02.2014 (T)	47,4	3758	10,6	41,7
18.03.2014 (M)	65,8	5211	33,2	68,3
15.04.2014 (C)	55,0	4366	12,0	39,4
05.05.2014 (C)	72,9	5775	7,6	35,4
96.05.2014 (C)	96,1	7633	19,7	103
03.06.2014 (C)	53,2	4266	24,0	62,3

As baixas eficiências verificadas no tratamento anaeróbio do efluente da indústria de conservas de peixe podem ser devidas a vários fatores, entre eles: o inóculo utilizado não estava adaptado a este tipo de efluente - provavelmente seria necessário fazer uma aclimação prévia do inóculo; acidificação do meio - uma vez que o pH não foi controlado, este pode ter descido para níveis que provocaram a inibição dos microrganismos, reduzindo, assim, a eficiência de degradação; a velocidade de degradação dos ácidos gordos pode não ter sido suficiente, levando à sua acumulação e inibindo a metanogénese.

O segundo parâmetro importante a analisar neste tipo de processos biológicos é a velocidade de degradação da matéria orgânica. No tratamento em regime aeróbio, a velocidade de degradação variou na gama 3758 - 7661 mg O₂.g⁻¹ CQO.d⁻¹, com uma média de 5524 mg O₂.g⁻¹ CQO.d⁻¹. Nos testes em regime anaeróbio a velocidade de degradação R_{max} é expressa em mL CH₄.g⁻¹ CQO.d⁻¹. No entanto, como a quantidade de metano produzida é diretamente proporcional à quantidade da CQO degradada, isto é, por cada g da CQO degradada são produzidos 350 mL de CH₄, os valores de R_{max} podem ser convertidos em mg O₂.g⁻¹ CQO.d⁻¹. Assim, verificou-se nestes testes que a velocidade de degradação da matéria orgânica variou entre 35 – 103 mg O₂.g⁻¹ CQO.d⁻¹, com uma média de 57 mg O₂.g⁻¹ CQO.d⁻¹. A velocidade de degradação nos testes em regime aeróbio foi maior que a velocidade de degradação verificada nos testes

efetuados em regime anaeróbio, como seria de esperar, embora a diferença não devesse ser tão grande (Chowdhury *et al.*, 2009). A grande discrepância entre as velocidades de degradação pelos dois processos pode, em parte, dever-se às mesmas razões apontadas para a baixa eficiência do tratamento anaeróbio.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

O objetivo inicial de realizar um estudo experimental sobre o tratamento biológico do efluente de uma indústria conserveira de peixe em meio laboratorial foi alcançado. A caracterização dos parâmetros que relacionados diretamente com a carga orgânica deste efluente foi muito importante, pois os resultados das análises efetuadas permitiram a implementação de uma metodologia mais adequada para a aplicação aos tratamentos em regime aeróbio e anaeróbio.

Com a caracterização do efluente da indústria conserveira de peixe pudemos concluir que este apresenta uma elevada variabilidade e uma carga orgânica elevada, expressa pelos valores da CQO, CBO₅ e O&G. Foi possível também verificar que a biodegradabilidade (em geral, 59%) é um bom indicador para a aplicação de tratamentos biológicos.

Na degradação do efluente em regime aeróbio obteve-se uma eficiência de remoção da matéria orgânica de 70%. Através de testes específicos pudemos concluir que os O&G não são inibidores neste tipo de tratamento, sendo por vezes até estimuladores, dado que uma elevada percentagem dos O&G contribui para a matéria orgânica do efluente. A concentração de NaCl do efluente mostrou ser um inibidor nos tratamentos em regime aeróbio, podendo ser mesmo tóxica para os microrganismos para concentrações superiores 15000 mg/L.

Nos testes em regime anaeróbio a eficiência de remoção obtida foi relativamente baixa, cerca de 17%. Não há certezas quanto às causas responsáveis pelos baixos valores observados, mas são diversos os fatores que podem ter contribuído, nomeadamente: acumulação de H₂ no meio, e a não conversão deste a CH₄; acidificação do meio; baixa velocidade de degradação de ácidos gordos, e consequente acumulação no meio; a não aclimação prévia do inóculo, entre outros. Através dos resultados obtidos neste tipo de testes é possível concluir que, ao contrário do que acontece nos tratamentos em regime aeróbio, a concentração de NaCl não inibiu a degradação da matéria orgânica, já que a

amostra com a maior concentração de NaCl foi uma das que produziu mais CH_4 ; no entanto, os O&G mostraram ser um fator inibidor da produção de CH_4 , sendo que as amostras com maior quantidade de gorduras conduziram a menores eficiências de degradação.

Na comparação entre os dois tratamentos, conclui-se que o melhor tratamento para este tipo de águas residuais é o tratamento aeróbio, já que tanto a eficiência (70%), como a velocidade de degradação ($5524 \text{ mg O}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO} \cdot \text{d}^{-1}$) são muito superiores aos valores obtidos no tratamento anaeróbio, 17% e $57 \text{ mg O}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ CQO} \cdot \text{d}^{-1}$, respetivamente.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

De seguida, apresentam-se algumas sugestões para estudos futuros sobre o tratamento biológico de efluentes da indústria conserveira de peixe, no sentido de alargar e complementar o trabalho realizado:

- Efetuar uma caracterização da salmoura utilizada na indústria conserveira de peixe, para um melhor entendimento da presença de certas substâncias no efluente final;
- Estudar o efluente final de cada tipo de peixe processado, de forma a saber qual o contributo que cada espécie tem para a carga orgânica deste tipo de águas;
- No tratamento em regime anaeróbio é importante fazer uma aclimação prévia do inóculo, para que este se adapte às características do efluente e desenvolva microrganismos tolerantes ao NaCl, por exemplo, para uma maior eficiência na degradação do efluente;
- Avaliar a produção de CO_2 e H_2 nos testes efetuados em regime anaeróbio, para ver se há acumulação ou não destes dois elementos;
- Controlar o pH e os ácidos gordos nos testes em regime anaeróbio para garantir as condições ambientais adequadas;
- Otimizar o sistema em funcionamento contínuo, de forma a poder ser efetuado o *scale up* da instalação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, C. (2006). *Tratamento De Águas De Abastecimento*, Publiindústria, Artes Gráficas.
- 2ª edição: 41-46, 72-74, 95-106, 123-127, 167-170, 210-212, 319-321.
- Amorim, I. (2003). *Técnicas de pesca na costa portuguesa: melhorar ou inventar? Um percurso de investigação*. Instituto de História Moderna, Faculdade de Letras da Universidade do Porto.
- Battistoni, P., Fava, G. (1995). *Fish processing wastewater: production of internal carbon source for enhanced biological nitrogen removal Water*. Water Sci. Technol: 293– 302.
- Behera, S. K., Park, J. M., Kim, K. H., Park, H. S. (2010). *Methane production from food waste leachate in laboratory-scale simulated landfill*. Waste Management 30: 1502-1508.
- Benefield, L., Randall, C. (1985). *Biological Process Design for Wastewater Treatment*. Charlottesville, Virginia: 170, 256, 323, 338, 353, 360, 457.
- Budiyono., Widiassa, I. N., Johari, S., Sunarso. (2010). *The kinetic of biogas production rate from cattle manure in batch mode*. International Journal of Chemical and Biological Engineering: 39-44.
- Canales, C., Vidal, A (2002). *Guía De Mejores Técnicas Disponibles En España Del Sector De Productos Del Mar*. Ministerio De Medio Ambiente. Ministerio De Agricultura, Pesca Y Alimentación.
- Carawan, R.E. (1991). *Processing plant waste management guidelines for aquati fishery products*. Food and the Environment.
- Castro e Melo (2010). *A Indústria Conserveira em Portugal: constrangimentos, oportunidades, desafios e inovação*. ANICP – Associação Nacional dos Industriais de Conservas de Peixe.
- Chernicharo, C. A. (2007). *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. Reatores Anaeróbio, 2ª edição. IWA Publisher.
- Chipasa, K. B., Medrzycka, K. (2007). *Characterization of the fate of lipids in activated sludge*. Journal of Environmental Sciences: 536– 542.
- Chowdhuty, P., Viraraghavan, T., Srinivasan, A. (2010). *Biological treatment processes for fish processing wastewater*. Faculty of Engineering, University of Regina, Canada.
- Clesceri, L., Rice, E., Eaton, A., Baird, R. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC.

