



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**

Departamento de Engenharia Química

---

## **Manual de Operação da Nova Estação de Tratamento de Águas Industriais da Nestlé**

Estágio realizado no âmbito do PRODEP

---

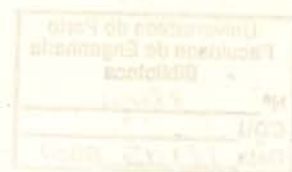
**Autor:**

*José Nelson dos Santos Silva*

**Período realização:**

07/10/2004 a 07/01/2005

7.3)  
4/SILj





Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**

Departamento de Engenharia Química

---

---

## **Manual de Operação da Nova Estação de Tratamento de Águas Industriais da Nestlé**

Estágio realizado no âmbito do PRODEP

---

---

**Autor:**

*José Nelson dos Santos Silva*

**Período realização:**

*07/10/2004 a 07/01/2005*

66 (047.3) / LEQ 2004 / sil j

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| Universidade do Porto   |            |
| Faculdade de Engenharia |            |
| Biblioteca              |            |
| Nº                      | 88451      |
| CDU                     |            |
| Data                    | 12/05/2007 |

## Agradecimentos

Chegando este estágio ao fim é quase obrigatório dizer uma palavra de agradecimento a quem me ajudou na realização deste.

Primeiramente, tenho de agradecer ao meu orientador o Professor Doutor Eng.º José Carlos Lopes, professor associado da FEUP, que me deu a oportunidade de realizar este estágio na Nestlé, dando assim um contributo enorme no arranque da minha vida profissional.

Outro agradecimento é para a Eng.ª Deolinda Nunes, directora da fábrica da Nestlé de Avanca, que permitiu a realização do estágio, oferecendo-me uma excelente oportunidade de começo de carreira.

Agradeço ao Eng.º Luís Sousa, ao Eng.º Artur Bastos e ao Eng.º Manuel Lopes, responsáveis pelos serviços técnicos da fábrica, que me acompanharam, orientaram e estiveram sempre presentes durante o tempo de realização do estágio.

Por fim, ao Eng.º David Santos e a Dr.ª Judith Poncet da empresa Espanhola construtora da ETAR “Nilo Medio Ambiente”, que pela sua prestabilidade e simpatia contribuíram em muito para o sucesso do meu trabalho.



# Índice

**Introdução..... 9**

**Características da instalação..... 10**

**Bases do tratamento..... 10**

**Destino dos subprodutos da depuração..... 11**

    Produtos da gradagem..... 11

    Lamas..... 11

**Tratamento da fase líquida..... 14**

    Câmara de chegada dos afluentes..... 14

    Tamisador..... 14

    C.A.F..... 14

    Acumulação de gorduras..... 15

    Equalização..... 15

    Ajuste de pH..... 15

    Bombagem..... 15

    Tanque de emergência..... 16

    Tratamento biológico..... 16

**Tratamento da fase sólida..... 17**

    Extracção das lamas..... 17

    Espessamento..... 17

    Fossa de recirculação..... 17

    Bombagem de lamas..... 18

    Tanque de homogeneização de lamas..... 18

    Centrífuga..... 18

**Controlo analítico..... 19**

    Amostragem..... 19

    Amostragem manual..... 19

    Amostragem automática..... 19

    Amostras pontuais..... 20

    Amostras compostas..... 20

    Conservação (preservação) das amostras..... 20

**Analíticas propostas para a Gestão da ETAR..... 23**

|                                                                                                 |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Parâmetros operacionais para o controlo do processo biológico.....</b>                       | <b>24</b> |
| pH.....                                                                                         | 24        |
| Composição da água de entrada no SBR.....                                                       | 24        |
| Volume de efluente aos SBRs.....                                                                | 24        |
| Concentração de sólidos suspensos totais no reactor (MTS – Matéria Total em Suspensão).....     | 24        |
| Concentração de sólidos suspensos voláteis no reactor (MVS – Matéria Volátil em Suspensão)..... | 25        |
| Idade das lamas.....                                                                            | 25        |
| Índice volumétrico de lamas (IVL) ou índice de Mohlman (IM).....                                | 25        |
| Razão alimento/microorganismos.....                                                             | 26        |
| <b>Funcionamento dos ciclos dos SBRs.....</b>                                                   | <b>27</b> |
| Enchimento.....                                                                                 | 28        |
| Enchimento anóxico.....                                                                         | 29        |
| Enchimento anaeróbio.....                                                                       | 29        |
| Enchimento aeróbio e reacção aeróbia.....                                                       | 30        |
| Decantação.....                                                                                 | 30        |
| Extracção.....                                                                                  | 30        |
| Purga.....                                                                                      | 30        |
| <b>Instruções operacionais.....</b>                                                             | <b>31</b> |
| Problemas com espumas.....                                                                      | 31        |
| Problemas com sólidos que saem juntamente com o efluente extraído do reactor.....               | 34        |
| Problemas com lamas volumosas.....                                                              | 35        |
| Problemas com lamas ascendentes.....                                                            | 37        |
| Problemas com efluente turvo.....                                                               | 38        |
| Problemas com cinzas e floco disperso.....                                                      | 41        |
| <b>Procedimentos experimentais.....</b>                                                         | <b>44</b> |
| Sólidos.....                                                                                    | 44        |
| Sólidos Suspensos Totais.....                                                                   | 47        |
| Sólidos Suspensos Fixos e Voláteis.....                                                         | 51        |
| Sólidos Sedimentáveis.....                                                                      | 54        |
| pH.....                                                                                         | 56        |
| Temperatura.....                                                                                | 60        |

Análise Microscópica..... 61

**Analíticas efectuadas pelo operador na ETAR..... 70**

    CQO..... 70

    Nitratos..... 72

    Nitritos..... 74

    Amónia..... 76

    CBO<sub>5</sub>..... 78

**Verificar a fiabilidade das analíticas efectuadas pelo operador..... 83**

**Bibliografia..... 88**

## Índice de tabelas

|                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Parâmetros de projecto, características dos afluentes a ETAR e valores legislados..... | 16 |
| Tabela 2 – Condições de preservação das amostras.....                                             | 21 |
| Tabela 3 – Método de referência de acordo com o D.L. n.º 236/98, de 1 de Agosto.....              | 22 |
| Tabela 4 – Método de referência de acordo com o D.L. n.º 236/98, de 1 de Agosto.....              | 23 |
| Tabela 5 – Bases de projecto por ciclo.....                                                       | 27 |
| Tabela 6 – Parâmetros operacionais.....                                                           | 28 |
| Tabela 7 – Problemas com espumas.....                                                             | 31 |
| Tabela 8 – Problemas com sólidos que saem com o efluente.....                                     | 34 |
| Tabela 9 – Problemas com lamas volumosas.....                                                     | 35 |
| Tabela 10 – Problemas com lamas ascendentes.....                                                  | 37 |
| Tabela 11 – Problemas com efluente turvo.....                                                     | 38 |
| Tabela 12 – Problemas com cinzas e floco disperso.....                                            | 41 |
| Tabela 13 – Gama de diluição.....                                                                 | 54 |
| Tabela 14 – Tipos de organismos microbiológicos.....                                              | 61 |
| Tabela 15 – Carência química de oxigénio (fotómetro Q200).....                                    | 70 |
| Tabela 16 – Nitratos (fotómetro SQ200).....                                                       | 72 |
| Tabela 17 – Nitritos (fotómetro SQ200).....                                                       | 74 |
| Tabela 18 – Amónia (fotómetro SQ200).....                                                         | 78 |
| Tabela 19 – Parâmetros de operação para o OxiTop®.....                                            | 81 |
| Tabela 20 – Recomendação da frequência da aplicação dos testes.....                               | 84 |
| Tabela 21 – Solução “Standard” (reagente R-1).....                                                | 84 |
| Tabela 22 – Solução de adição (reagente R-2).....                                                 | 85 |

## Índice figuras

|                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Flowsheet da ETAR.....                                                                                                                                                    | 12 |
| Figura 2 – Diagrama da ETAR.....                                                                                                                                                     | 13 |
| Figura 3 – Flagelados e amoebae encontrados em lamas activadas.....                                                                                                                  | 63 |
| Figura 4 – Agregados de ciliados encontrados em lamas activadas.....                                                                                                                 | 64 |
| Figura 5 – Invertebrados encontrados em lamas activadas.....                                                                                                                         | 65 |
| Figura 6 – Invertebrados superiores encontrados em lamas activadas.....                                                                                                              | 66 |
| Figura 7 – Material não biológico encontrado em lamas activadas.....                                                                                                                 | 67 |
| Figura 8 – Textura dos flocos: a. Lamas firmes e compactas. b. Presença de material celular livre. c. Colónia de <i>Zooglea</i> ramificada. d. Colónia de <i>Zooglea</i> amorfa..... | 68 |
| Figura 9 – Efeito dos microrganismos filamentosos na morfologia e sedimentabilidade dos flocos: a. e b. "Inter-flocos" ligados. c. e d. Flocos difusos.....                          | 69 |

## Objectivos

O estágio foi realizado no âmbito do Programa de Desenvolvimento Educativo para Portugal (Prodep), na fábrica da Nestlé situada em Avanca.

Sendo a Nestlé uma indústria alimentar, produz efluentes nefastos para os meios hídricos receptores, sendo necessário o seu tratamento. Neste seguimento foi construída uma estação de tratamento de águas residuais.

Estes três meses de estágio tiveram como principal objectivo o acompanhamento da nova estação de tratamento de águas industriais da Nestlé, a proposta de melhorias e modificações na estação, a caracterização do equipamento e a análise físico-química do afluente e do efluente da ETAR. O estágio foi realizado durante a fase de arranque, aperfeiçoamento e testes dos vários órgãos da ETAR, o que me permitiu ter uma visão clínica de todos os equipamentos.

De seguida, apresento o manual de operação da ETAR, no qual estão presentes as várias fases do processo de tratamento biológico, instruções para a gestão da estação e os procedimentos experimentais das analíticas exigidas pelo D.L. N.º 236/98, de 1 de Agosto.

## Introdução

Cada vez mais, a legislação torna-se mais restritiva, com o objectivo de proteger os nossos rios e mares de substancias contaminantes.

Os principais factores de contaminação prendem-se tanto com a matéria orgânica em geral como por outros compostos associados a esta (azoto, fósforo, etc.). As restrições para descargas no meio ambiente aplicam-se directamente as industrias que pelos seus produtos produzem efluentes nefastos para os nossos recursos naturais. De todos os parâmetros que se encontram legislados nos Decretos Lei, têm especial importância os relativos a matéria orgânica e os relacionados com nutrientes em excesso.

O objectivo de limitar a concentração de estes compostos no meio ambiente, é garantir que não se saturará a capacidade de autodepuração natural dos rios e lagos. Por outra parte, temos o problema da eutrofização associado ao crescimento exagerado de algas e outros seres que em grande quantidade são prejudiciais para a fauna aquática.

O rendimento na eliminação de contaminantes orgânicos que permitiria estar dentro dos limites impostos pela legislação nem sempre se pode conseguir mediante tratamento físico-químicos, ou estes podem não são economicamente tão rentáveis como a alternativa biológica. É por este motivo que cada vez mais toma maior protagonismo este tipo de tratamentos.

De entre os sistemas de depuração para a eliminação de matéria orgânica, os processos de depuração biológica são, sem duvida, os mais utilizados. Estes sistemas tem evidentes vantagens sobre os tratamentos físico-químicos, quando falamos em compostos orgânicos biodegradáveis. Em muitos casos são mesmo a única opção economicamente viável para efluentes com elevado caudal e/ou carga.

**Características da instalação**

Na tabela seguinte, resumem-se os parâmetros de projecto utilizados para a construção da ETAR, as condições de afluência à ETAR e as características dos efluentes tratados, de acordo com o DL N.º 236/98, de 1 de Agosto.

**Tabela 1** – Parâmetros de projecto, características do afluente a ETAR e valores legislados

| Parâmetros                 | Projecto  | Afluente actual | Legislação |
|----------------------------|-----------|-----------------|------------|
| Caudal médio (m³/dia)      | 1200      | 700             |            |
| CBO <sub>5</sub> (mg/L)    | 2250      | 1000            | < 40       |
| CQO (mg/L)                 | 5000      | 4000            | < 150      |
| NTK (mg/L)                 | 200 a 400 | 28 a 80         | < 15       |
| P total (mg/L)             | 40 a 95   | 6 a 13          | < 10       |
| pH                         | 3 a 12    | 3 a 12          | 6,0 a 9,0  |
| SST (mg/L)                 | 400 a 800 | 400 a 800       | < 60       |
| NH <sub>4</sub> – N (mg/L) | 1 a 5     | 2               | < 10       |
| NO <sub>3</sub> (mg/L)     | 4 a 13    | 4               | < 50       |

**Bases do tratamento**

As águas residuais afluentes à estação, são tratadas biologicamente pelo processo de lamas activadas, através de um sistema de reactores biológicos sequenciais (SBR). A sequência do processo de tratamento está descrita em apêndice.

**O tratamento da linha líquida compreende as seguintes fases:**

- Tratamento preliminar (tamisação)
- Tratamento primário (desengorduramento, equalização e neutralização)
- Tratamento biológico (por lamas activadas)



**O tratamento da linha sólida (lamas) compreende:**

- Espessamento
- Digestão aeróbia
- Desidratação mecânica

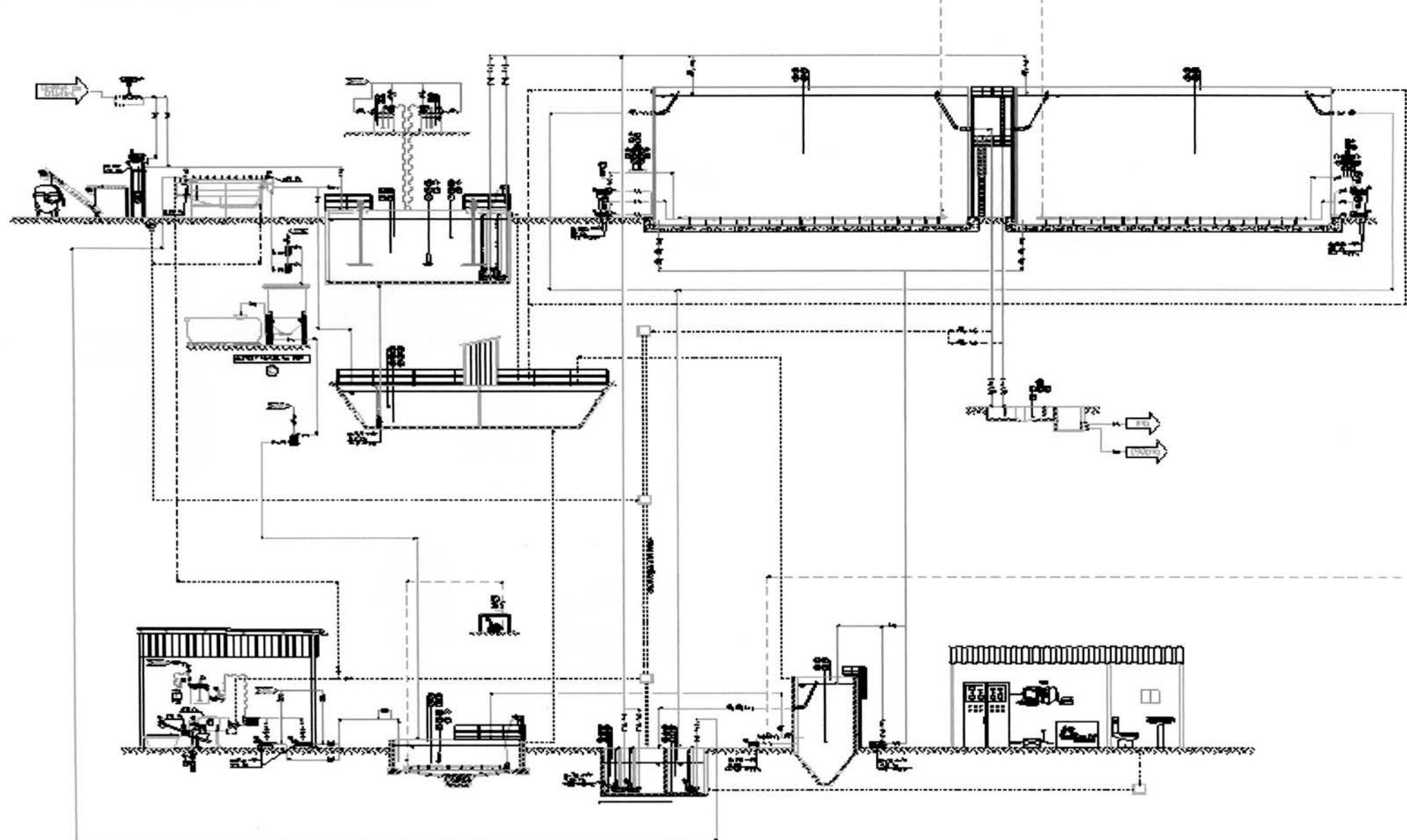
**Destino dos subprodutos da depuração**