Dan, N. P. (2001). *Biological treatment of high salinity wastewater using yeast and bacterial systems*. PhD thesis, Institute of Technology-School of Environment, Resources and Development.

Decreto-Lei n.º 74/1990, de 7 de Março, que aprova o estabelecimento de critérios e normas de qualidade com a finalidade de proteger, preservar e melhorar a água em função dos principais usos. Diário da República. 1ª Série, N.º 289. Ministério do Planeamento e da Administração do Território.

Decreto-Lei n.º 236/1998, de 1 de Agosto, que revoga o Decreto-Lei n.º 74/1990, de 7 de Março.

Delgado, C., Waba, N., Rosegrant, M., Meijer, S. (2003). *Fish to 2020 supply and Demand in Changing Global Markets*. International Food Policy, Research Institute.

Diretiva 75/440/CEE, do Conselho, de 16 de Junho, relativa à qualidade das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-membros. Jornal Oficial das Comunidades Europeias. N.º L 194 (25/07/1975), 26-32.

Diretiva 76/464/CEE, do Conselho, de 4 de Maio, relativa à poluição causada por determinadas substâncias perigosas lançadas o meio aquático da Comunidade. Jornal Oficial das Comunidades Europeias. N.º L 271 (18/05/1976), 165-170.

Diretiva 79/869/CEE, do Conselho, de 9 de Outubro, relativa aos métodos de medida e à frequência das amostragens e da análise das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-membros. Jornal Oficial das Comunidades Europeias. N.º L 271 (29/10/1979), 146-155.

Diretiva 80/68/CEE, do Conselho, de 17 de Dezembro, relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição causada por certas substâncias perigosas. Jornal Oficial das Comunidades Europeias. N.º L20/43 (18/05/1976), 162-166.

Diretiva 80/778/CEE, do Conselho, de 15 de Julho, relativa à qualidade das águas destinadas ao consumo humano. Jornal Oficial das Comunidades Europeias. N.º L 229 (30/08/1980), 1-19.

Diretiva 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, relativa à qualidade das águas destinadas ao consumo humano. Jornal Oficial das Comunidades Europeias. N.º L 330 (05/12/1998), 32-54.

Doudoroff, M., 1940. *Experiments on the adaptation of E. Coli to sodium chloride*.

Economopoulous, A. P. (1997). *Rapid Inventory techniques in environmental pollution*.

EPA (1999). *Alternative Disinfectants and Oxidants*. Environmental Protection Agency, Guidance Manual. United States Environmental Protection.

Evans, G. (2001). *Biowaste and Biological Waste Treatment*. Science Publisher Ltd: 89-114.

- FAO (2005). *Perfil sobre la Pesca y la Acuicultura en Portugal*. Fishery and Aquaculture Country Profiles, FAO-Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- FAO (2012). *El estado mundial de la pesca y la acuicultura*. State of World Fisheries and Aquaculture (SOFIA 2012). Fisheries and Aquaculture Department, FAO-Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- FAO (2014). *El estado mundial de la pesca y la acuicultura*. Fisheries and Aquaculture Department, FAO-Food and Agriculture Organization of the United Nations. www.fao.org/news/story/es/item/214487/icode/.
- Filho, P. F., Siqueira, S. (1997). *Panorama da Pesca Marítima no Mundo e no Brasil*. BNDES - O banco nacional do desenvolvimento.
- Fonseca, A., Vilar, V., Boaventura, R., Botelho, C., Vieira, J. (2012). *Water quality modelling of Lis River, Portugal*.
- Gadhamshetty, V., Arudochelvem, Y., Nirmalakhandan, N., Johanson, D. C. (2010). *Modeling dark fermentation for biohydrogen production: ADM1-based model vs. Gompertz model*. International Journal of Hydrogen Energy.
- Gerardi, M., H. (2003). *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. Hoboken, New Jersey.
- Gharsallah, N., Khannous, L., Souissi, N., Nasri, M. (2002). *Biological treatment of saline wastewaters from marine - products processing factories by a fixed-bed reactor*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: 865-870.
- Gilbert, R. O. (1987). *Statistical Methods for Environmental, Pollution Monitoring*. Van Nostrand Rheinhold Co., NewYork.
- Gompertz, B. (1825). *On the nature of the function expressive of the law of human mortality, and on a new mode of determining the value of life contingencies*. Philosophical Transactions Royal Society: 513-585.
- Grady, L., Daigger, G., Lim, H. (1999). *Biological Wastewater Treatment*. 2º Edition: 4-55, 377-409, 561-590, 673-709, 907-923.
- Gujer W, Zehnder A. J. B. (1983) *Conversion process in anaerobic digestion*. Water Sci Technol.
- Guidebook, S. (1999). *Evaluation Guide for Environmental Projects in the Fish Canning Industry*. Enviromental Management Unit of DBP.
- Henze, M., van Loosdrecht, M. C. M., Ekama, G. A., Brdjanovic, D. (2008). *Biological Wastewater Treatment - Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing.

- Hijnen, W. A. M., Beerendonk, E. F, Meduna, G.J. (2006). *Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan cysts in water*. Water Research: 3- 22.
- IHOBE. (1999). *Libro Blanco para la minimización de residuos y emisiones: Conservas de pescado*. Sociedad Pública Gestión Ambiental. Departamento de Ordenación Del Territorio, Vivencia y Medio Ambiente.
- INE (2013). *Estatística da Pesca 2012*, Instituto Nacional de Estatística.
- Intrasungkha, N., Keller, J., Blackall, L.L. (1999). *Biological nutrient removal efficiency in treatment of saline wastewater*. Water Sci. Technol. 183– 190.
- Kargi, F., Uygun, A. (1997). *Biological treatment of saline wastewater in a rotating contactor by using halophilic organisms*, Bioprocess Engineering: 81-85.
- Karl, Imhoff, K. R. (1985). *Manual de Tratamentos de Águas Residuárias*, Edgard Blucher LTDA. 26ª Edição: 35, 38, 45, 52, 56, 60, 69, 71, 88, 89, 131, 157, 226.
- Kiely, G. (1998). *Water treatment. Environmental Engineering*, Irwin McGraw-Hill: 437-492.
- Lay, J. J., Li, Y. Y., Noike, T. (1997). *Influence of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion*. Water Research 31: 1518-1524.
- Lay, J. J., Li, Y. Y., Noike, T. (1998). *Mathematical model for methane production from landfill bioreactor*: 730-736.
- Lefebvre, O., Moletta, R. (2006). *Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater*. Water Res: 3671– 3682.
- Li, D., Sun, Y., Guo, Y., Yuan, Z., Ma, L., Kong, X. (2010). *Methane production for three total solids anaerobic digestion of water sorted organic fraction of municipal solid waste*. Taiyangneng Xuebao/Acta Energiae Solaris Sinica: 1391-1396.
- Lima, O. A., Filho, L. L., Barbosa, F. S. (2006). *Caracterização hidrodinâmica de células mecânicas de flotação: capacidade de bombeamento de célula de laboratório*. Revista Escola de Minas
- Long, J., Bordello, E., Alonso, J., Rodríguez, D., Lorenzo, S., Mahía, P. (2001). *Prevención da Contaminación no Sector da Industria Conserveira de Peixes e Mariscos*. Centro de Información e Tecnoloxía Ambiental, Xunta de Galicia
- Long, J., Bugallo, P., Rodríguez, M., Torres, S. (2005). *Guía de Aplicación nas Instalacións Destinadas á Conserva de Peixes e Mariscos*. Departamento de Enxeñaría Química, Universidade de Santiago de Compostela, Xunta de Galicia.

- Martins, R., Ribeiro, S., Azevedo, M., Patinha, C., Silva, E., Rodeigues, A., Quintino, V. (2010). *Composição química e isotónica atual das águas do Atlântico ao longo da margem Ibérica*. Revista Eletrónica de Ciências da Terra.
- Mendéz, R., Omil, F., Soto, M., Lema, J. M. (1992). *Pilot-plant studies on the anaerobic treatment of different wastewaters from fish canning factory*. Water Science Technology.
- Metcalf e Eddy (1995). *Ingenieria De Aguas Residuais. Tratamiento, vertido y reutilización*. 3º edición: 224-283, 436-488, 677-688, 920-944.
- Middlebrooks, E. J. (1979). *Industrial Pollution Control. Agro-industries*. New York.
- Monraia, C., Loja, F., Ribeiro, J., Garcez, M. (2006). *Código de Boas Práticas de Conservas de Sardinha e do Tipo Sardinha*. ALIF - Associação da Indústria Alimentar pelo Frio.
- Morais, W. (2007). *Estudos de Sorção de um Corante Aniônico Modelo em Partículas de Quitosana Reticulada*. Departamento de Química, Universidade Federal de Rio Grande do Norte.
- Natural Tec. *Reatores Físico-Químicos*. www.naturaltec.com.br/Estacao-tratamento-agua.html.
- Nopharatana, A., Pullammanappalli, P. C., Clarke, W. P. (2007). *Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor*. NovaTec Consultants Inc. and EVS Environmental Consultants. (1994). *Wastewater Characterization of Fish Processing Plant Effluents – A Report to Water Quality/Waste Management Committee*. Fraser River Estuary Management Program. Waste Management. www.rem.sfu.ca/FRAP/9339.pdf.
- Nunes, M., Martins, A., Cardoso, C. (2004). *MODULE 10, Implementation of EMAS In A Fish Processing Industry*. IPIMAR – Instituto de Investigação das Pescas e do Mar, INIAP- Instituto Nacional de Investigação Agrária e das Pescas.
- Oliveira, J. F. d. S. (1995). *A Lagunagem em Portugal: Conceitos Básicos e Aplicações Prática*. Universidade Lusofuna, Lda: 8-12, 30, 217-237.
- Pillai, S.C., Rajagopalan, R., 1948. *Influence of sea water on protozoa activity and purification of sewage by the activated sludge*. Curr. Sci.
- Pires, J., Martins F. (2011). *Evaluation of Spatial Variability of PM10 Concentrations in London*.
- Pocinho, M. (2010). *"Estatística II"*.
- Prasertsan, P., Jung, S., Buckle, K.A. (1994). *Anaerobic filter treatment of fishery wastewater*. World J. Microbiol. Biotechnol: 11– 13.

- Randall, C., Benefield, L. (1985). *The oxygen Requirements of Biological Nutrient Removal Processes*. New Directions and Research in Waste Treatment and residuals Management. The University of British Columbia, Canada.
- Ramalho, R. S. (1977). *Introduction to Wastewater Treatment Processes*. Laval University. Quebec, Canada: 185
- Raposo, F., De La Rubia, M.A., Fernández-Cegri, V., Borja, R., (2012). *Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures*. Renewable and Sustainable Energy Reviews: 861-877.
- Sá, C. (2005). *Qualidade de ar e da água em piscinas cobertas e a sua relação com o processo de desinfecção*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Silva, T. (2013). *Manual Básico de Utilização do Cromatógrafo Iónico*. Departamento de Engenharia Química, LSRE-FEUP.
- SNatural. Reator Biodiscos. <http://www.snatural.com.br/Reator-Biodisco.html>.
- Shin, J. D., Han, S. S., Eom, K. C., Dung, S., Park, S. W., Kim, H. (2008). *Predicting methane production potential of anaerobic co-digestion of swine manure and food waste*. Environmental Engineering Research 13: 37-93.
- Souto, H. (2003). *O Setor Das Pescas*. Recursos Vivos Marinhos, IGEO- Instituto Geográfico Português.
- Soto, M., Méndez, R., Lema, J. M. (1990). *Efluentes residuales en la industria de procesado de productos marinos*. Caracterización, gestión de efluentes y alternativas de tratamiento, Ingeniería Química.
- Stewart, M. J., Ludwig, H. F., Kearns, W. H. (1962). *Effects of varying salinity on the extended aeration process*. Journal Water Pollution Control.
- Stratoudakis, Y., Silva, A. (2001). *A Pescaria da Sardinha, Uma Prioridade da Investigação*. IPIMAR- Instituto de Investigação das Pescas e do Mar.
- Sunny, N., Mathai, L. (2013) *Phusicochemical process for fish processing wastewater*. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology.
- Tambosi, J. L. (2008). *Remoção de Fármacos e Avaliação de seus Podutos de Degradação Através de Tecnologias Avançadas de Tratamento*. Departamento de Engenharia Quimica e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.

Technical Report Series FREMP WQWM-93-10, DOE FRAP 1993-39. (1994). *Wastewater Characterization of Fish Processing Plant Effluents*. Fraser River Estuary Management Program. New West Minister, B. C.

Vieiera, J., Pires, J., Martins, F., Vilar, V., Boaventura, R., Botelho, C. (2012). *Surface Water Quality Assessment of Lis River Using Multivariate Statistical Methods*.

Winsor, C. P. (1932). *The Gompertz Curve as a Growth Curve*. Proceedings of the National Academy of Sciences.