**Produtos da gradagem**

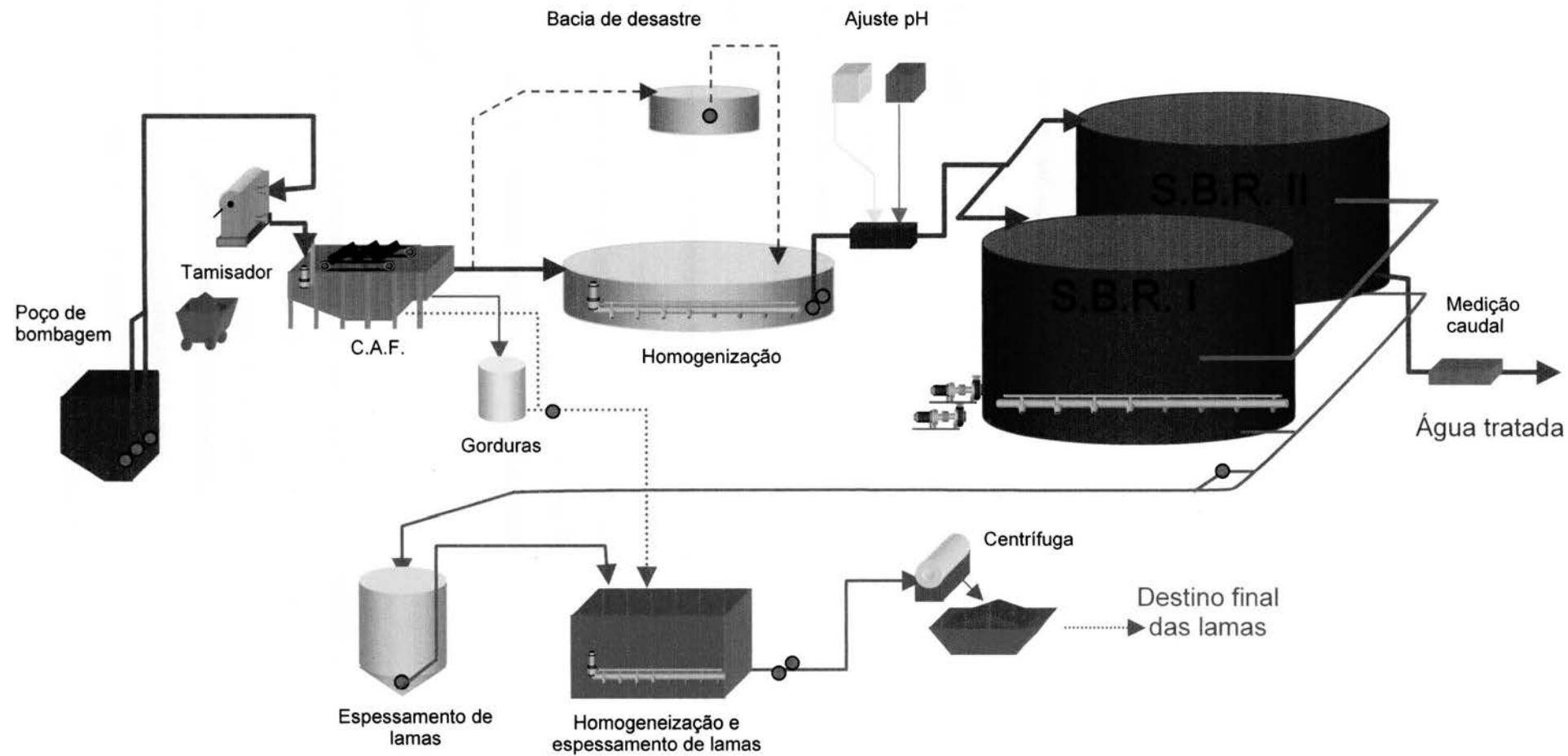
Os produtos da gradagem são compactados e evacuados nos contentores de armazenagem.

**Lamas**

As lamas são recolhidas num atrelado e posteriormente recolhidas pelo agricultor.



**Figura 1** – Flowsheet da ETAR



**Figura 2** – Diagrama da ETAR

**Tratamento da fase líquida**

**Câmara de chegada dos afluentes**

As águas residuais da fábrica chegam a um poço e são bombeadas através de bombas centrífugas submersíveis, em direcção ao tamisador.

As características geométricas do poço são:

- geometria..... quadrada
- largura..... 2 m
- altura útil..... 4 m
- volume útil..... 16 m<sup>3</sup>

**Tamisador**

Após serem bombeadas, as águas residuais passam através de um tamisador rotativo, para remoção dos sólidos grosseiros.

A limpeza do tamisador actua de forma automática, através de boquilha interna ao cilindro.

O tamisador apresenta as seguintes características:

- malha..... 0,5 mm
- largura útil do cilindro..... 1,17 mm
- caudal..... 140 m<sup>3</sup>/h
- diâmetro cilindro filtrante..... 630 mm

**C.A.F.**

Desengorduramento por flutuação com micro - borbulhas produzidas através de C.A.F. realizado em depósito de aço inox com extracção automática de flutuantes e bombagem do decantado para a homogeneização de lamas através de bomba pneumática. As gorduras são também bombeadas até um depósito de acumulação ou directamente até à homogeneização de lamas.

Este órgão possui as seguintes características:

- rpm..... 1,5 (raspador de superfície)

- caudal..... 140 m<sup>3</sup>/h
- material..... Aço inox 304

### **Acumulação de gorduras**

Em depósito para sua posterior evacuação. A extracção de gorduras é realizada através de uma bomba pneumática, que envia as gorduras até a homogeneização de lamas, ou de volta ao CAF.

Este tanque possui as seguintes características:

- volume..... 20 m<sup>3</sup>
- altura..... 4,25 m
- diâmetro..... 2,45 m

### **Equalização**

Homogeneização do efluente num tanque, dotado de agitadores verticais. A homogeneização será realizada a nível variável de modo a controlarem-se picos de carga e caudal.

O tanque de homogeneização apresenta as seguintes características:

- geometria..... quadrada
- dimensões..... 10 x 10 m
- altura útil..... 4,5 m
- volume útil..... 450 m<sup>3</sup>

### **Ajuste de pH**

Ajuste de pH no tanque de homogeneização é efectuado através do doseamento de Ácido Nítrico (HNO<sub>3</sub>) e Soda Caustica (NaOH), controlado por um medidor de pH instalado em linha.

### **Bombagem**

Em contínuo (24 horas) desde a homogeneização através de duas bombas submersíveis, até os reactores biológicos. Se bem que, com o volume previsto de

homogeneização poderiam ajustar-se as pontas e em circunstâncias normais bombear o efluente com uma única bomba, a um caudal próximo do médio. Não é imprescindível que o caudal de alimentação aos biológicos sequenciais seja constante, pode bombear-se com as duas bombas ao mesmo tempo se for necessário. As referidas bombas só funcionarão em caso de o pH no tanque seja compatível (de 4 a 7) com o tratamento do efluente por via biológica.

**Tanque de emergência**

Onde se envia o efluente por gravidade em caso de ser superado hidraulicamente qualquer dos tanques existentes ou de chegar um efluente de excepcional carga da fabricação, com pH muito alto ou muito baixo. Neste caso, desvia-se através de um jogo de válvulas à saída do tamisador, desengordurador ou directamente do poço de bombagem. Existe uma bomba para extracção do fluído do tanque de emergência, até ao tanque de homogeneização de forma controlada.

Características deste órgão:

- volume..... 1096 m<sup>3</sup>
- altura útil..... 2,1 m
- largura..... 23,8 m
- comprimento..... 37 m

**Tratamento biológico**

É levado a cabo em reactor biológico aeróbio de 5000 m<sup>3</sup> (duas unidades de 2500 m<sup>3</sup>), do tipo SBR ( *Sequencial Batch Reactor*). O arejamento é realizado através de uma bateria de micronizadores, injectando o ar com dois compressores de êmbolos rotativos (geradores de ar), com um terceiro de reserva.

Cada um dos SBRs apresentam as seguintes características:

- altura útil..... 8 m
- diâmetro..... 19,95 m
- volume..... 2500 m<sup>3</sup>

## Tratamento da fase sólida

### Extracção das lamas

Extracção de lamas até espessamento, por gravidade através de tubagens dotadas de válvulas, com actuador pneumático (simples e duplo efeito).

### Espessamento

Esta unidade, que se destina a reduzir o volume das lamas por supressão de água intersticial, apresenta as seguintes características:

- diâmetro útil..... 5 m
- altura..... 5 m
- volume útil..... 106 m<sup>3</sup>

É feito por gravidade com extracção do sobrenadante. O espessador está dotado com um sistema de agitação, por forma a manter a homogeneização das lamas. As lamas à saída apresentam uma concentração de sólidos entre 1,2 e os 2 %.

### Fossa de recirculação

O sobrenadante é extraído através de um sistema de extracção superficial que, de forma automática retira o efluente que está a 15 cm abaixo da linha de água.

A fossa de recirculação recolhe este sobrenadante e posteriormente envia-o ao tanque de neutralização.

A fossa de recirculação tem as seguintes dimensões:

- comprimento..... 2,5 m
- largura..... 1,5 m
- altura..... 3,4 m
- volume útil..... 13 m<sup>3</sup>

### **Bombagem de lamas**

Desde o tanque de espessamento até o tanque de homogeneização de lamas, através de uma bomba de recirculação do sistema de arejamento do espessador, que permite ser utilizada para bombagem de lamas, graças a um jogo de válvulas automáticas. Irá dispor-se de uma tubagem de ligação com o depósito de lamas desidratadas com o fim de possibilitar o uso agrícola destas lamas.

Existirá várias possibilidades de gestão das lamas, será possível a desidratação total na centrífuga, a purga total directamente do espessador, assim como purgar uma parte e desidratar outra.

### **Tanque de homogeneização de lamas**

Recebe as lamas espessadas provenientes do silo de lamas. Está dotado de arejamento e agitação através bateria de micronizadores com compressor (gerador de ar).

As características geométricas do referido tanque são as seguintes:

- diâmetro útil..... 11 m
- altura útil..... 1,45 m
- volume útil..... 160 m<sup>3</sup>

### **Centrífuga**

Desidratação das lamas, é efectuada numa centrífuga em que adicionado polielectrólito orgânico.

A desidratação produz-se graças a acção da força centrífuga, que provoca dentro do motor da centrífuga um deslocamento das lamas contra a periferia, permitindo a saída da água pelo centro da referida centrífuga e forçando a saída das lamas através de um parafuso sem fim, que as encaminha para um contentor. A água resultante da desidratação é enviada ao tanque de neutralização através da fossa de recirculação.

As características da centrífuga são:

- caudal útil..... 4,2 m<sup>3</sup>/h
- diâmetro do rotor..... 0,353 m
- comprimento do rotor..... 1,228 m



## **Controlo analítico**

### **Amostragem**

A técnica utilizada para a colheita de uma amostra deve garantir-lhe os seguintes requisitos:

- a) ser representativa;
- b) ter volume suficiente para permitir a repetição dos ensaios, sempre que necessário;
- c) não ser alterada relativamente aos constituintes que vão ser objecto de análise;

Os recipientes devem ser cuidadosamente lavados no laboratório e passados duas a três vezes pela água a analisar, no ponto de amostragem.

As amostras para análise bacteriológica podem ser colhidas num só recipiente de vidro previamente esterilizado.

### **Amostragem manual**

As amostras colhidas manualmente possuem as características da água residual no momento da colheita e este procedimento pode ser adoptado se se pretende uma amostra pontual.

### **Amostragem automática**

Existe uma ampla gama de equipamentos para a colheita de amostras de águas e águas residuais, trabalhando uns por vácuo, outros por pressão, e os mais vulgarizados com uma fonte de energia eléctrica. Podem ser programados para colher alíquotas a intervalos regulares ou continuamente, em recipientes individuais ou num único recipiente, quando se pretende uma amostra composta.

### **Amostras pontuais**

Uma amostra pontual representa as características da água residual no momento em que foi colhida e pode ser obtida, quer manualmente, quer automaticamente. Recomenda-se a colheita de amostras pontuais quando:

- as características do efluente são relativamente constantes;
- uma amostra composta mascara característica extremas, como acontece muitas vezes, por exemplo, com o pH;
- se pretende determinar parâmetros cujo valor se pode alterar ao proceder à composição da amostra.

### **Amostras compostas**

Quando as características do efluente apresentam variabilidade moderada, é vantajoso colher diversas amostras durante um certo período de tempo e misturá-las, manual ou automaticamente.

A composição das amostras oferece a vantagem de minimizar o número de análises a efectuar, proporcionando grande economia de trabalho laboratorial e permitindo assim a determinação de um maior número de parâmetros.

### **Conservação (preservação) das amostras**

Para evitar alterações das amostras entre o instante da colheita e a análise, deve proceder-se à sua conservação. As características das amostras podem ser alteradas por reacções químicas ou bioquímicas (oxidação-redução, precipitação, complexação, etc.) ou por fenómenos físicos (adsorção, insolubilização por abaixamento de temperatura, etc.). A actividade microbiológica pode alterar, por exemplo teores de CBO<sub>5</sub> e CQO e dos nutrientes inorgânicos, como o azoto e o fósforo.

Os recipientes para guardar as amostras são normalmente de vidro ou de plástico, procurando-se num caso e noutro que sejam de boa qualidade.

Na tabela 2 apresentam-se, para cada determinação analítica, o material do recipiente, o método de preservação e o período máximo de armazenagem adoptados.

**Tabela 2** – Condições de preservação das amostras

| <b>Determinação</b>     | <b>Material do recipiente</b> | <b>Método de preservação</b>                           | <b>Período máximo de armazenagem</b> |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Azoto amoniacal         | Vidro ou plástico             | Refrigerar a 4°C ou levar a pH<2                       | 25 horas                             |
| Azoto Kjeldahl          | Vidro ou plástico             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH<2 e refrigeração | 7 dias                               |
| CBO <sub>5</sub>        | Vidro                         | Refrigeração a 4°C                                     | 24 horas                             |
| Condutividade eléctrica | Vidro ou plástico             | Refrigeração a 4°C                                     | 24 horas                             |
| CQO                     | Vidro                         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH<2 e refrigeração | 7 dias                               |
| Fósforo total           | Vidro ou plástico             | Refrigeração a 4°C                                     | 24 horas                             |
| Nitratos                | Vidro ou plástico             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH<2                | 24 horas                             |
| Nitritos                | Vidro ou plástico             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH<2                | 24 horas                             |
| Óleos e gorduras        | Vidro                         | Refrigerar a 4°C ou levar a pH<2                       | -                                    |
| Oxigénio dissolvido     | Determinação no local         | -                                                      | -                                    |
| pH                      | Determinação no local         | -                                                      | -                                    |
| SST                     | Vidro ou plástico             | Refrigeração a 4°C                                     | 7 dias                               |
| Temperatura             | Determinação no local         | -                                                      | -                                    |
| Transparência           | Determinação no local         | -                                                      | -                                    |
| Turvação                | Determinação no local         | -                                                      | -                                    |

Uma vez definido o programa de análise é necessário elaborar protocolos experimentais para cada uma das determinações (ver protocolos experimentais).

Na tabela 3, estão referidos os métodos de referência, de acordo como D.L. n.º 236/98, de 1 de Agosto.

**Tabela 3** – Método de referência de acordo com o D.L. n.º 236/98, de 1 de Agosto

| Determinação            | Expressão dos resultados      | Limite de detecção; % valor paramétrico | Precisão; % valor paramétrico | Exactidão; % valor paramétrico | Métodos analíticos de referência                                                                                                                                                             |
|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Azoto amoniacal         | mg/L NH <sub>4</sub>          | 10                                      | 10                            | 10                             | Espectrometria de absorção molecular                                                                                                                                                         |
| Azoto Kjeldahl          | mg/L N                        | 10                                      | 10                            | 10                             | Mineralização, destilação segundo o método Kjeldahl e determinação do amónio por espectrometria de absorção molecular ou volumetria                                                          |
| CBO <sub>5</sub>        | mg/L O <sub>2</sub>           | 25                                      | 25                            | 10                             | Determinação de O <sub>2</sub> dissolvido antes e após cinco dias de incubação a 20°C ± 1°C ao abrigo da luz, com adição de um inibidor da nitrificação                                      |
| Condutividade eléctrica | µS/cm, 20°C                   | 10                                      | 10                            | 10                             | Electrometria                                                                                                                                                                                |
| CQO                     | mg/L O <sub>2</sub>           | 25                                      | 25                            | 25                             | Método do dicromato de potássio                                                                                                                                                              |
| Fósforo total           | mg/L P                        | 10                                      | 10                            | 10                             | Espectrometria de absorção molecular                                                                                                                                                         |
| Nitratos                | mg/L NO <sub>3</sub>          | 10                                      | 10                            | 10                             | Espectrometria de absorção molecular. Cromatografia iónica. Eléctrodos específicos                                                                                                           |
| Nitritos                | mg/L NO <sub>2</sub>          | 10                                      | 10                            | 10                             | Espectrometria de absorção molecular. Cromatografia iónica                                                                                                                                   |
| Oxigénio dissolvido     | % saturação de O <sub>2</sub> | -                                       | -                             | -                              | Método de Winkler<br>Método electroquímico                                                                                                                                                   |
| pH                      | Escala de Sorensen            | 10                                      | 10                            | 10                             | Electrometria                                                                                                                                                                                |
| SST                     | mg/L                          | 10                                      | 10                            | 10                             | Centrifugação (tempo mínimo de cinco minutos. Aceleração média de 2800 g a 3200 g), secagem a 105°C e pesagem. Filtração através de membrana filtrante de 0,45 µm, secagem a 105°C e pesagem |
| Temperatura             | °C                            | 10                                      | 10                            | 10                             | Termometria                                                                                                                                                                                  |

Analíticas propostas para a Gestão da ETAR

Tabela 4 – Analíticas propostas para a Gestão da ETAR

| Local                          | Analíticas                                       | Frequência                    | Ponto de amostra                      |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| SBR                            | pH, T <sup>a</sup>                               | Diariamente                   | Recirculação do SBR                   |
| SBR                            | SV30, SST, SSV, Bioindicação                     | 2-3 vezes/semana (alternando) | Recirculação do SBR                   |
| Purga de lamas de cada reactor | SS                                               | Semanalmente                  | Espessador de lamas                   |
| Entrada a SBR                  | pH, CQO* (solúvel ou total), T <sup>a</sup>      | Diariamente                   | Tubo de entrada do afluente aos SBR   |
| Entrada a SBR                  | SS, CBO <sub>5</sub>                             | Semanalmente                  | Tubo de entrada aos SBR               |
| Saída dos reactores            | pH, T <sup>a</sup> , CQO                         | Diariamente                   | Canal Parshall                        |
| Saída dos reactores            | SS, CBO <sub>5</sub> , NTK, Pt, Óleos e gorduras | Semanalmente**                | Cabal Parshall                        |
| Composta saída do CAF          | CQO, NTK, Pt, CBO <sub>5</sub>                   | Semanalmente                  | Amostra composta                      |
| Entrada do CAF                 | Óleos e Gorduras                                 | Quinzenalmente                | Entrada do CAF                        |
| Saída do CAF                   | Óleos e Gorduras                                 | Quinzenalmente                | Entrada ao tanque de neutralização*** |

\* A diferença entre o CQO solúvel e o total são os sólidos em suspensão. Se os sólidos em suspensão são constantes (não há grandes variações de uma semana para outra), é preferível fazer o CQO solúvel.

\*\* A frequência das analíticas de O e G, Nt, Pt são impostas pela legislação; em principio poderiam reduzir-se a duas vezes por mês, ou inclusive uma vez por mês.

\*\*\* Estas analíticas realizam-se para comprovar o rendimento do CAF, por isso, para colher a amostra à saída do CAF e poder comparar a concentração de O e G à entrada e à saída, temos que esperar que transcorra o tempo de retenção hidráulico no CAF. Se o rendimento é constante, esta analítica pode passar a fazer-se mensalmente.

## **Parâmetros operacionais para o controlo do processo biológico**

Estacionada a biomassa microbiana nos SBRs e encontrando-se o afluente dentro das condições aceitáveis, as variáveis do processo biológico devem ficar fixadas segundo os cálculos realizados no projecto do rector biológico.

Os parâmetros de projecto para a fase estacionária de funcionamento dos reactores, encontram-se detalhadas a seguir:

### **pH**

O pH da agua do rector biológico deve encontrar-se entre 6,0 e 8,5 para seu óptimo funcionamento.

### **Composição da água de entrada no SBR**

O caudal de entrada no rector biológico deve conter Azoto e Fósforo em quantidades suficientes para se poder realizar a depuração biológica. No caso de existir um défice de nutrientes deve manter-se a relação DQO:NTK:Pt de 150:5:1, mediante a adição de Ureia e Fosfato Trisódico. Isto significa que é necessário uma dosificação em continuo de nutrientes, para favorecer o crescimento das bactérias floculantes e prevenir o aparecimento das bactérias filamentosas.

### **Volume de efluente aos SBRs**

O projecto do rector biológico contempla um volume de 1200 m<sup>3</sup>/dia se a CQO do efluente for de 5000 mg/L. Actualmente o caudal médio de entrada à estação é de 700 m<sup>3</sup>, com uma CQO de 4500 mg/L.

### **Concentração de sólidos suspensos totais no rector (MTS – Matéria Total em Suspensão)**

A concentração em lamas biológicas deve ser mantida entre os valores de 2500 e 4000 mg/L, por modificação da quantidade de lamas extraídas do sistema.

### **Concentração de sólidos suspensos voláteis no reator (MVS – Matéria Volátil em Suspensão)**

A concentração de sólidos voláteis deve encontrar-se entre os 2000 e 3200 mg/L.

### **Idade das lamas**

A idade da lama exprime o tempo de residência da matéria sólida dentro do sistema. É calculada a partir da relação entre a quantidade total de matéria sólida dentro do sistema (MTS) dividida pela quantidade de lamas eliminadas cada dia dentro do sistema.

Desta forma, uma descarga de lamas em excesso provocará um abaixamento da concentração de sólidos e, conseqüentemente, o aparecimento de espuma. Pelo contrário, descargas reduzidas provocarão o aumento desta concentração e uma conseqüente redução do oxigénio dissolvido. No projecto desta ETAR estabeleceu-se uma idade de lamas de 20 dias. Quando a idade da lama é baixa demais, os flocos ficam muito dispersos e as matérias sólidas são arrastadas no efluente final.

### **Índice volumétrico de lamas (IVL) ou índice de Mohlman (IM)**

É um indicador das características de floculação e sedimentabilidade da lama. Exprime-se como o volume, usualmente em ml, ocupado por grama de MTS, após um período de sedimentação de 30 minutos (ml/g).

Índices de Mohlman situados entre aproximadamente entre 80 e 150 indicam uma boa sedimentabilidade. Quanto menor for o IVL, mais compacta é a lama, o que significa que a floculação está a realizar-se em boas condições e que a lama sedimenta bem.

Assim que este valor ultrapassar 250, aparece o fenómeno de “bulking” ou inchaço das lamas devido ao desenvolvimento de microrganismos filamentosos, incapazes de aglomerar-se. Nessa situação, as lamas deixam de decantar.

$$IVF = \frac{SV30 \times 1000}{MTS}$$



**Razão alimento/microorganismos**

Esta razão controla a taxa de oxidação biológica e a massa de microorganismos, mantendo o crescimento microbiano tanto na sua fase exponencial, de decadência ou endógena.

$$A/M = \frac{Q \times S_0}{V \times X_v}$$

Donde:

Q = Caudal de efluente diário, em m<sup>3</sup>/dia

S<sub>0</sub> = Concentração de CQO, em mg/L, presente no volume de entrada

V = Volume existente no reactor, em m<sup>3</sup>

X<sub>v</sub> = Concentração de matéria volátil em suspensão, mg MVS/L

O projecto foi feito para receber uma carga massica de 0.1 Kg CQO/Kg SSV e as flutuações diárias deste parâmetro não devem ser superiores a 10 %. Um valor de A/M inferior a 0,1 Kg CBO<sub>5</sub>/kg MVS.dia provoca o desencadear do processo de respiração endógena, com o aparecimento de cápsulas de células, muito leves e de difícil sedimentação. Valores superiores a 0,1 Kg CBO<sub>5</sub>/kg MVS.dia levam ao aparecimento de filamentosas e à suspensão (“bulking”) da lama.



Funcionamento dos ciclos dos SBRs

Os SBRs foram projectados para trabalhar em quatro ciclos ao dia, cada um com 12 horas. Estes ciclos podem ter diversas fases que podem ser modificadas, adaptando-se à evolução das características do afluentes à ETAR e permitindo ajustar os ciclos de exploração as condições reais de cada momento.

Uma configuração possível para a distribuição das etapas ao longo de cada ciclo, mostra-se na seguinte tabela.

Tabela 5 – Bases de projecto por ciclo

| Unidade de processo                        | Biológico |
|--------------------------------------------|-----------|
| Número de reactores                        | 2         |
| Número de ciclos por reactor               | 2         |
| Tempo de enchimento (h)                    | 6         |
| Tempo de enchimento estático (h)           | 0,5       |
| Tempo de enchimento anóxico (h)            | 1,5       |
| Tempo de enchimento aeróbio (h)            | 4,0       |
| Tempo de reacção aeróbia (h)               | 4,0       |
| Tempo de decantação                        | 0,5       |
| Tempo de decantação, extracção e purga (h) | 1,5       |

Tabela 6 – Parâmetros operacionais

| Unidade de processo                                                             | Biológico |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Volume total (m³)                                                               | 5000      |
| Volume unitário (m³)                                                            | 2500      |
| Volume de enchimento por reactor e ciclo (m³)                                   | 300       |
| Tempo de retenção celular – STR (dias)                                          | 36        |
| Tempo de retenção modificado – STR (dias)                                       | 24        |
| Sólidos em suspensão – MTS (mg/L)                                               | 6100      |
| Produção lamas/dia (Kg MTS/dia)                                                 | 842       |
| Produção de lamas por reactor e ciclo (Kg MTS/dia)                              | 210,5     |
| Produção específica de lamas ((Kg MTS/Kg DQO eliminada)                         | 0,16      |
| VER (*)                                                                         | 0,12      |
| Tempo de retenção hidráulico (dias)                                             | 4,2       |
| A/M médio ciclo                                                                 | 0,088     |
| Índice Volumétrico de lamas IVL (ml/g)                                          | 120       |
| Quantidade de oxigénio necessário por reactor e ciclo (Kg O <sub>2</sub> /h)    | 195       |
| Produção de lamas/O <sub>2</sub> consumido (kg MTS/Kg O <sub>2</sub> consumido) | 0,21      |
| Quantidade de oxigénio administrada (Kg O <sub>2</sub> /h)                      | 228,6     |
| Caudal de ar (Nm³/h)                                                            | 1867,6    |

(\*) VER = Volume Exchange Ratio: Relação entre volume que entra no SBR

(m³)/volume SBR

Em cada 12 horas realizam-se as seguintes etapas:

**Enchimento**

Realiza-se durante as primeiras 6 horas, podendo funcionar com ou sem arejamento e recirculação.

### **Enchimento anóxico**

È realizado sem agitação e sem arejamento, tem lugar durante a primeira parte do enchimento, 90 minutos.

Nesta fase, os microrganismos encontram muita quantidade de matéria orgânica disponível e como não há arejamento a maior parte dos microrganismos utilizam o  $\text{NO}_3^-$  como fonte de oxigénio. Esta primeira fase anóxica no enchimento é regulada com base na quantidade de nitrato no efluente e controla-se a sua duração mediante o potencial redox e pH. Tem os seguinte objectivos:

- Reduzir os valores de nitratos para permitir o cumprimento da legislação (constitui a fase de desnitrificação do processo biológico)
- Evitar que a desnitrificação ocorra nas outras fases sem arejamento (decantação e extracção), já que nesta fase do ciclo produz-se borbulhas de  $\text{N}_2$ , provocando a flutuação das lamas.
- Controlar as bactérias filamentosas por um mecanismo de selecção metabólica (muitas das bactérias filamentosas que proliferam nos reactores das indústrias alimentares, crescem muito mais lentamente durante este período por não ter a capacidade de utilizar o  $\text{NO}_3^-$  como fonte de oxigénio, seguindo então um metabolismo fermentativo, com a consequente obtenção de menor quantidade de energia).

### **Enchimento anaeróbio**

Uma vez consumido o nitrato existente, as bactérias carecem de oxigénio, pelo que não podem obter energia por via oxidativa até a formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (ciclo de Krebs). Nestas condições, continuam degradando a matéria orgânica até a produção de produtos metabólicos intermédios, tais como os ácidos de baixo peso molecular. A presença de estes compostos é fundamental para o desenvolvimento de certas bactérias que são capazes de acumular fósforo na fase aeróbia posterior.

Como o afluente a esta ETAR apresenta carência em nutrientes, temos que dentro do possível, reduzir esta fase anaeróbia.

A duração desta fase controla-se mediante o potencial redox. Um valor de potencial inferior a  $-200 \text{ mV}$  indica que o nitrato já foi eliminado.

### **Enchimento anaeróbio e reacção aeróbia**

Uma vez finalizado o enchimento anaeróbio, segue-se o enchimento aeróbio, no qual temos arejamento e recirculação. Durante o enchimento aeróbio (4 horas) e a reacção aeróbia (4 horas), ocorre:

- Redução da matéria orgânica até aos limites legislado: Os microrganismos consomem a matéria orgânica em presença de oxigénio até a sua conversão em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Nitrificação: Durante esta fase ocorre a oxidação do azoto amoniacal a nitrato, na presença de bactérias específicas.

### **Decantação**

Transcorrido o tempo necessário para a eliminação da matéria orgânica e nitrificação, entra-se na etapa de decantação. Esta fase está calculada para que ocorra em 30 minutos, mas pode prolongar-se até 2 horas.

### **Extracção**

A extracção ocorre depois da decantação e é realizada através de um decanter articulado, com uns orifícios que se encontram 15 cm abaixo da linha de água, de forma a não arrastar sólidos e espumas que podem acumular-se a superfície do reactor.

### **Purga**

No final do ciclo realiza-se uma purga para extracção de lamas. Quanto mais demorar a decantação e a extracção mais concentradas as lamas estarão, portanto as mesmas lamas/ciclo ocupam um menor volume por ciclo.

Instruções operacionais

Problemas com espumas

Tabela 7 – Problemas com espumas

| Ocorrência                                                         | Causa                                                                                                                                                                                 | Confirmação                                                                                                                                                                   | Acção correctiva                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A – Espuma branca espessa e alguma ondulação na superfície do SBR. | AA – Lama jovem num tanque sobrecarregado (Baixa concentração de MTS). Não ficar alarmado, este problema é normal durante o arranque.                                                 | AAA – Comprovar a carga orgânica e os Kg de MVS no reactor. Calcular A/M para determinar a relação existente entre MVS e CQO; verificar o escape de sólidos na água extraída. | AAAA – Depois de calcular a carga massica e os Kg de MVS necessários, deve-se encontrar a A/M alta e os Kg de MVS baixos. Portanto, reduzir ao mínimo as purgas de lamas. |
|                                                                    |                                                                                                                                                                                       | AAB – Comprovar os níveis de arejamento no tanque.                                                                                                                            | AABA – Manter os níveis de oxigénio entre 1 e 4 mg/L.                                                                                                                     |
|                                                                    | AB – Excessivas lamas purgadas do reactor, causando sobrecargas no sistema (MVS baixo).                                                                                               | ABA – Verificar se houve: diminuição em MVS, redução da idade das lamas, aumento da razão A/M, aumento do OD e aumento da quantidade de lamas extraídas.                      | ABAA – Até que os parâmetros atrás indicados se normalizem, reduzir diariamente a quantidade de lamas extraídas em cerca de 10 % ao dia.                                  |
|                                                                    |                                                                                                                                                                                       | ACA – Colher uma amostra do líquido e determinar as concentrações em: MTS, metais, bactericidas. Medir a temperatura.                                                         | ACAA – Retirar a totalidade das lamas do processo. Introduzir uma semente de lamas de outra estação e arrancar de novo com o processo.                                    |
|                                                                    | AC – Afluente tóxico, presença de metais pesados ou bactericidas. Temperatura do afluente muito baixa ou com variações bruscas de temperatura, que dão lugar a uma diminuição da MTS. | ACAB – Controlar as variações bruscas de temperatura à estação.                                                                                                               |                                                                                                                                                                           |

| Ocorrência                                                                  | Causa                                                                                         | Confirmação                                                                                                                                                                                                                                                                               | Acção correctiva                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| B – Brilhante, espuma castanha escura sobre a superfície do reactor.        | BA – Condições de baixa carga massica no reaktor unida a uma insuficiente purga de lamas.     | BAA – Comprovar e monitorizar as tendências para: Aumento da MVS; Diminuição A/M; aumento do arejamento para manter os mesmo níveis de OD; diminuição da purga de lamas; aumento da temperatura.                                                                                          | BAAA – Aumentar a purga de lamas mas não mais de 10 % por dia, até que o processo alcance os parâmetros normais de funcionamento e uma pequena quantidade de espuma ligeiramente bronzeada é observada à superfície do reactor.                                                                     |
| C – Superfície do reaktor coberta com uma espuma castanha escura e espessa. | CA – Carga massica excessivamente baixa, unida a um programa de purgas de lamas insuficiente. | CAA – Comprovar e monitorizar as tendências para: aumento da MVS, aumento da idade das lamas, diminuição da carga massica, aumento do arejamento para os mesmos níveis de OD, diminuição da purga de lamas, aumento da concentração de nitratos no efluente, diminuição do pH no reaktor. | CAAA – Aumentar a purga de lamas mas não mais de 10 % por dia, até que o processo alcance os parâmetros normais de funcionamento e uma pequena quantidade de espuma ligeiramente bronzeada é observada à superfície do reactor.                                                                     |
| D – Espuma escura que transborda o reaktor.                                 | DA – Organismo filamentosos.                                                                  | DAA – Examinar a matéria em suspensão ao microscópico e confirmar a presença de microorganismos filamentosos.                                                                                                                                                                             | <div>DAAA – Se não forem observados microrganismos filamentosos, as causas mais prováveis são os inadequados teores de oxigénio dissolvido e de CBO<sub>5</sub>.</div> <div>DAAB – Se forem identificadas bactérias, controlar a massa de organismos filamentosos no efluente. Ver item BAAA.</div> |

| Ocorrência                                                                                                                                                          | Causa                                                                                                                              | Confirmação                                               | Acção correctiva |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------|
| E – Espuma ensaboada, com cor castanho escuro – negra, sobre a superfície do reactor. A cor da biomassa é castanha escura quase negra. Detectam-se odores sépticos. | EA – Tanque de arejamento encontra-se em condições anaeróbias.                                                                     | EAA – Comprovar o funcionamento do sistema de arejamento. |                  |
| F – Pequena quantidade de espuma com coloração castanho claro.                                                                                                      | FA – Não é um problema. Normalmente é um sinal de que o processo está funcionando correctamente e está produzindo um bom efluente. |                                                           |                  |