Wright, H. B., Cairns, W. L. (s/d). *Desinfecion de agua por medio de luz ultravioleta*. Trogan Technologies INC, Canada.

Wu, D., Yang, Z., Tian, G. (2011). *Inhibitory effects of Cu (II) on fermentative methane production using bamboo wastewater as substrate*. Journal of Hazardous Materials: 170-174.

Zwitering, M.H., Jongenburger, I., Rombouts, F.M., van't Riet, K. (1990). *Modeling of the bacterial growth curve*. Applied and Environmental Microbiology: 1875-1881.

ANEXOS

Anexo I: Lista de equipamentos e condições de armazenamento e preservação

Anexo II: Curva de calibração do Azoto Amoniacal e do Fósforo Total

Anexo III: Valores de k da cinética pseudo-primeira ordem

Anexo IV: Ajuste do modelo de Gompertz aos pontos experimentais

Anexo I

Lista de equipamentos e condições de armazenamento e preservação

Tabela AI.1 – Lista de equipamentos utilizados

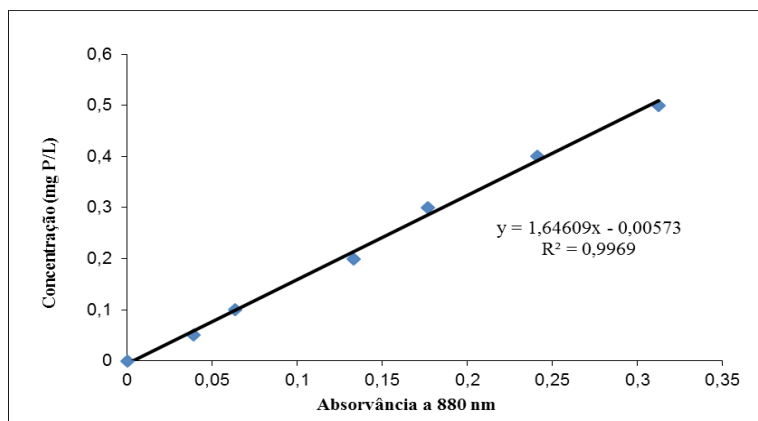
Parâmetro	Equipamento	Marca	Modelo
pH	Medidor de pH	Hanna Instruments	HI8424
Condutividade	Condutivímetro	Hanna Instruments	LF536
OD	Oxímetro	CRISON	OXI45
N _{amon}	Elétrodo seletivo	Hanna Instruments	HI253
N _{total}	Analizador de carbono	Shimadzu	TOC 5000 A
COD	Idem	Shimadzu	TOC 5000 A
SST/SSV	Mufla	Salfor	-
SST/SSV	Balança	KERW	ABJ
SST/SSV	Estufa	memmert	-
CQO	Digestor	G.VITTADINI	RECORD/6
P _{total}	Espectrofotômetro	Thermo	Genesys 10UV
Fluoretos	Cromatografo iônico	Dionex	ICS-2100
Cloretos	Idem	Dionex	ICS-2100
Nitritos	Idem	Dionex	ICS-2100
Sulfatos	Idem	Dionex	ICS-2100
Brometos	Idem	Dionex	ICS-2100
Nitratos	Idem	Dionex	ICS-2100
Fosfatos	Idem	Dionex	ICS-2100
Lítio	Idem	Dionex	DX-120
Sódio	Idem	Dionex	DX-120
Amônio	Idem	Dionex	DX-120
Potássio	Idem	Dionex	DX-120
Magnésio	Idem	Dionex	DX-120
Cálcio	Idem	Dionex	DX-120

Tabela AI.2 – Condições de armazenamento e preservação das amostras

Parâmetro	Receptiente	V_{min} (mL)	Período máx de armazenamento	Preservação/ Conservação
pH	Vidro ou Plástico	50	0,25 h	Analizar imediatamente
CBO ₅	Vidro ou Plástico	1000	6 a 48 h	Refrigerar a 4 °C
CQO	Vidro ou Plástico	100	7 a 28 dias	Analisar assim que possível ou adicionar H ₂ SO ₄ até pH<2 e refrigerar a 4 °C
Cloretos	Vidro ou Plástico	50	28 dias	Não requer
P _{total}	Vidro ou Plástico	100	28 dias	Adicionar H ₂ SO ₄ até pH<2 e refrigerar a 4 °C
N _{amon}	Vidro ou Plástico	500	7 a 28 dias	Analisar assim que possível ou adicionar H ₂ SO ₄ até pH<2 e refrigerar a 4 °C
N _{total}	Vidro ou Plástico	500	7 a 28 dias	Adicionar H ₂ SO ₄ até pH<2 e refrigerar a 4 °C
O _{&G}	Vidro	1000	28 dias	Adicionar H ₂ SO ₄ ou HCl até pH<2 e refrigerar a 4 °C
Sólidos	Vidro ou Plástico	200	2 a 7 dias	Refrigerar a 4 °C

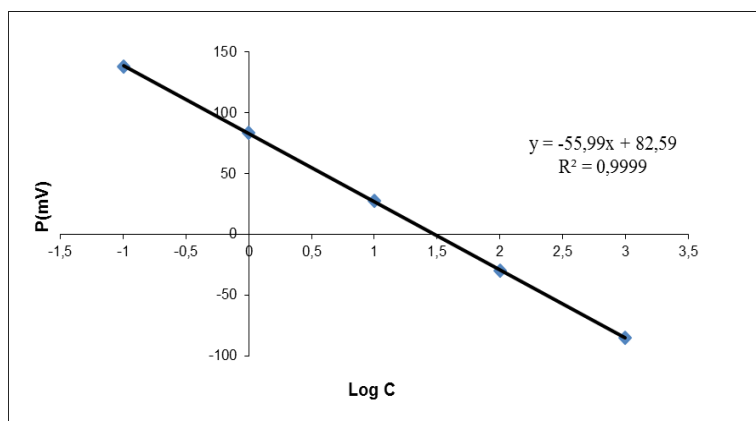
Anexo II

Curvas de calibração do Azoto Amoniacal e do Fósforo Total



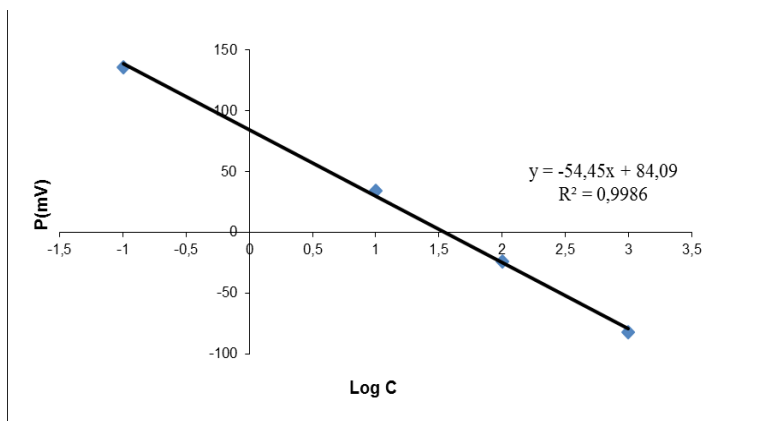
Abs (880 nm)	Conc (mg P/L)
0	0
0,039	0,05
0,0635	0,1
0,133	0,2
0,177	0,3
0,241	0,4
0,3125	0,5