**Problemas com sólidos que saem juntamente com o efluente extraído do reactor**

**Tabela 8** – Problemas com sólidos que saem com o efluente

| Ocorrência                                                                     | Causa                                                                                                           | Confirmação                                                                                                                                                                                                                                      | Acção correctiva                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A – Lamas homogéneas em algumas zonas do reactor durante a fase de decantação. | AA – Mau funcionamento do equipamento da ETAR.                                                                  | AAA – Comprovar o funcionamento do decanter.                                                                                                                                                                                                     | AAAA – Reparar o decanter.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Boas características de sedimentação, com um sobrenadante clarificado.         | AB – Ocorrência de desnitrificação, libertação de bolhas gasosas com arrastamento dos flocos para a superfície. | ABA – Realizar um teste de (SV30). Quando as lamas estiverem no fundo, verificar se existe libertação de bolhas quando se agita ligeiramente as lamas. Se as bolhas libertam-se do sistema, verificar o aumento do teor em nitratos no efluente. | ABAA – Se o processo está nitrificando, aumentar o tempo de funcionamento anaeróbio.<br><br>ABAB – Se o processo não está nitrificando, havendo libertação de bolhas de gás e aumento do teor de nitratos: aumentar diariamente a extracção de lamas em excesso, para reduzir ou eliminar a nitrificação. Se a nitrificação for necessária, reduzi-la ao mínimo possível. |
|                                                                                | AC – Sobrecarga hidráulica ou de sólidos no reactor.                                                            | ACA – Comprovar a carga de sólidos no reactor.<br><br>Comprovar o IVL.                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |



Problemas com lamas volumosas

Tabela 9 – Problemas com lamas volumosas

| Ocorrência                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Causa                                                                             | Confirmação                                                                                                                                                                                                                                   | Ação correctiva                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A – Lamas homogéneas cobrindo quase totalmente a superfície do reactor durante a fase de decantação. A matéria em suspensão decanta muito lentamente e compacta muito pouco, tal pode-se verificar através de um teste de decantabilidade. O sobrenadante apresenta-se razoavelmente clarificado. Um exame microscópico mostra pouco ou nenhum organismo filamentosos. | AA – Uma carga quase orgânica inadequada, causa um crescimento disperso de lamas. | AAA – Comprovar e monitorizar as tendências seguintes: variação da concentração de MVS, Variação da idade das lamas, variação do índice volumétrico de lamas, variação dos níveis de oxigénio; variação da CBO <sub>5</sub> e CQO de entrada. | AAAA – Reduzir diariamente as descargas de lamas em 10 % dia, até que a concentração em MVS se aproxime dos valores normais.                                                                                                                                                                |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | AB – Um nível excessivo de OD da lugar a um crescimento disperso de lamas.        | ABA – Comprovar o aumento dos níveis de oxigénio.                                                                                                                                                                                             | ABAA – Manter os níveis de OD entre 1 e 4 mg/L.                                                                                                                                                                                                                                             |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | AC – Tóxicos presentes no efluente vão causar um crescimento disperso de lamas.   | ACA – Comprovar a velocidade de respiração da matéria em suspensão.                                                                                                                                                                           | ACAA – Recuperar a biomassa dos efeitos dos tóxicos.                                                                                                                                                                                                                                        |
| B – Igual ao anterior excepto que no exame microscópico mostra numerosos organismos filamentosos. É necessário determinar o tipo de organismo filamentosos.                                                                                                                                                                                                            | BA – Carência de nutrientes no afluente a ETAR.                                   | BAA – Comprovar os níveis de nutrientes no afluente de entrada; Comprovar a decantabilidade da matéria em suspensão mediante teste de decantação; Determinar o tipo de organismo filamentosos.                                                | BAAA – Se os níveis de nutrientes são menores que os valores médios, equilibrar o afluente na sua relação de nutrientes (CQO/NTK/P = 150/5/1); Realizar testes para observar a melhor decantação com a adição de nutrientes; Mudar os ciclos para controlar o problema das lamas volumosas. |

| Ocorrência | Causa                                                                                           | Confirmação                                                            | Acção correctiva                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|            | BB – Baixo teor de OD.                                                                          | BBA – Comprovar os níveis de oxigénio ao longo do ciclo de arejamento. | BBAA – Comprovar o funcionamento do sistema de arejamento; Ver se os níveis de oxigénio são menores de 0,5 mg/L durante períodos muitos largos; aumentar o tempo de arejamento.                                                                                                   |
|            | BC – Ampla flutuação de pH (< 6,5) no tanque de homogeneização ou entrada no reactor biológico. | BCA – Comprovar e monitorizar o pH de entrada.                         | BCAA – Se o pH < 6,5 controlar descargas de baixo pH .<br>BCAB – Se a solução anterior não for possível, aumentar o pH, adicionando um agente alcalino (leitos de calcário, leite de cal, NaOH, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{NH}_4\text{OH}$ ), no tanque de homogeneização. |
|            | BD – Insuficiente biodegradabilidade da evolução da CQO causando lamas volumosas.               | BDA – Comprovar a evolução da CQO ao longo do ciclo.                   | BDAA – Variar os ciclos fazendo vários enchimentos ao dia.                                                                                                                                                                                                                        |

**Problemas com lamas ascendentes****Tabela 10** – Problemas com lamas ascendentes

| Ocorrência                                                                                                                                                                                                                                                                        | Causa                                                          | Confirmação                                                                | Acção correctiva                                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A – Lamas ascendentes sob a forma de bolas de distintos tamanhos. Bolhas de ar permanecem à superfície do reactor na fase de decantação. Teste de sedimentação revela má sedimentação. Uma parte da matéria em suspensão sobe à superfície após algumas horas do início do teste. | AA – Desnitrificação durante a fase de decantação – extracção. | AAA – Verificar os níveis de nitratos no efluente.                         | AAAA – Aumentar os tempos anaeróbios no ciclo do SBR.                                                                                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                | AAB – Verificar o aumento da idade das lamas e o aumento da carga massica. | AABA – Aumentar gradualmente a purga de lamas para manter a idade de lamas e carga massica dentro das condições de projecto. Diminuir a purga de lamas, para assegurar que a nitrificação é completa e a CQO é baixa. |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                | AAC – Verificar os níveis de OD na matéria em suspensão.                   | AACA – Verificar o funcionamento dos compressores de arejamento; aumentar a fase aeróbia no ciclo de depuração.                                                                                                       |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                | AAD – Verificar a concentração de lamas no reactor.                        | AADA – Diminuir a purga de lamas.                                                                                                                                                                                     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                | ABA – Verificar se os níveis de oxigénio se encontram entre 1 e 4 mg/L.    | ABAA – Verificar o funcionamento do sistema de arejamento; aumentar o tempo de arejamento.                                                                                                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                | ACA – Verificar a concentração de lamas no reactor.                        | ACAA – Diminuir a purga de lamas.                                                                                                                                                                                     |

**Problemas com efluente turvo****Tabela 11 – Problemas com efluente turvo**

| <b>Ocorrência</b>                                                                                                                                         | <b>Causa</b>                                                                                  | <b>Confirmação</b>                                                                                                                                                                       | <b>Acção correctiva</b>                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A – O efluente a saída do reactor apresenta-se turvo e contém sólidos em suspensão. Teste de sedimentação revela má sedimentação e um sobrenadante turvo. | AA – Baixo teor de MTS devido ao arranque da instalação ou a uma descarga excessiva de lamas. | AAA – Verificar a carga orgânica e os Kg de MVS no reactor. Calcular A/M para determinar a relação existente entre MVS e CQO. Comprovar o escape de sólidos durante a fase de extracção. | AAAA – Depois de calcular a carga massica e os Kg de MVS necessários, deve-se encontrar a A/M alta e os Kg de MVS baixos. Portanto, reduzir ao mínimo as purgas de lamas.                                    |
|                                                                                                                                                           |                                                                                               | AAB – Comprovar os níveis de arejamento no tanque                                                                                                                                        | AABA – Manter os níveis de oxigénio entre 1 e 4 mg/L.                                                                                                                                                        |
|                                                                                                                                                           | AB – Aumento da carga orgânica à entrada.                                                     | ABA – Realizar testes microscópicos a amostras de matéria em suspensão, para verificar a presença e o estado dos protozoários.                                                           | ABAA – Se há poucos protozoários, é possível que tenha ocorrido um choque por carga orgânica. Há que mudar a estratégia do ciclo. Se há um grande número de flagelados, o sistema pode estar sobrecarregado. |
|                                                                                                                                                           |                                                                                               | ABB – Verificar a carga massica.                                                                                                                                                         | ABBA – Se a carga orgânica é maior do que o normal, reduzir a purga de lamas, mas não mais de 10 % ao dia, até o sistema estabilizar.                                                                        |
|                                                                                                                                                           |                                                                                               | ABC – Comprovar o oxigénio dissolvido no tanque de arejamento.                                                                                                                           | ABCA – Ajustar o sistema de arejamento para que o OD esteja compreendido entre 1 e 4 mg/L.                                                                                                                   |

| Ocorrência | Causa                                      | Confirmação                                                                                               | Ação correctiva                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|            | AC – Shock provocado por produtos tóxicos. | ACA – Examinar a matéria em suspensão ao microscópico e comprovar a presença e o estado dos protozoários. | ACAA – Se há protozoários presentes na matéria em suspensão, mas estes encontram-se inactivos, existe a possibilidade de uma presença recente de produtos tóxicos no sistema. Reduzir a purga de lamas tentando manter as condições normais de operação. Se há poucos ou nenhuns protozoários presentes e o OD não se encontra no valor apropriado, há uma carga de tóxicos presente no processo, assim sendo, continuar com a purga ou aumenta-la nos dias seguintes. Se os tóxicos já tiverem passado através do sistema, inocular novas lamas e parar com a purga até que se volte a recuperar o sistema. |
|            |                                            | ACB – Verificar a velocidade de respiração da matéria em suspensão.                                       | ACBA – Se é menor que 5 mg/g.h, existe choque tóxico. Há que arrancar o processo biológico.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

| Ocorrência                                                      | Causa | Confirmação                                                                                                                                                  | Acção correctiva                                                                                                                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                 |       | ACC – Verificar a composição do afluente de entrada no reactor e da matéria em suspensão, para procurar a presença de produtos tóxicos.                      | ACCA – Se há metais presentes na matéria em suspensão, considerar aumentar a purga de lamas durante uma semana até elimina-los do sistema. Tentar procurar a origem dos tóxicos ao nível da fabrica. |
| AD – Sobre arejamento no reactor causa a destruição dos flocos. |       | ADA – Efectuar análise microscópica a amostras de matéria em suspensão. Verificar o floco disperso ou fragmentado e a presença e condições dos protozoários. | ADAA – Se os protozoários estão activos e em bom estado e o floco está disperso, manter o OD na gama de 1 a 4 mg/L.                                                                                  |
| AE – Baixa concentração de OD no reactor biológico.             |       | AEA – Verificar a matéria em suspensão ao microscópio e para aferir da presença e condições dos protozoários. Comprovar a carga massica e o OD.              | AEAA – Se não há protozoários, ou há muito poucos, a carga orgânica é muito baixa e o OD é baixo. Comprovar o funcionamento dos compressores de arejamento e mudar os ciclos.                        |

**Problemas com cinzas e floco disperso****Tabela 12** – Problemas com cinzas e floco disperso

| Ocorrência                                                                                                                          | Causa                                                                 | Confirmação                                                                                                                                                                                                             | Ação correctiva                                                                                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A – Flocos finos e disperso (tamanho de cabeça de alfinete), aglomerados em algumas zonas e transbordando sobre a água clarificada. | AA – Baixa carga massica devido ao envelhecimento das lamas nos SBRs. | AAA – Verificar a tendência para: o aumento dos MVS, aumento do tempo de residência celular, diminuição da carga massica, diminuição do volume da purga de lamas, diminuição da razão CQO/CBO <sub>5</sub> no efluente. | AAAA – Aumentar a purga de lamas, mas não mais de 10 % ao dia, para voltar ao óptimo da carga massica. Se quisermos nitrificar devemos evitar purgas. |
|                                                                                                                                     |                                                                       | AAB – Comprovar o sistema de arejamento e de agitação do reactor biológico.                                                                                                                                             | AABA – Comprovar o estado dos compressores de arejamento.                                                                                             |
| B – Pequenas partículas parecidas com cinza à superfície da água clarificada e no ensaio de SV30.                                   | BA – Início da desnitrificação.                                       | BAA – Agitar o floco presente no ensaio de decantação.                                                                                                                                                                  | BAAA – Verificar os níveis de nitratos no efluente. Se o floco liberta borbulhas e decanta, aumentar os tempos anaeróbios no ciclo do SBR.            |
|                                                                                                                                     |                                                                       |                                                                                                                                                                                                                         | BAAB – Se não decanta ver causas BB e BC, desta tabela.                                                                                               |
|                                                                                                                                     | BB – Quantidade excessiva de gorduras na vala de oxidação.            | BBA – Analisar a presença de gorduras na matéria em suspensão.                                                                                                                                                          | BBAA – Se a quantidade de gorduras na matéria em suspensão excede 15 % da concentração de MTS, purga-los do reactor.                                  |

| Ocorrência                                      | Causa                                                                                                                                                                                                                                        | Confirmação                                                                                                                                                                                                                                 | Acção correctiva                                                                 |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
|                                                 |                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                             | BBAB – Se o teor de gorduras for significativo, desengordurar à entrada da ETAR. |
| BC – Carga massica extremamente baixa (< 0,05). | BCA – Comprovar e monitorizar as tendências para o aumento de MVS, aumento da idade de lamas, diminuição da carga máxima, aumento do arejamento para a mesma concentração de OD, diminuição da purga de lamas, diminuição da carga orgânica. | BCAA – Se a presença de cinzas é significativa no efluente de saída do reactor, aumentar a purga de lamas, mas não mais de 10 % ao dia, de modo a aumentar a carga massica e diminuir a idade das lamas aos parâmetros de controlo óptimos. |                                                                                  |
|                                                 | BCB – Verificar a decantabilidade da matéria em suspensão.                                                                                                                                                                                   | BCBA – Se as lamas decantam muito rapidamente deixando partículas em suspensão e se piora a qualidade do efluente, aumentar a purga de lamas como está descrito no ponto BCA.                                                               |                                                                                  |
|                                                 | BCC – Verificar a existência de espumas finas sobre o clarificado.                                                                                                                                                                           | BCCA – Igual ao ponto anterior.                                                                                                                                                                                                             |                                                                                  |



| Ocorrência                                                                                                                                                                                                     | Causa                                                                                                 | Confirmação                                                                                                                                                                                          | Acção correctiva                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C – Pedacos de lamas de cerca de 2 cm ou mais, durante a fase de decantação. Teste de sedimentação revela razoável sedimentação: lamas densas no fundo e partículas finas de flocos suspensos no sobrenadante. | CA – Sobrecarga no reactor biológico (carga massica alta) da lugar a lamas jovens de baixa densidade. | CAA – Verificar e monitorizar as tendências para: aumento de MVS; diminuição da idade de lamas; aumento da carga massica; diminuição do arejamento para a mesma concentração de oxigénio dissolvido. | CAAA – Diminuir a purga de lamas, mas não mais de 10 % ao dia, para que o processo se aproxime das condições óptimas de operação. |
|                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                       | CAB – Verificar o programa de purga de lamas.                                                                                                                                                        | CABA – Evitar a purga de lamas com o aumento da CQO.                                                                              |
|                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                       | CAC – Ver se a carga orgânica dos distintos afluentes contribuem para a sobrecarga do sistema.                                                                                                       | CACA – Recalcular a carga massica em função da nova entrada.                                                                      |

## Procedimentos experimentais

### Sólidos

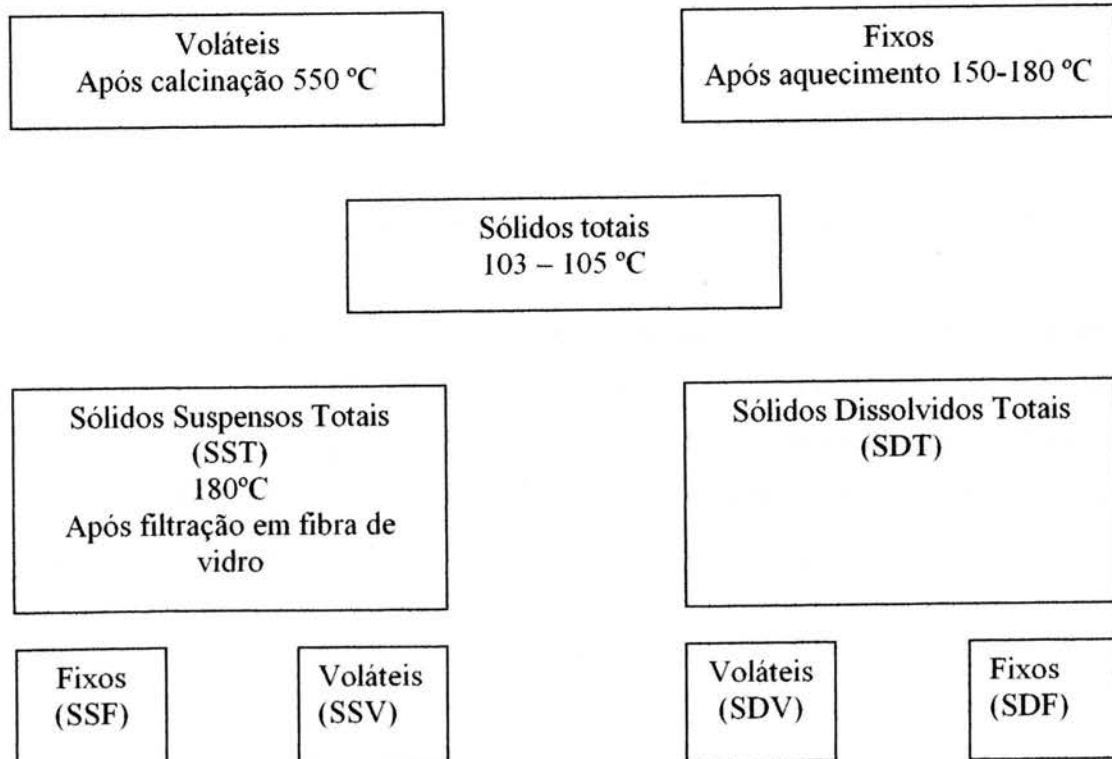
(Método gravimétrico)

#### 1. DEFINIÇÕES

Entende-se por sólidos totais o resíduo resultante da evaporação e secagem de uma amostra em estufa, a uma temperatura definida. Estes sólidos não são mais que o conjunto de todos os sólidos dissolvidos e suspensos.

Entende-se por sólidos suspensos totais todos aqueles que ficam retidos num filtro de 2,0  $\mu\text{m}$  (dimensões de um poro nominal) em determinadas condições.

Os sólidos suspensos fixos correspondem ao resíduo que se obtém quando se aquecem os sólidos suspensos à calcinação. A massa perdida corresponde aos sólidos suspensos voláteis.



## 2. OBJECTIVO

Este protocolo especifica um método para a determinação de sólidos totais e sólidos suspensos totais (fixos e voláteis) em águas residuais.

## 3. LIMITAÇÕES E INTERFERÊNCIAS

- Podem ser introduzidos alguns erros na análise quando da amostragem, sub-amostragem e durante a pipetagem das amostras, sendo por isso necessário tomar alguns cuidados especiais:

i) Homogeneizar muito bem a amostra durante as transferências, tendo especial cuidado para manter a sua integridade em sub-amostragens;

ii) A homogeneização de pequenas amostras deverá ser feita por um agitador magnético;

iii) Contabilizar as porções de amostra que tenham aderido ao recipiente;

iv) Evitar o uso de agitadores magnéticos quando façam parte da amostra partículas magnéticas.

v) Se estiverem presentes na amostra sólidos suspensos deve usar-se pipetas largas.

- Muitas amostras secam originando uma crosta que aprisiona a água, impedindo que esta evapore.
- Deve-se ter especial cuidado com o tempo e temperatura à qual o resíduo é aquecido uma vez que as variações de massa se devem a fenómenos que estão directamente relacionados com este parâmetro, tais como: a volatilização de matéria orgânica, a volatilização de água ocluída, água de cristalização, a libertação de gases devido à decomposição química induzida pelo calor e a ganhos de massa por oxidação.

### A 103-105 °C

Os resíduos retêm água de cristalização e água ocluída mecanicamente. Ocorrem perdas de CO<sub>2</sub> resultantes da conversão de bicarbonatos em carbonatos. As perdas de matéria orgânica por decomposição são mínimas.

**A 180±2 °C**

Praticamente toda a água mecanicamente ocluída na amostra foi removida.

Permanece na amostra alguma água de cristalização, especialmente se existirem sulfatos. Perde-se alguma matéria orgânica por volatilização, mas esta não é totalmente destruída.

Há libertação de CO<sub>2</sub> resultante da conversão de bicarbonatos a carbonatos e da decomposição parcial dos carbonatos a óxidos ou sais básicos. Há perdas de alguns sais de cloretos e nitratos.

Os resultados obtidos a partir de resíduos com elevado teor de óleos e gorduras são questionáveis devido à dificuldade em secar a amostra até um peso constante em tempo razoável.

**4. SELECÇÃO DO MÉTODO**

Os métodos em questão destinam-se à determinação de sólidos em águas potáveis, salinas, superficiais e águas residuais domésticas e industriais que contenham sólidos até 20000 mg/L.

**5. COLHEITA E CONSERVAÇÃO DA AMOSTRA**

As amostras poderão ser colhidas em frascos de vidro ou plástico, desde que os sólidos em suspensão não adiram às paredes do recipiente.

As análises deverão ser efectuadas logo que possível, não existindo forma de conservação e/ou preservação.

No período que vai da colheita até à análise a amostra deverá ser refrigerada a 4 °C, não devendo este período exceder as 24 horas. A amostra deverá encontrar-se à temperatura ambiente quando estiver a ser analisada.

## **Sólidos Suspensos Totais**

### **Secagem a 103 – 105 °C**

#### **1. PRINCÍPIO DO MÉTODO**

Uma amostra bem homogeneizada é filtrada através de um filtro de fibra de vidro standard, previamente pesado. O resíduo retido no filtro é seco até um peso constante, a 103 – 105 °C. O aumento da massa do filtro representa os sólidos suspensos totais.

#### **2. LIMITAÇÕES E INTERFERÊNCIAS**

As interferências são as mesmas já referidas anteriormente. As águas altamente mineralizadas, com concentrações elevadas de cálcio, cloreto, magnésio e/ou sulfato, podem ser higroscópicas e requerer secagem prolongada, dessecação própria e pesagem rápida. Já que o excesso de resíduo, no filtro, pode provocar o aprisionamento de água, deve-se limitar o volume da amostra de forma a obter-se não mais de 200 mg de resíduo.

A lavagem dos filtros torna-se indispensável quando a amostra contém sólidos dissolvidos.

Prolongados tempos de filtração resultantes da colmatação dos filtros originam incrementos nos resultados devido ao aprisionamento de matéria coloidal.

Deve remover-se partículas de grandes dimensões que se encontrem a flutuar na amostra ou aglomerados de material não homogêneo, desde que seja determinado que a sua contabilização não contribui para que a amostra seja representativa.

#### **3. EQUIPAMENTO E MATERIAL**

- Cadinhos de porcelana;
- Conjunto de filtração por vácuo (funil de filtração, rampa de filtração ou quitazato);
- Bomba de peristáltica;
- Pinça de pontas finas;
- Discos filtrantes de fibra de vidro com dimensão nominal dos poros 2,0 µm
- Mufla a operar a 550 °C; .Exsicador;

- Estufa a operar a 103 – 105 °C;
- Balança analítica sensível a 0,1 mg;
- Placa de agitação magnética com barra de agitação magnética revestida a TFE;
- Pipetas;
- Tenazes.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. PREPARAÇÃO DOS FILTROS

Para amostras não homogêneas, tais como águas residuais brutas, deve usar-se filtros largos para permitir a análise de uma amostra representativa.

- Inserir os discos de fibra de vidro no dispositivo de filtração, com a superfície rugosa para cima;
- Aplicar o vácuo e lavar os discos com 3 porções sucessivas de 20 ml de água destilada;
- Manter a sucção até que todos os vestígios de água sejam removidos; Transferir os filtros para os cadinhos;
- Para determinar simplesmente os sólidos suspensos totais, o conjunto cadinhos/filtros deve ser seco em estufa a 103 – 105 °C durante 1 h;
- Se posteriormente se pretende determinar os sólidos suspensos voláteis, o conjunto deve ser seco numa mufla a 550 °C durante 15 min;
- Deixar arrefecer os filtros num exsiccador, onde deverão permanecer até a sua utilização;
- Pesar os cadinhos imediatamente antes de os usar (A).

**Notas:** Todas as transferências de filtros do suporte para o funil de filtração e do funil de filtração novamente para o suporte, deverão ser efectuadas com a ajuda de uma pinça de pontas finas;

Utilizar a tenaz para colocar e retirar os cadinhos na mufla.

## 4.2. ANÁLISE DA AMOSTRA

- Colocar o filtro no dispositivo de filtração e iniciar a sucção;
- Humedecer o filtro com um pouco de água destilada, para o acomodar; .Promover a agitação da amostra com uma barra de agitação magnética, na placa de agitação;
- Enquanto a amostra é homogeneizada, pipetar para o filtro, um volume de amostra medido;
- Lavar o filtro com três porções sucessivas de 10 ml de água destilada, esperando a completa drenagem da água entre cada lavagem;
- Depois da filtração completa, continuar a sucção durante cerca de 3 min;

**Nota:** Amostras com elevadas quantidades de sólidos solúveis necessitam de lavagens adicionais.

- Cuidadosamente, transferir o filtro para o recipiente de suporte;
- Secar a amostra, no mínimo, durante 1 hora, na estufa a 103 – 105 °C;
- Arrefecer a amostra no exsicador até que se atinja a temperatura ambiente e pesar;
- Repetir este ciclo de procedimentos (secar, arrefecer e pesar) até que o peso seja constante, ou até que a diferença entre pesagens seja inferior a 4 % ou 0,5 mg.

**Nota:** Durante estes procedimentos deve-se prestar atenção a alterações do peso resultantes da exposição ao ar ou devido à degradação da amostra.

**Nota:** Os duplicados deverão concordar em 5 % com a sua média.

## 5. RESULTADOS

|                                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST) mg/l} = (A - B) \times 1000 \text{ Volume da amostra (ml)}$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|

## 6. PRECISÃO

O desvio padrão foi de 5,2 mg/L (coeficiente de variação 33 %) a 15 mg/L, 24 mg/L (10 %) a 242 mg/L e 13 mg/L (0,76 %) a 1707 mg/L em estudos, por dois analistas, tendo cada um realizado 10 determinações.

Um laboratório duplicou análises de 50 amostras de águas e águas residuais, obtendo um desvio padrão das diferenças de 2,8 mg/L.



## **SÓLIDOS SUSPENSOS FIXOS E VOLÁTEIS**

Calcinação a 550 °C

### **1. PRINCÍPIO DO MÉTODO**

O resíduo obtido a partir do método referido anteriormente é aquecido a 550 °C até que a massa permaneça constante. Os sólidos resultantes denominam-se sólidos suspensos fixos. A perda em sólidos representa os sólidos suspensos voláteis.

A determinação dos sólidos voláteis e fixos é útil no controlo de processos de tratamento de águas residuais uma vez que fornece uma indicação grosseira da quantidade de matéria orgânica presente na fracção sólida das águas residuais domésticas, lamas activadas e águas residuais industriais.

### **2. LIMITAÇÕES E INTERFERÊNCIAS**

Podem ocorrer erros por defeito na determinação dos sólidos voláteis devido à perda de matéria volátil durante a secagem (na determinação dos sólidos suspensos totais).

A determinação de baixas concentrações de sólidos voláteis, na presença de elevadas concentrações de sólidos fixos poderá estar sujeita a erros consideráveis. Nestes casos, a medição de componentes voláteis poderá ser feita através de outros testes como é o caso da determinação do carbono orgânico total.

### **3. EQUIPAMENTO E MATERIAL**

- Cadinhos de porcelana;
- Conjunto de filtração por vácuo (funil de filtração, rampa de filtração ou quitazato);
- Bomba de peristáltica;
- Pinça de pontas finas;
- Discos filtrantes de fibra de vidro com dimensão nominal dos poros 2,0 µm;

- Mufla a operar a 550 °C;
- exsicador provido de um exsicante; .Estufa a operar a 103 – 105 °C;
- Balança analítica sensível a 0,1 mg;
- Placa de agitação magnética com barra de agitação magnética revestida de TFE;
- Pipetas;
- Tenazes.

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Colocar na mufla a 550 °C, o resíduo produzido no método descrito anteriormente (determinação de sólidos suspensos totais);

**Nota:** Um resíduo de 200 g necessita de permanecer na mufla 15 a 20 min. .No caso de se colocar na mufla mais do que uma amostra ou resíduos pesados o tempo de ignição poderá ser superior.

- Arrefecer parcialmente a amostra, ao ar;
- Colocar a amostra no exsicador, para que esta atinja a temperatura ambiente numa atmosfera seca;
- Pesar os cadinhos ou os filtros logo que se tenha atingido a temperatura ambiente;
- Repetir este ciclo de procedimentos (calcinar, arrefecer e pesar) até que o peso seja constante, ou até que a diferença entre pesagens seja inferior a 4 % ou 0,5 mg.

**Nota:** Durante estes procedimentos deve-se prestar atenção a alterações do peso resultantes da exposição ao ar ou devido à degradação da amostra.

**Nota:** Os duplicados deverão concordar em 5 % com a sua média.

## 6. RESULTADOS

$$\text{SÓLIDOS VOLÁTEIS mg/l} = (A - B) \times 1000 / \text{Volume da amostra (ml)}$$

$$\text{SÓLIDOS FIXOS mg/l} = (B - C) \times 1000 / \text{Volume da amostra (ml)}$$

## 7. PRECISÃO

O desvio padrão foi de 11 mg/L a 170 mg/L de sólidos voláteis totais em estudo por três laboratórios em 4 amostras e 10 replicados.

Não foi obtido desvio em amostras frescas.

## **SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS**

### **Teste volumétrico**

#### **1. PRINCÍPIO DO MÉTODO**

Os sólidos sedimentáveis, em águas de superfície e salinas, bem como em águas residuais industriais e domésticas, podem ser contabilizados e expressos em ml/L, utilizando um recipiente graduado.

#### **2. EQUIPAMENTO E MATERIAL**

- Cone Imhoff

#### **3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

- No cone Imhoff, perfazer 1 L de amostra;
- Ao fim de 45 min., muito lentamente, libertar os sólidos que tenham aderido às paredes internas do cone utilizando uma vareta;
- Deixar sedimentar durante mais 15 min. e fazer a leitura dos sólidos sedimentáveis em ml/L (leitura directa);
- Se decorridos 30 min., o valor lido for superior a 200 ml/L fazer diluições (ver tabela), até obter esse valor. Uma tolerância de 40 ml/L é aceitável.

**Tabela 13** – Gama de diluição

| <b>Diluição</b> |           |           |           |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| 20 % lama       | 15 % lama | 10 % lama | 5 % lama  |
| 80 % água       | 85 % água | 90 % água | 95 % água |

**Nota:** Se aparecerem bolsas de líquido entre as partículas sedimentáveis, deverá ser estimado o seu volume e subtraído do volume de sólidos sedimentáveis.

**Nota:** Quando ocorre a separação de partículas sedimentáveis e partículas flutuantes não se deve contabilizar as partículas flutuantes como partículas sedimentáveis.

**Nota:** O valor tido como limite mínimo para a determinação de sólidos sedimentáveis é de 0,1 ml/L a 1,0 ml/L, conforme a composição da amostra.

## **pH**

### **Electrometria**

#### **1. DEFINIÇÕES**

O pH é o sistema usado universalmente para indicar a acidez ou a alcalinidade de uma solução.

O seu conhecimento é importante quer no aspecto de abastecimento de água, quer nos processos de amaciamento, controlo de corrosão, desinfecção, coagulação e tratamento de águas residuais por meio de processos biológicos.

O pH das águas naturais depende basicamente do equilíbrio dióxido de carbono/bicarbonato/carbonato. O seu valor oscila entre 4,5 e 8,5, podendo ser afectado pela presença de substâncias húmidas, hidrólise de alguns sais, actividade biológica das plantas, etc.

#### **2. OBJECTIVO**

O presente protocolo destina-se a fixar o processo de determinação do valor de pH de uma água pelo método electroquímico.

#### **3. PRINCÍPIO DO MÉTODO**

Determina-se a actividade do ião  $H^+$  por potencíometria, utilizando um eléctrodo específico a este ião (um eléctrodo de vidro cuja parte activa é uma membrana de vidro especial) e um eléctrodo de referência.

#### **4. LIMITAÇÕES E INTERFERÊNCIAS**

O método é relativamente isento de interferências tais como a cor, turvação, matéria coloidal, oxidantes, redutores e salinidade (com excepção de elevadas concentrações de sódio acima de  $pH = 10$ ).

A correcção para concentrações elevadas de sódio pode ser feita utilizando um eléctrodo de vidro especialmente construído para esse meio ou fazendo uma correcção aproximada do erro cometido usando uma tabela fornecida pelo construtor do eléctrodo.

Os óleos e as gorduras podem depositar-se sobre o eléctrodo de vidro provocando uma resposta lenta. Devem por isso, ser eliminados da amostra por filtração prévia.

A temperatura afecta o potencial dos eléctrodos e a ionização da amostra. Grande parte dos medidores de pH dispõe de um sistema – manual ou automático – de compensação de temperatura.

## 5. COLHEITA E CONSERVAÇÃO DA AMOSTRA

A amostra deve ser colhida em frascos de polietileno e imediatamente fechados. Deve proceder-se á determinação do pH com a maior brevidade possível.

**Nota:** É aconselhável que a determinação do pH seja feita no local da colheita utilizando um aparelho portátil de modo a não haver modificações dos equilíbrios químicos pelo transporte ou permanência nos frascos.

## 6. EQUIPAMENTO E MATERIAL

- Medidor de pH;
- Eléctrodo de vidro;
- Eléctrodo de referência; .Agitador magnético;
- Copos de vidro ou de polietileno.

**Notas:** Podem ser utilizados aparelhos de ligação á corrente ou com bateria, sendo estes aconselhados para trabalhos de campo. Para trabalho de rotina é suficiente referir o valor de pH até 0,1 unidades pelo que pode ser utilizado um medidor de pH com uma exactidão de  $\pm 0,05$ . É possível o uso de um eléctrodo combinado que incorpora numa única sonda os dois eléctrodos referidos.