Figura AII.1 – Curva de calibração do Fósforo total



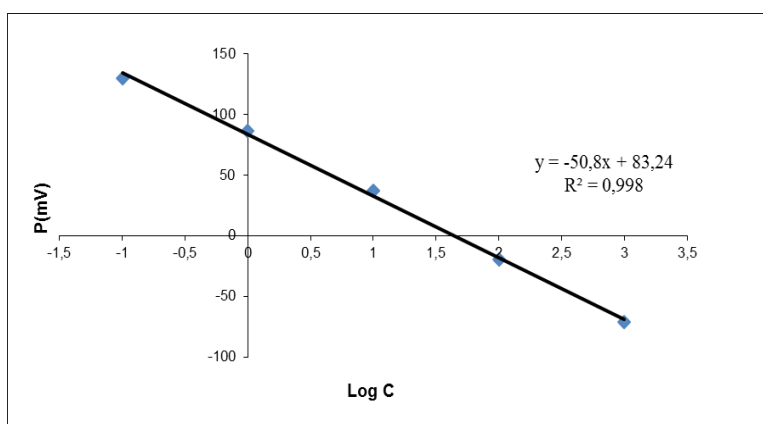
P(mV)	C(mg/L NH ₃)
138	0,1
83,3	1
27,1	10
-30,2	100
-85,2	1000

Figura AII.2 – Curva de calibração do Azoto amoniacal (18-11-2013 a 09-12-2013)



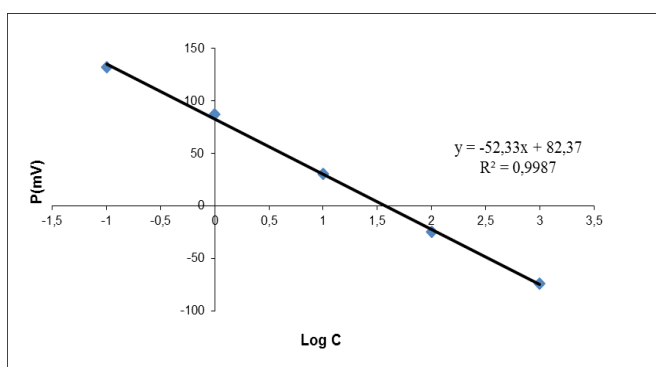
P(mV)	C(mg/L NH ₃)
136	0,1
34,2	10
-23,8	100
-82,3	1000

Figura AII.3 – Curva de calibração do Azoto amoniacal (14-01-2014)



P(mV)	C(mg/L NH ₃)
130	0,1
86	1
37	10
-19,6	100
-71,2	1000

Figura AII.4 – Curva de calibração do Azoto amoniacal (11-02-2014 a 18-03-2014)



P(mV)	C(mg/L NH ₃)
131,9	0,1
86,7	1
30,5	10
-25	100
-73,9	1000

Figura AII.5 – Curva de calibração do Azoto amoniacal (31-03-2014 a 04-04-2014)

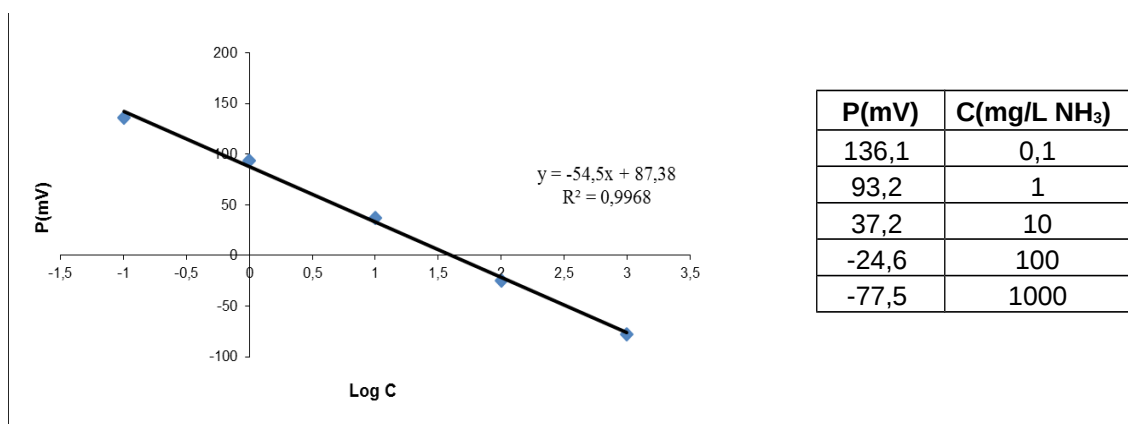


Figura AII.6 – Curva de calibração do Azoto amoniacal (14-04-2014 a 15-04-2014)

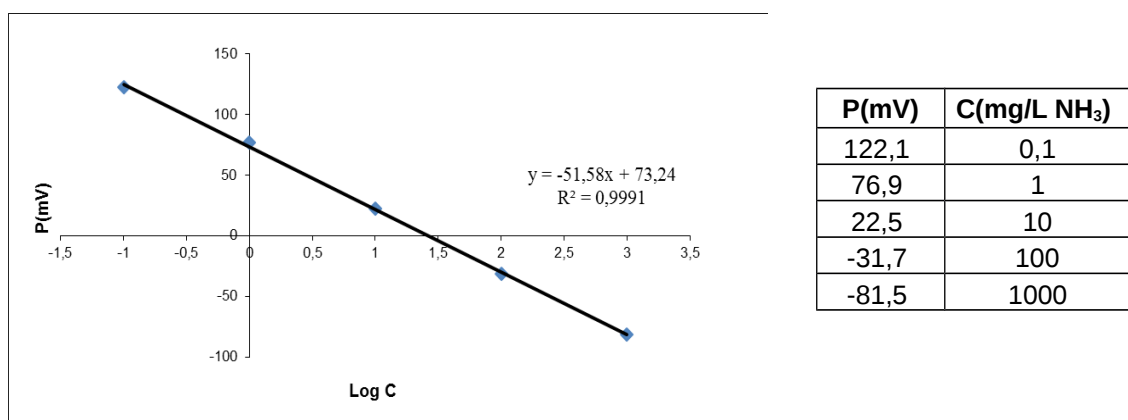


Figura AII.7 – Curva de calibração do Azoto amoniacal (05-05-2014 a 09-05-2014)