## 7. REAGENTES

**Soluções tampão padrão:** as soluções tampão podem ser preparadas a partir de soluções mais concentradas, pó ou comprimidos, seguindo as indicações da embalagem e utilizando-se água destilada recentemente fervida e arrefecida (a água destilada deve ter uma condutividade inferior a 2  $\mu$ mhos/cm a 25 °C e valor de pH entre 5,6 e 6,0). Estas soluções devem ser guardadas em frascos de polietileno.

## 7. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 7.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

A amostra de água não deve ser filtrada pois esta operação pode alterar o valor de pH.

Se contiver materiais em suspensão, a água deve ser previamente decantada fora do contacto com o ar.

Antes da determinação do pH a amostra deve atingir a temperatura do laboratório ( $\pm 2$  °C).

### 7.2 CALIBRAÇÃO DO ELÉCTRODO

- Verificar o funcionamento do aparelho de acordo com as instruções do fabricante, atendendo ao sistema de compensação de temperatura;
- Calibrar o aparelho e os eléctrodos com uma solução tampão de valor aproximado ao da amostra. Ter em atenção que a solução tampão e a amostra devem estar à mesma temperatura;
- Para verificar a resposta do eléctrodo utilizar duas soluções tampão, cujo valor de pH englobam o valor previsto para a amostra;
- Colocar uma das soluções tampão num copo, mergulhar os eléctrodos fazendo uma agitação moderada;
- Aguardar que a leitura no aparelho estabilize e ajustar para o valor exacto do tampão de acordo com as instruções do aparelho;



- Lavar os eléctrodos com água destilada e seca-los com papel macio. Repetir com outra solução tampão. A leitura não deve apresentar um desvio superior a 0,1 unidades de pH, em relação ao valor esperado;

### 7.3 ANÁLISE DA AMOSTRA

- Para a determinação do pH mergulhar os eléctrodos, previamente lavados e secos, na amostra. Agitando apenas moderadamente, aguardar que estabilize a leitura indicada no aparelho e anotar o valor. Pode ser feito um ensaio em duplicado.

**Nota:** Os eléctrodos devem estar mergulhados em água destilada quando não estão a ser utilizados. Se não preparados pela primeira vez ou guardados em seco, convém mergulhá-los durante 8 horas em ácido clorídrico 0,1 N ou seguir as instruções fornecidas pelo fabricante.

## 8. RESULTADOS

O aparelho indica directamente o valor do pH que deve ser apresentado com uma aproximação de 0,1 unidades de pH.

Deve ser indicada a temperatura a que se fez a determinação.

## **TEMPERATURA**

### **1. OBJECTIVO**

O presente protocolo destina-se á determinação da temperatura da água no próprio local da colheita.

### **2. COLHEITA E CONSERVAÇÃO DA AMOSTRA**

No caso de não ser possível, efectuar a medição da temperatura directamente no meio líquido utiliza-se uma garrafa de amostragem ou outro recipiente de capacidade não inferior a 1 litro, para a colheita da amostra.

### **3. EQUIPAMENTO E MATERIAL**

- Dispositivo adequado para a colheita da água;
- Termómetro de mercúrio, graduado em 0,1 °C ou 0,5 °C.

### **4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

A determinação da temperatura deve ser efectuada mergulhando directamente o termómetro no meio líquido ou, em alternativa, na garrafa de amostragem ou no recipiente de recolha da amostra e aguardando o tempo necessário à estabilização, de modo a obter-se uma leitura constante.

Previamente deve ser medida a temperatura do ar, usando o mesmo termómetro, fora de qualquer fonte de calor ou de radiações solares directas e a uma distância do solo de, pelo menos, 1 m.

### **5. RESULTADOS**

O valor da temperatura deve ser expresso em graus Celcius, com uma aproximação de 0,1 °C.

Se for suficiente uma menor precisão, o valor da temperatura registado é arredondado a 0,5 °C.

ANÁLISE MICROSCÓPICA

1. DEFINIÇÕES

O exame microscópico das lamas activadas é útil porque permite determinar a natureza dos flocos e abundância e tipos de determinados organismos filamentosos. Pode ainda, ser utilizada para estimar determinados parâmetros operacionais (ver tabela 14).

Tabela 14 – Tipos de organismos microbiológicos

| Condição                            | Grupo Predominante                                                      |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| A/M elevado, idade das lamas baixa  | Flagelado, ciliados livres                                              |
| A/M e idade das lamas médias        | Grande diversidade de organismos, dominando ciliados livres e agregados |
| A/M baixos, idade das lamas elevada | Ciliados agregados, invertebrados e invertebrados superiores            |

2. COLHEITA E CONSERVAÇÃO DA AMOSTRA

Colher preferencialmente as amostras em locais com boa mistura e agitação, de preferência junto ao sistema de arejamento ou entre a vala de oxidação e o decantador secundário.

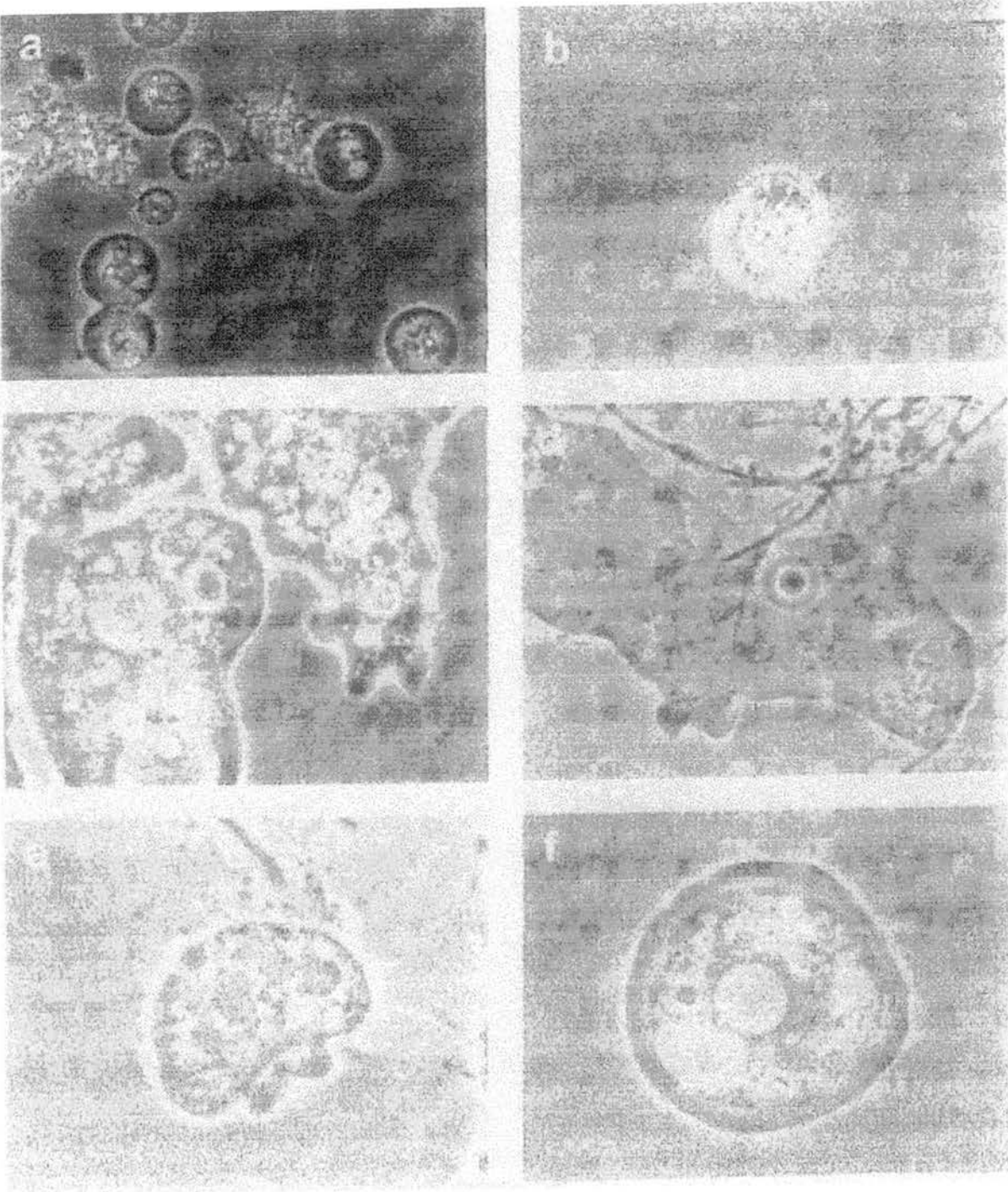
A amostra deve ser colhida em frascos plástico e analisada o mais brevemente possível. Se não for possível, refrigerar a 4 °C por um período não superior a 24 horas. A amostra não deverá ser preservada ou congelada, pois as características dos flocos podem alterar.

3. EQUIPAMENTO E MATERIAL

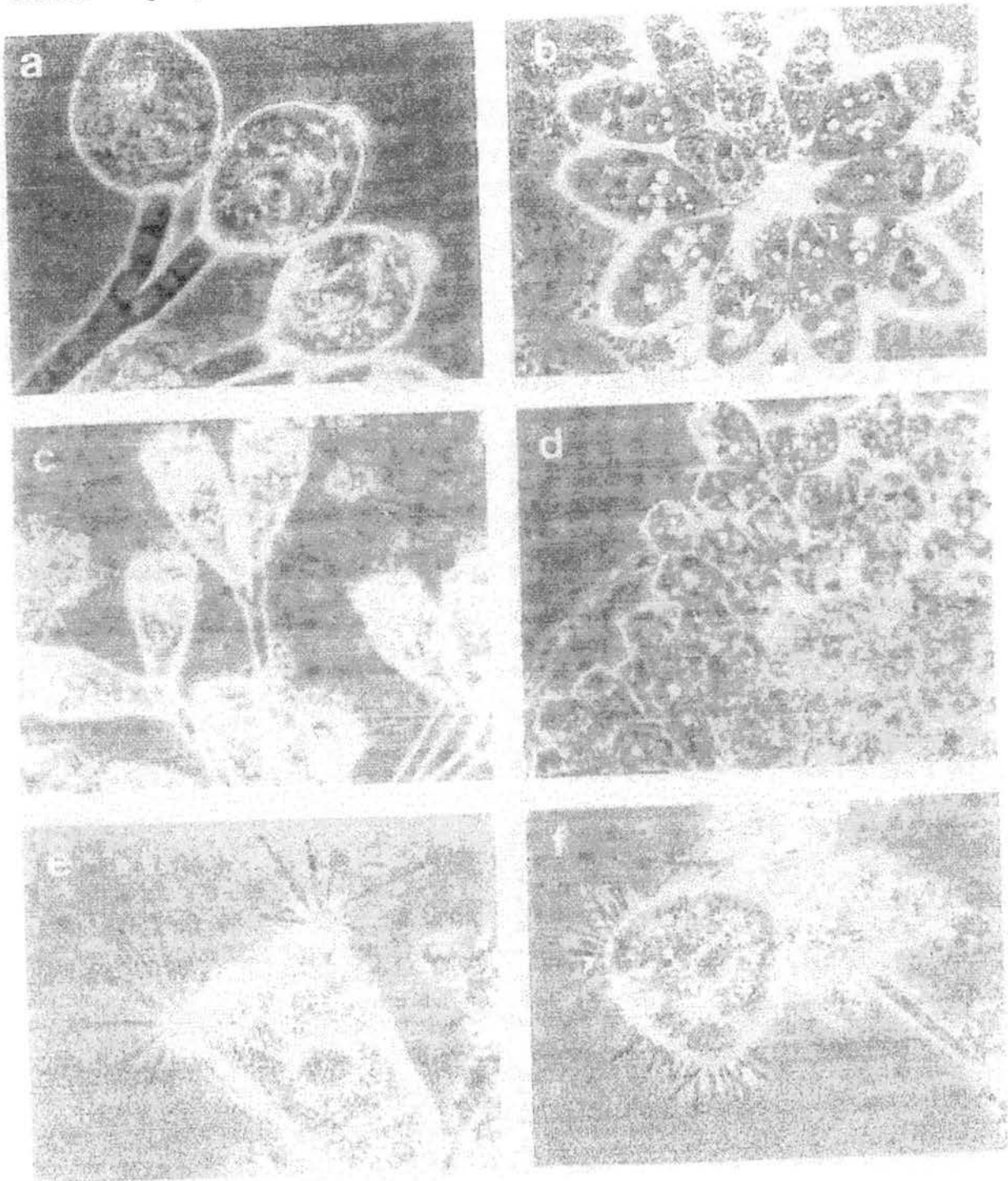
- Microscópio com contraste de fases, objectivas de 100x e 900 - 1000x.

#### 4. PROCEDIMENTO

- Colocar uma gota (aproximadamente 0,05 ml) de amostra bem homogeneizada, com auxílio de uma pipeta de Pasteur, numa lâmina de 25 mm x 75 mm;
- Colocar uma lamela e limpar o excesso;
- Colocar ao microscópio com contraste, a objectiva de 100x;
- Verificar o tamanho e a forma do floco;
- Pesquisar a presença e tipo de protozoários (ver figuras de 3 a 6);
- Pesquisar a presença de partículas orgânicas e inorgânicas (ver figura 7); .Pesquisar a presença de colónias de *Zooglea* (ver figura 8);
- Pesquisar a presença de células livres flutuantes (ver figura 8);
- Pesquisar a presença e efeito de organismos filamentosos na estrutura do floco (ver figura 9);
- Abundância dos organismos filamentosos (ver figura 9).