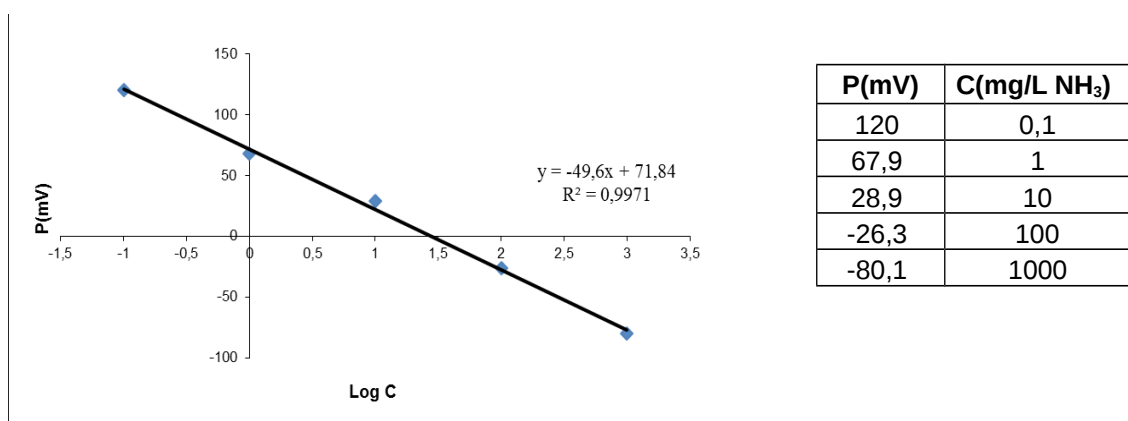


Figura AII.8 – Curva de calibração do Azoto amoniacal (03-06-2014)

Anexo III

Valores de k da cinética de pseudo-primeira ordem

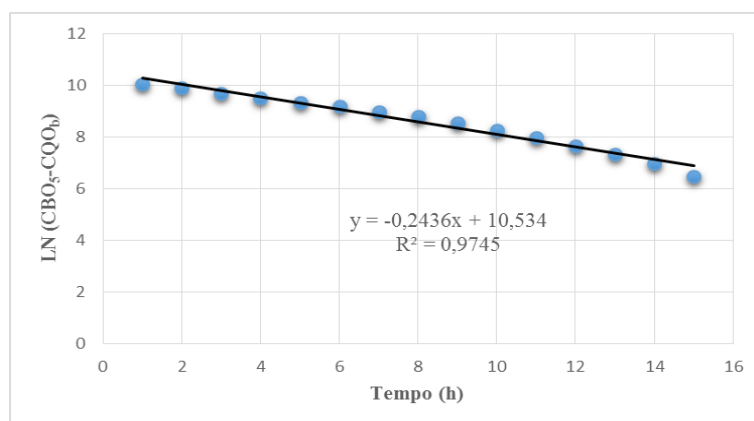


Figura AIII.1 – Pontos experimentais para a obtenção de k da amostra 11-02-2014 manhã

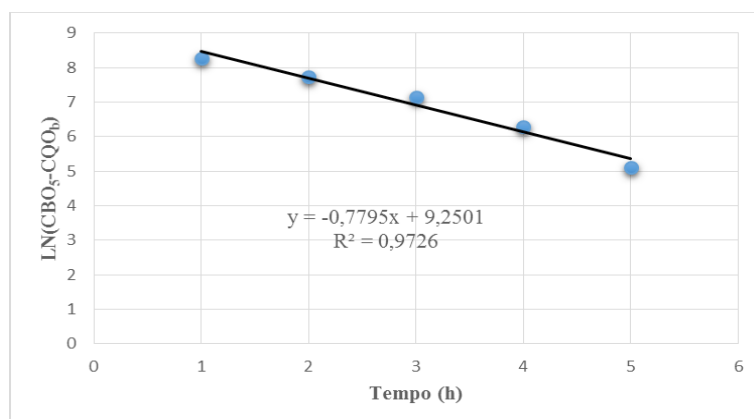


Figura AIII.2 – Pontos experimentais para a obtenção de k da amostra 11-02-2014 tarde

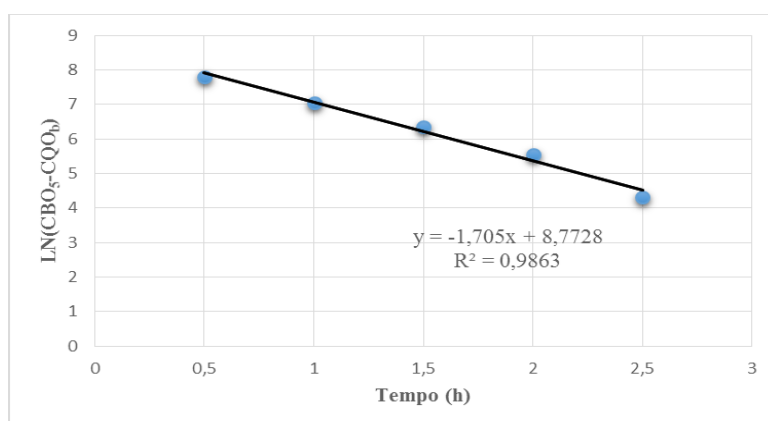


Figura AIII.3 – Pontos experimentais para a obtenção de k da amostra 18-03-2014 manhã

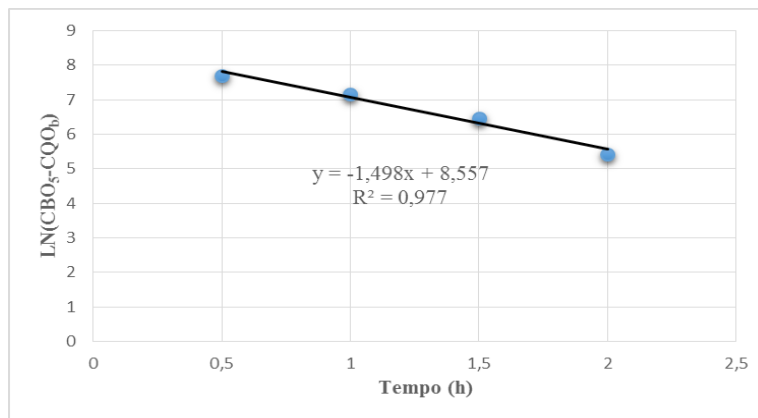


Figura AIII.4 – Pontos experimentais para a obtenção de k da amostra 18-03-2014 tarde

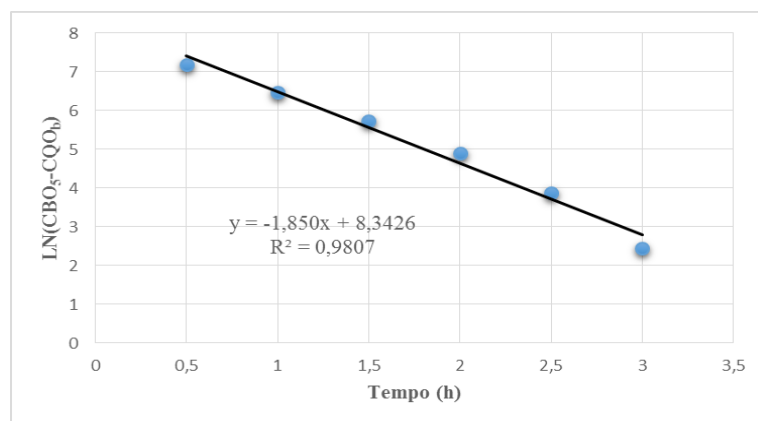


Figura AIII.5 – Pontos experimentais para a obtenção de k da amostra 31-03-2014

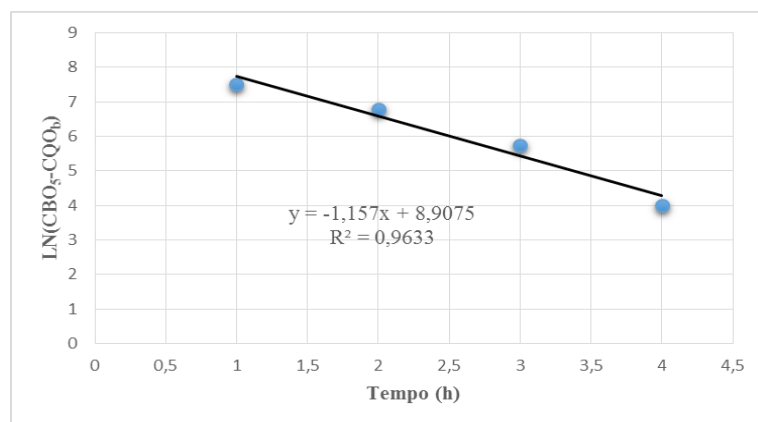


Figura AIII.6 – Pontos experimentais para a obtenção de k da amostra 04-04-2014

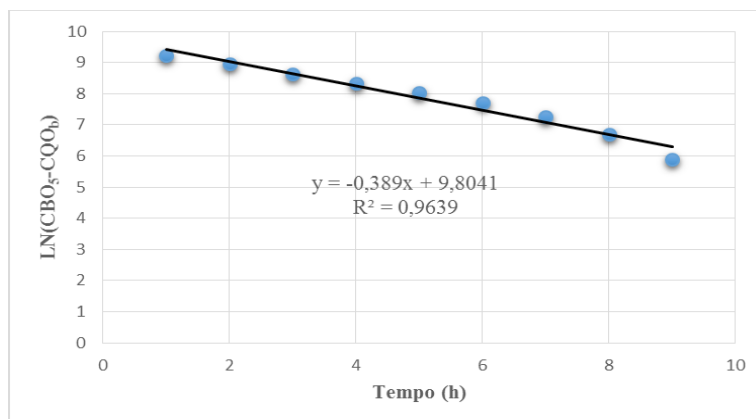


Figura AIII.7 – Pontos experimentais para a obtenção de k da amostra 14-04-2014

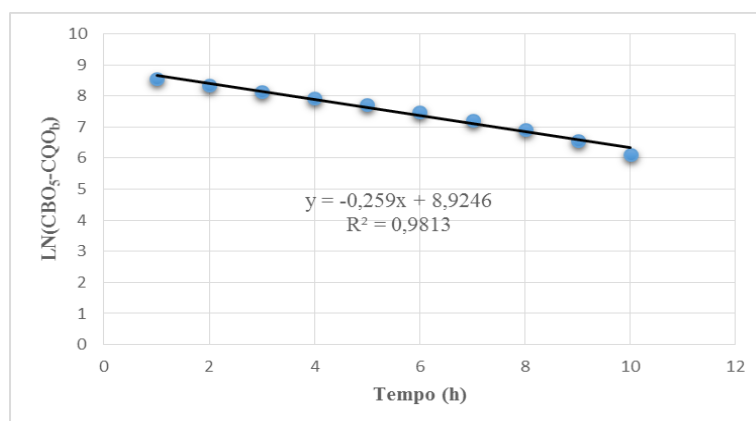


Figura AIII.8 – Pontos experimentais para a obtenção de k da amostra 15-04-2014

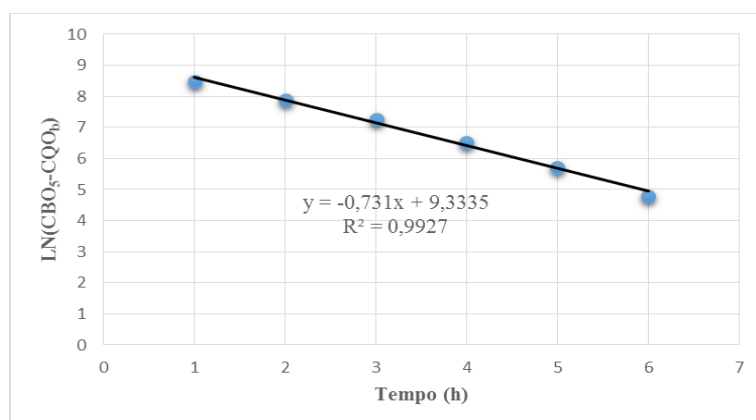


Figura AIII.9 – Pontos experimentais para a obtenção de k da amostra 05-05-2014

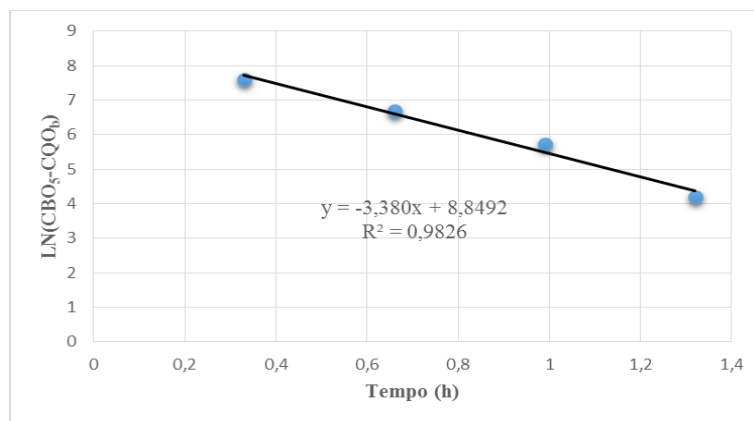


Figura AIII.10 – Pontos experimentais para a obtenção de k da amostra 06-05-2014

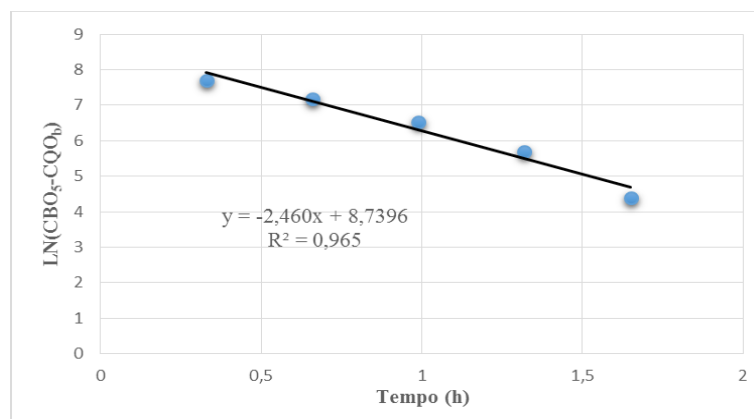


Figura AIII.11 – Pontos experimentais para a obtenção de k da amostra 31-03-2014

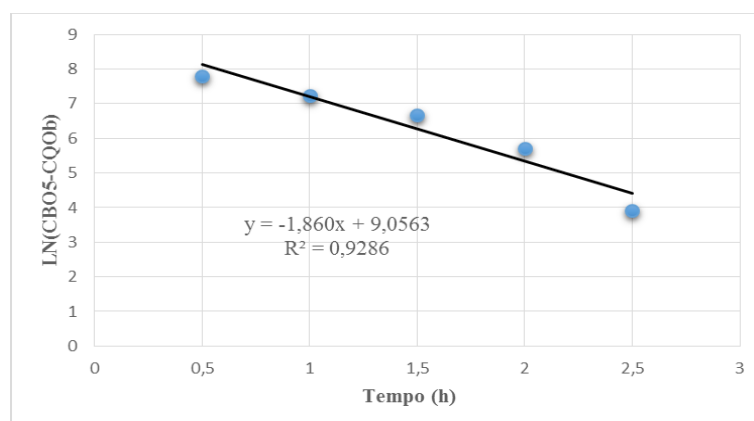


Figura AIII.12 – Pontos experimentais para a obtenção de k da amostra 31-03-2014

Anexo IV

Ajuste do modelo de Gompertz aos pontos experimentais