**Figura 3** – Flagelados e *amoebae* encontrados em lamas activadas



**Figura 4** – Agregados de ciliados encontrados em lamas activadas



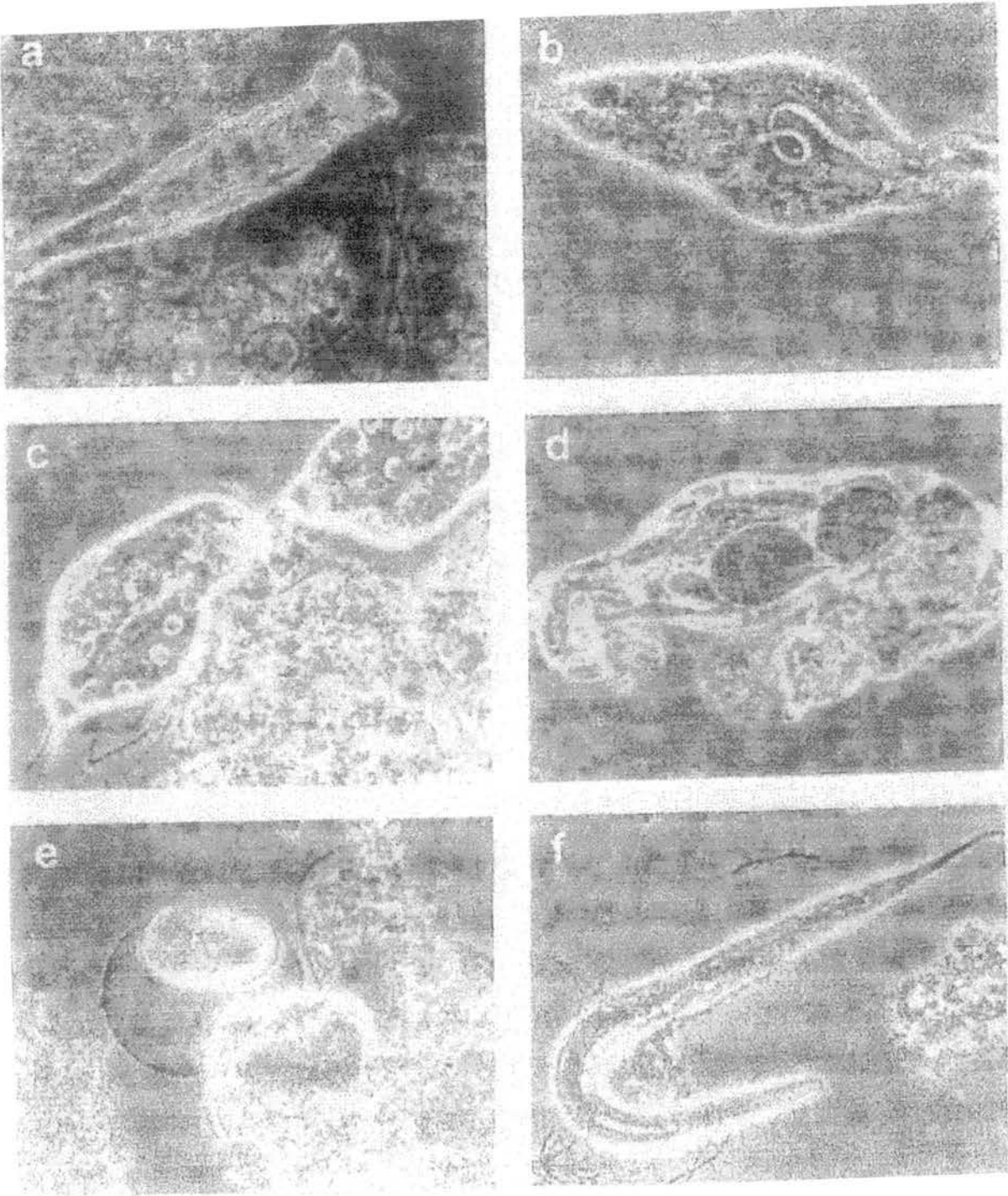
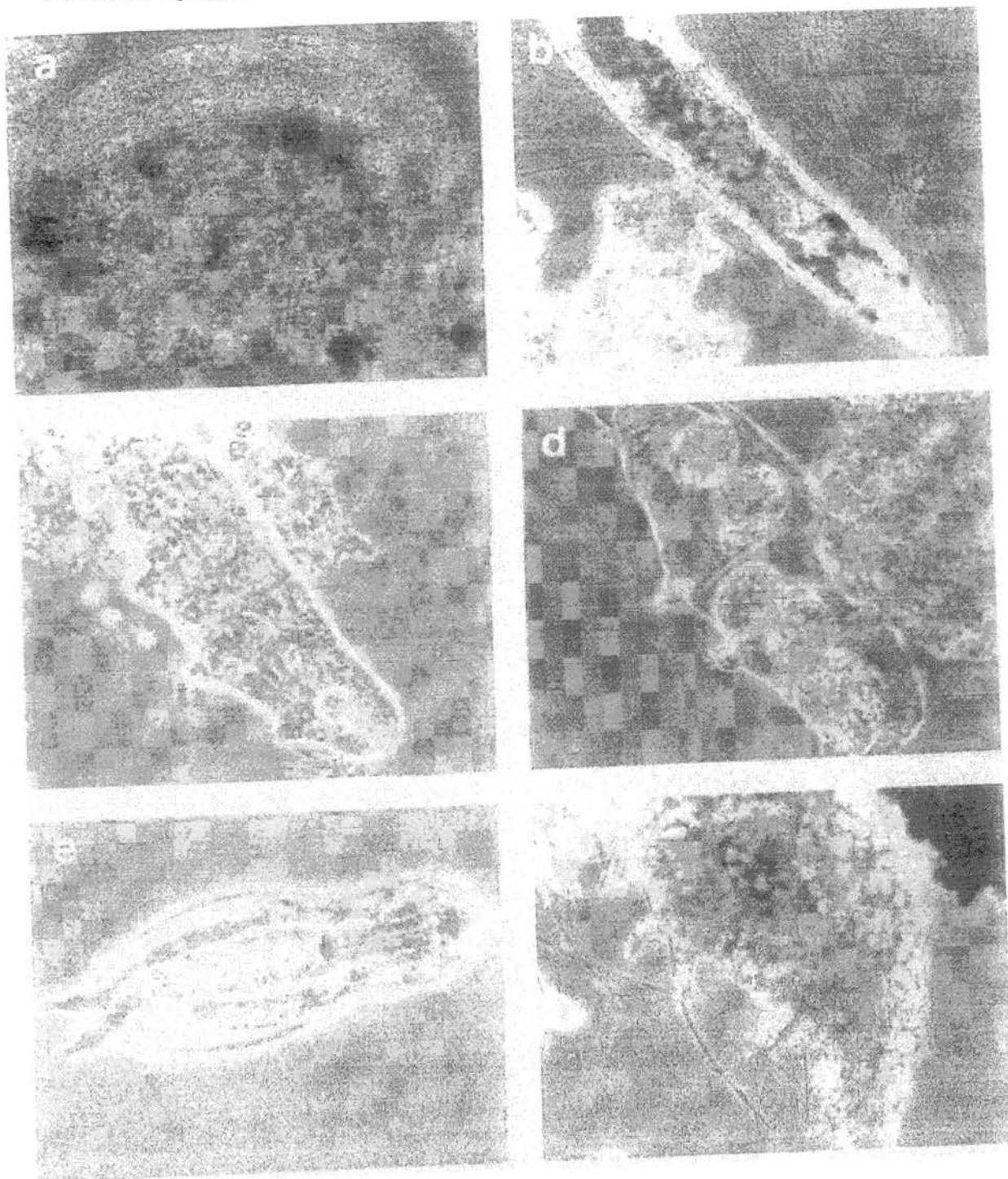
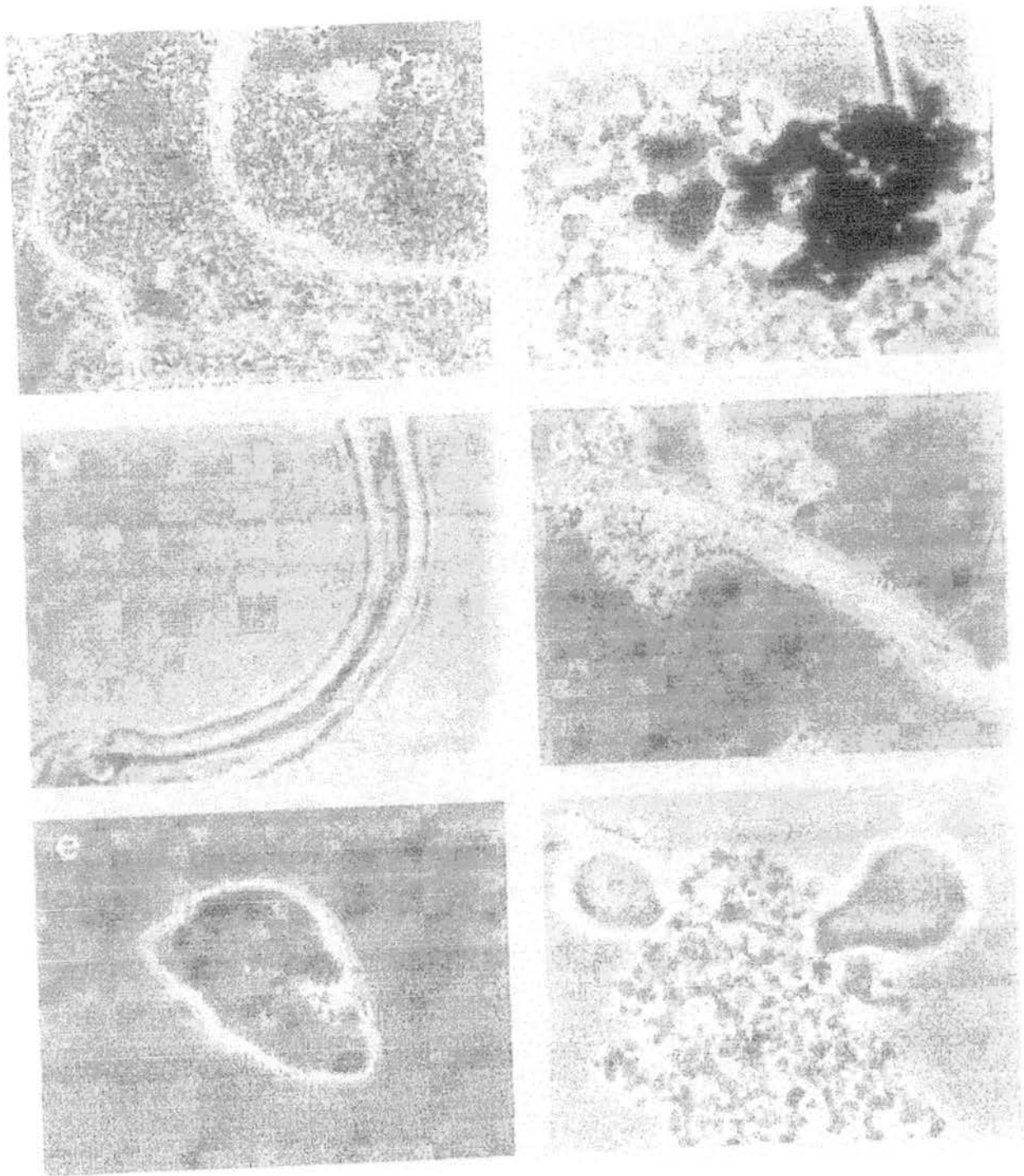


Figura 5 – Invertebrados encontrados em lamas activadas

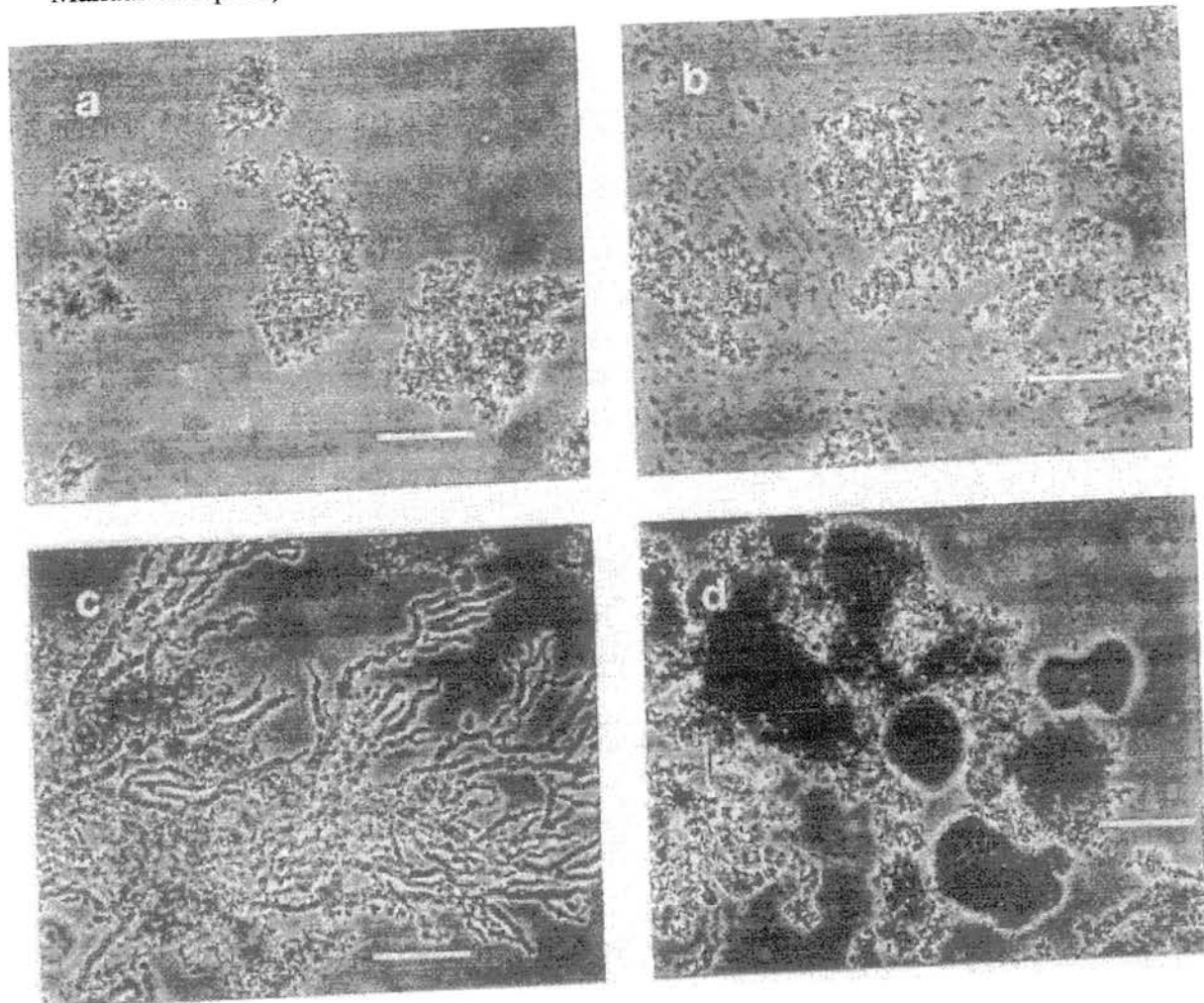


**Figura 6** – Invertebrados superiores encontrados em lamas activadas

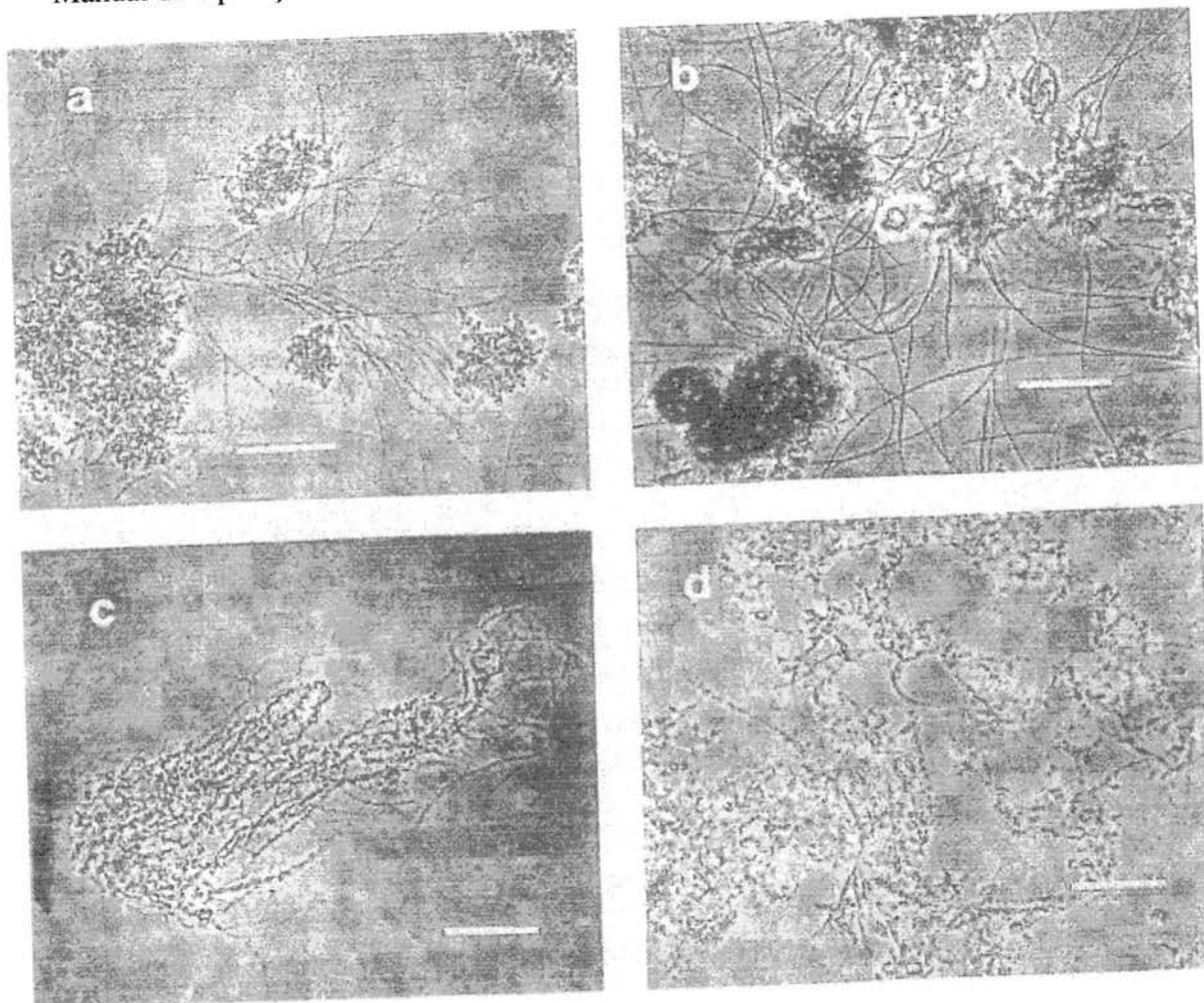




**Figura 7** – Material não biológico encontrado em lamas activadas



**Figura 8** – Textura dos flocos: a. Lamas firmes e compactas. b. Presença de material celular livre. c. Colônia de *Zooglea* ramificada. d. Colônia de *Zooglea* amorfa



**Figura 9** – Efeito dos microrganismos filamentosos na morfologia e sedimentabilidade dos flocos: a. e b. "Inter-flocos" ligados. c. e d. Flocos difusos

## Analíticas efectuadas pelo operador na ETAR

Na ETAR as analíticas efectuadas pelo operador são: CQO, CBO<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, e NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. De seguida, apresenta-se para cada parâmetro uma tabela resumo do método analítico, assim como do respectivo procedimento experimental, para o fotómetro SQ200.