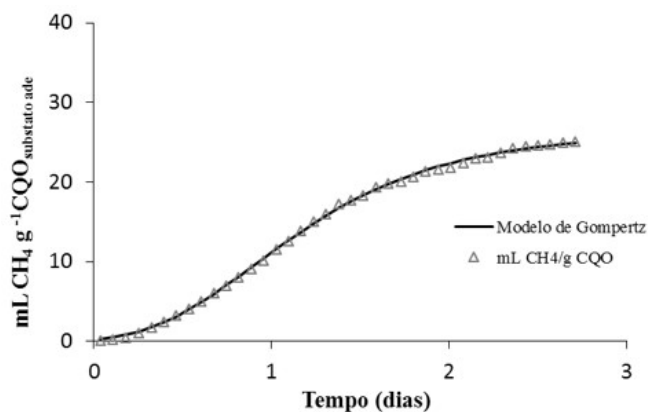


Figura AIV.1 - Quantidade de metano acumulado ao longo do tempo durante a degradação anaeróbia da amostra do dia 11-02-2014 manha.

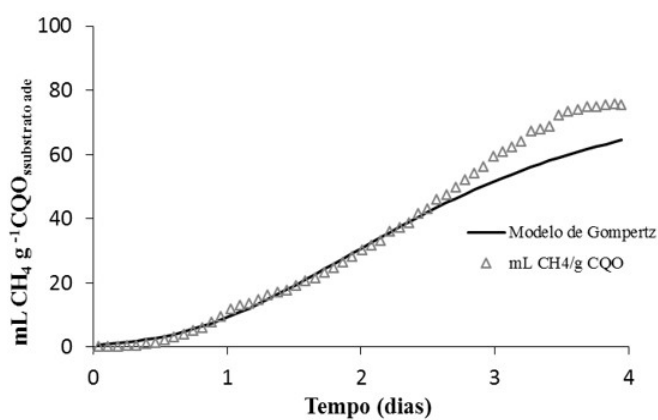


Figura AIV.2 - Quantidade de metano acumulado ao longo do tempo durante a degradação anaeróbia da amostra do dia 18-03-2014 manha.

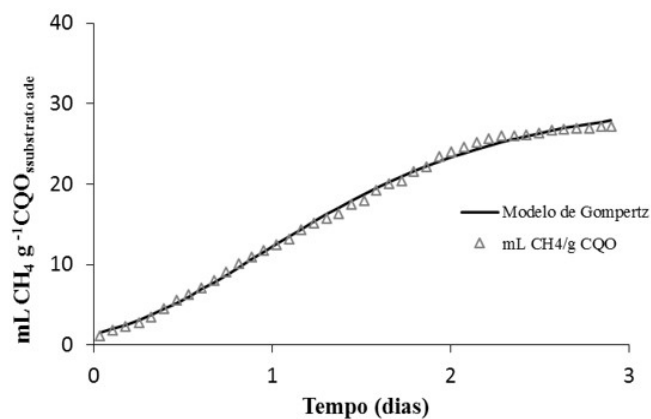


Figura AIV.3 - Quantidade de metano acumulado ao longo do tempo durante a degradação anaeróbica da amostra do dia 15-04-2014.

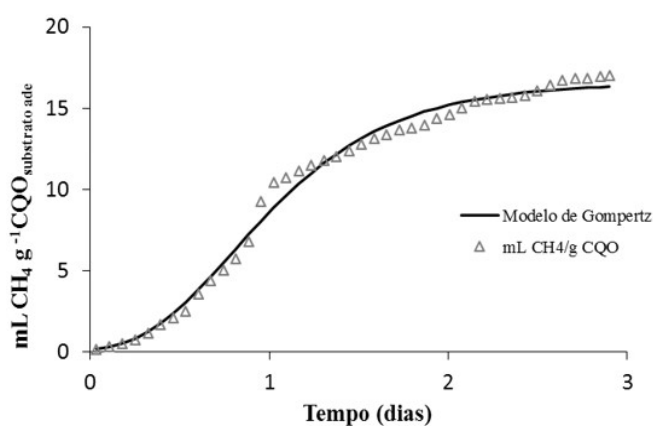


Figura AIV.4 - Quantidade de metano acumulado ao longo do tempo durante a degradação anaeróbica da amostra do dia 05-05-2014.

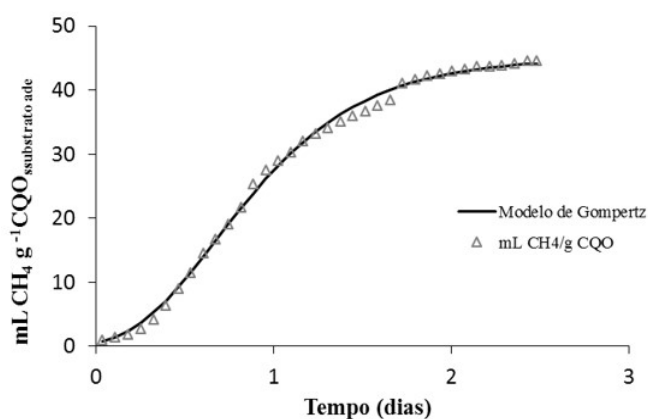


Figura AIV.5 - Quantidade de metano acumulado ao longo do tempo durante a degradação anaeróbica da amostra do dia 06-05-2014.

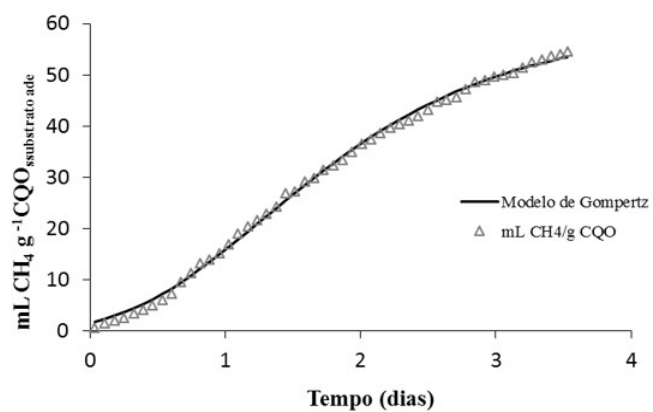


Figura AIV.6 - Quantidade de metano acumulado ao longo do tempo durante a degradação anaeróbica da amostra do dia 03-06-2014.