### CQO

Teste Spectroquant® KIT N.º 1.14540.0001; 1.14541.0001; 1.14555.0001

**Tabela 15** – Carência química de oxigénio (fotómetro SQ200)

| Parâmetro        | Posição Filtro | Gama de Medida   | Número do Método | Volume Amostra |
|------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|
| Amostra Composta | 5              | 500 – 10000 mg/L | 14555            | 3 ml           |
| Efluente         | 2              | 100 – 1500 mg/L  | 14541            | 1 ml           |
| Tratado          |                | 0 – 150 mg/L     | 14540            |                |

- Colocar, com uma pipeta o volume de amostra (1 ml no caso de utilizar o KIT N.º 14555.0001 e 3 ml para o KIT N.º 14541.0001 e 14540.0001), na cuvete de reacção, agitando de seguida
- Aquecer no termoreactor durante 2 horas a 148 °C
- Retirar a cuvete do termoreactor e deixar arrefecer num suporte
- Ao fim de 10 minutos, agitar a cuvete e voltar a colocar no suporte para que arrefeça até aproximadamente 20 – 40 °C
- Seleccionar a posição do filtro N.º 5 para o KIT N.º 14555.0001 e a posição do filtro 2 para o KIT N.º 14541.0001 e 14540.0001
- Seleccionar o número do método
- Inserir a cuvete contendo a amostra no fotómetro com a linha vertical direccionada para o observador
- Ler o resultado

## Fluxograma:

Transferir amostra para a célula de reacção. Tapar e agitar vigorosamente

✓ Cuidado! A célula fica muito quente

Aquecer a célula no termoreactor a 148 °C durante 2 horas

Remover a célula de reacção do termoreactor, colocá-la no suporte e deixar arrefecer

✓ Não deixar a célula arrefecer no termoreactor

✓ Não arrefecer com água fria

Agitar, balançando a célula, após 10 minutos de arrefecimento

Voltar a colocar a célula no suporte para completar o arrefecimento

Colocar a célula no refractómetro com a linha vertical virada para o analista. Efectuar a leitura do resultado

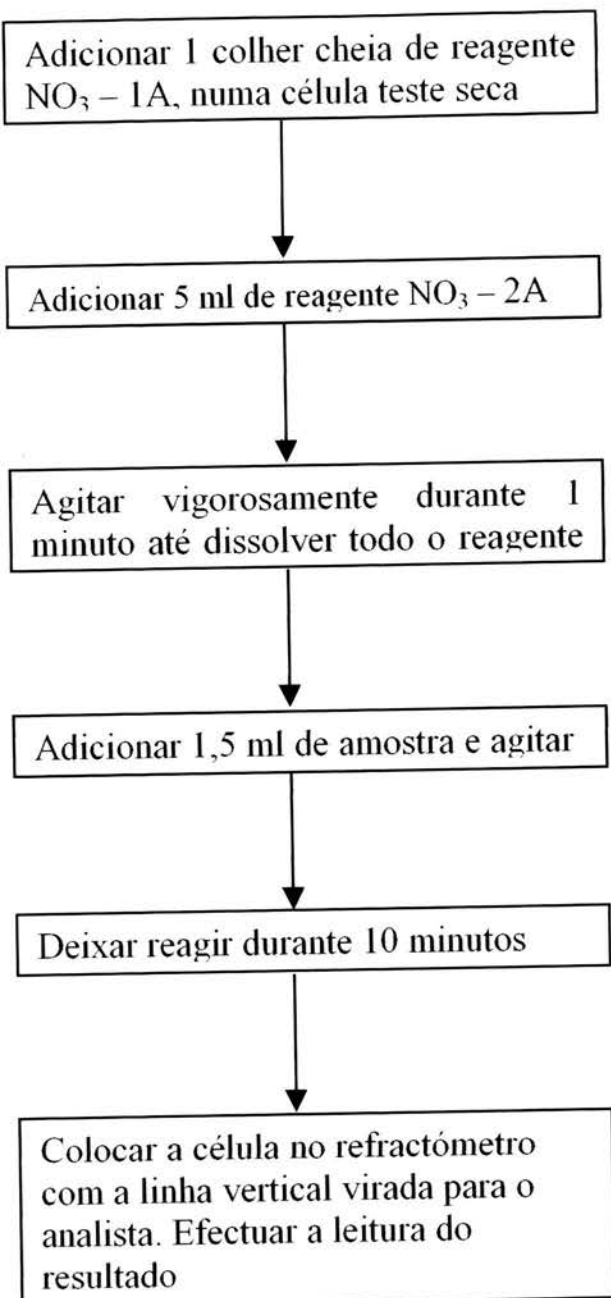
**NITRATOS****Teste Spectroquant® KIT N.º 1.14773.0001****Tabela 16 – Nitratos (fotómetro SQ200)**

| <b>Parâmetro</b> | <b>Posição Filtro</b> | <b>Gama de Medida</b> | <b>Número do Método</b> | <b>Volume Amostra</b> | <b>Micro colher de reagente (NO<sub>3</sub>– 1A)</b> | <b>Volume de reagente (NO<sub>3</sub> – 2A)</b> |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Amostra          |                       |                       |                         |                       |                                                      |                                                 |
| Composta         | 3                     | 0,2 – 20<br>mg/L      | 14773                   | 1,5 ml                | 1 dose                                               | 5 ml                                            |
| Efluente         |                       |                       |                         |                       |                                                      |                                                 |
| Tratado          |                       |                       |                         |                       |                                                      |                                                 |

**Procedimento do método de determinação**

- 1- Verificar a temperatura da amostra, a qual deve estar entre 5 °C e 25 °C
- 2- Adicionar 1 dose de reagente NO<sub>3</sub> – 1A, à cuvete de reacção
- 3- Adicionar 5,0 ml de reagente NO<sub>3</sub> – 2A. Fechar a cuvete, agitar vigorosamente até dissolver
- 4- Adicionar 1,5 ml de amostra, agitar vigorosamente. Ter em atenção que a cuvete aquece muito. Para o ensaio em branco a amostra é substituída por água destilada
- 5- Seleccionar a posição do filtro N.º 3
- 6- Seleccionar o método 14773.0001 ( NO<sub>3</sub> – N)
- 7- Seleccionar o “reaction time”, (10 minutos)
- 8- Seleccionar “yes”
- 9- Inserir a cuvete contendo o branco no fotómetro com a linha vertical direccionada para o observador
- 10- Decorridos 10 minutos o valor aparece no visor
- 11- Remover a cuvete do branco e inserir a cuvete contendo a amostra no fotómetro com a linha vertical direccionada para o observador
- 12- Ler o resultado no visor

## Fluxograma:



✓ A colher encontra-se na tampa do frasco do reagente

✓ O reagente  $\text{NO}_3 - 2\text{A}$  é muito corrosivo

✓ Cuidado! A célula fica muito

✓ Seleccionar filtro e método adequados

**NITRITOS**

Teste Spectroquant® KIT N.º 1.14547.0001

**Tabela 17 – Nitritos (fotómetro SQ200)**

| <b>Parâmetro</b> | <b>Posição Filtro</b> | <b>Gama de Medida</b> | <b>Número do Método</b> | <b>Volume Amostra</b> |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| Amostra          |                       |                       |                         |                       |
| Composta         | 4                     | 0,010 – 0,700         | 14547                   | 5 ml                  |
| Efluente         |                       |                       |                         |                       |
| Tratado          |                       |                       |                         |                       |

**Procedimento do método de determinação**

1. Verificar a temperatura da amostra, a qual deve estar entre 20 °C e 40 °C
2. Verificar o pH da amostra (2 – 10)
3. Adicionar 5,0 ml de amostra no cuvete de reacção. Fechar e agitar vigorosamente
4. Seleccionar a posição do filtro N.º. 4
5. Seleccionar o método 14547.0001 ( NO<sub>2</sub> – N)
6. Seleccionar o “reaction time”, (15 minutos)
7. Seleccionar “yes”
8. Inserir a cuvete contendo a amostra no fotómetro com a linha vertical direccionada para o observador
9. Ler o resultado



Fluxograma:

Adicionar 5 ml de amostra à célula de reacção.  
Fechar com a tampa de rosca

Agitar vigorosamente até dissolver todo o reagente

Deixar reagir durante 10 minutos

Colocar a célula no refractómetro com a linha vertical virada para o analista.  
Efectuar a leitura do resultado

✓ Amostra com pH entre 2 e 10

✓ Cuidado! A célula fica muito

✓ Seleccionar filtro e método adequados

✓ pH da solução entre 2,0 e 2,5

**AMÓNIA**

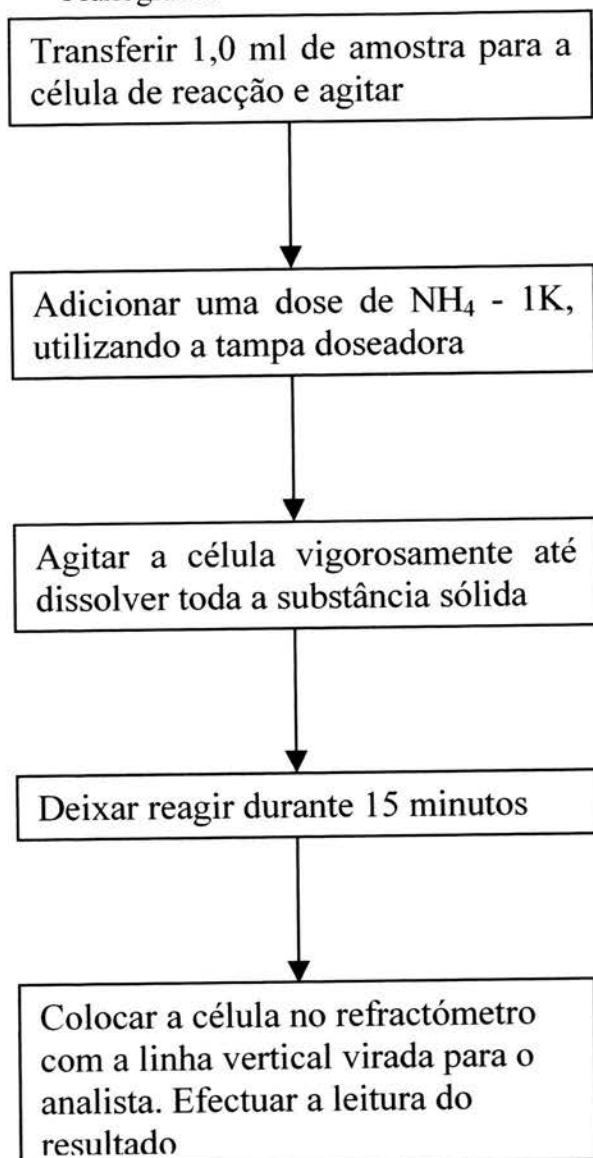
Teste Spectroquant® KIT N.º 1.14558.0001

**Tabela 18 – Amónia (fotómetro SQ200)**

| <b>Parâmetro</b> | <b>Posição Filtro</b> | <b>Gama de Medida</b> | <b>Número do Método</b> | <b>Volume Amostra</b> | <b>Micro colher de reagente (NH<sub>4</sub> – 1K)</b> |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------|
| Amostra          |                       |                       |                         |                       |                                                       |
| Composta         | 6                     | 0,2 – 20 mg/L         | 14558                   | 1 ml                  | 1 dose                                                |
| Efluente         |                       |                       |                         |                       |                                                       |
| Tratado          |                       |                       |                         |                       |                                                       |

1. Verificar a temperatura da amostra, a qual deve estar entre 20 °C e 30 °C
2. Verificar o pH da amostra (4 – 13)
3. Adicionar 1,0 ml de amostra no cuvete de reacção. Fechar e agitar vigorosamente
4. Adicionar 1 dose de NH<sub>4</sub> – K (nas amostras livres de amónia, a solução fica amarela)
5. Fechar a cuvete, agitar vigorosamente até dissolver
6. Seleccionar a posição do filtro N.º 6
7. Seleccionar o método 14558.0001 ( NH<sub>4</sub> – N)
8. Seleccionar “reaction time”, (15 minutos)
9. Seleccionar “yes”
10. Inserir a cuvete contendo a amostra no fotómetro com a linha vertical direccionada para o observador
11. Ler o resultado

## Fluxograma:



- ✓ O pH da amostra deve situar-se entre 4 e 13
- ✓ Depois de adicionar o reagente  $\text{NH}_4 - 1\text{K}$ , trocar a tampa doseadora azul pela tampa preta original.
- ✓ Este reagente não pode ser exposto ao ar
- ✓ Seleccionar filtro e método adequados
- ✓ O pH deve situar-se entre 11,5 e 12,5

**CBO<sub>5</sub>****Método manométrico, com registador electrónico****1. PNCÍPIO DO MÉTODO**

O método consiste em colocar um determinado volume num frasco de tamanho especificado e de vidro escuro, incubando durante 5 dias a uma temperatura determinada (20 °C).

**2. INTERFERAS**

A amostra a analisar deve ter um pH compreendido entre 6,5 e 8,5. Caso contrário deve proceder-se à sua correcção.

A presença de cloro residual livre interfere no crescimento microbiológico devendo por isso ser removido.

Quando as águas contêm sólidos sedimentáveis ou flutuantes, sulfuretos, sulfitos e iões ferrosos, existe uma carência imediata de oxigénio sendo necessário corrigir essa carência da verdadeira CBO.

A oxidação de formas reduzidas de azoto (azoto amoniacal ou orgânico) pode ser levado a cabo por microrganismos resultando uma carência devida ao azoto. A interferência da carência devida a azoto pode ser evitada adicionando um inibidor químico.

**3. REAGENTES**

- Hidróxido de sódio em pastilhas

- NTH – 600 inibidor de nitrificação

### 3.1. Solução tampão de fosfatos, pH 7,2

- |                                                                                                    |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| ▪ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (hidrogenofosfato de potássio)                                          | 8,5 g   |
| ▪ $\text{K}_2\text{HPO}_4$ (hidrogenofosfato de dipotássio)                                        | 21,75 g |
| ▪ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (hidrogenofosfato de disódio heptahidratado) | 33,4 g  |
| ▪ $\text{NH}_4\text{Cl}$ (cloreto de amônio)                                                       | 1,7 g   |

Adicionar estes reagentes a 500 ml de água destilada. Dissolver e adicionar água destilada até perfazer o volume de 1000 ml

**Nota:** O pH da solução deverá ser de 7,2, sem ser necessário ajustar

### 3.2. Solução de sulfato de magnésio heptahidratado

- |                                                                                 |        |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------|
| ▪ $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sulfato de magnésio heptahidratado) | 22,5 g |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------|

Adicionar este reagente a 500 ml de água destilada. Dissolver e adicionar água destilada até perfazer o volume de 1000 ml.

### 3.3. Solução de cloreto de cálcio

- |                                                        |        |
|--------------------------------------------------------|--------|
| ▪ $\text{CaCl}_2$ (cloreto de cálcio desidratado)      | 27,5 g |
| ou 36,4 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |        |

Adicionar este reagente a 500 ml de água destilada. Dissolver e adicionar água destilada até perfazer o volume de 1000 ml.

### 3.4. Solução de cloreto de ferro (III) hexahidratado

- |                                                                                    |        |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| ▪ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de ferro (III) hexahidratado) | 0,25 g |
| ou 36,4 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                             |        |

### 3.5. Preparação da água de diluição

Juntar 1 ml da solução indicada em 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 a 500 ml de água e diluir a 1000 ml. Aquecer a solução preparada a uma temperatura de aproximadamente  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  e manter a esta temperatura. Arejar num aparato a solução no mínimo 1 hora, evitando qualquer contaminação. Assegure-se que a concentração de oxigénio dissolvido atinge no mínimo 8 mg/L.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Ensaio em branco

- Junte 20 a 100 ml de sementeira por litro de água de diluição;
- Adicionar 20 gotas de solução NTH por litro de solução. Manter esta diluição aproximadamente  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e usar esta solução imediatamente após a preparação;
- Retirar um volume  $V_B$ , com base na tabela 18 e colocar no frasco de amostra.
- Introduzir o agitador magnético no frasco;
- Inserir o vedante/suporte de borracha no frasco;
- Colocar duas pastilhas de hidróxido de sódio (NaOH) no suporte de borracha que fica no topo do frasco. Esta operação deve ser realizada com cuidado para que as pastilhas não entrem em contacto com a amostra;
- Colocar a tampa de OxiTop® Control/OxiTop® sensor de medida nas garrafas e carregar simultaneamente nas letras S e M durante dois segundos até aparecer no display 00. O aparelho só iniciará a leitura quando a temperatura atingir os  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- Incubar os frascos n estufa, durante 5 dias a  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Atenção durante esse período nunca remova as tampas OxiTop®;
- Se pretender saber qual o valor actual da  $\text{CBO}_5$ , carregar apenas na tecla M durante 1 segundo;
- Para saber quais os valores em cada um dos 5 dias prima a tecla S;
- Anotar o resultado e multiplicar pelo respectivo factor multiplicativo. O resultado será expresso em mg/L de  $\text{O}_2$ ;
- Calcular a  $\text{CBO}_5$  na amostra de água de acordo com a equação 1.

A libertação de oxigénio da água de diluição a uma temperatura de 20 °C em n dias, o que representa o branco, não deverá exceder o valor de 1,5 mg/L O<sub>2</sub>.

4.2. Análise da amostra

- Estimar o valor esperado de CBO<sub>5</sub> da amostra de efluente através do valor de CQO. Se a razão aproximada entre o CBO<sub>5</sub> e CQO é desconhecido, assume-se um valor de 80 % de CQO.
- Ir a tabela 18 e escolher uma gama de operação;
- Junte 20 a 100 ml de sementeira por litro de amostra;
- Adicionar 1 ml da solução indicada em 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 por litro de solução;
- Adicionar 20 gotas de solução NTH por litro de solução;
- Retirar da solução preparada o volume de amostra pretendido, V<sub>A</sub>, de acordo com a gama de operação da tabela 18 e colocar no frasco de amostra;
- Proceder do mesmo modo como para o ensaio em branco<sup>(1)</sup>.

(1) Para o calculo da CBO<sub>5</sub> da amostra utilizar a equação 2.

Tabela 19 – Parâmetros de operação para o OxiTop®

| Volume amostra (ml) | Gama operação (mg/L) | Factor multiplicativo | Gotas inibidor NTH 600 |
|---------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| 432                 | 0 – 40               | 1                     | 9                      |
| 365                 | 0 – 80               | 2                     | 7                      |
| 250                 | 0 – 200              | 5                     | 5                      |
| 164                 | 0 – 400              | 10                    | 3                      |
| 97                  | 0 – 800              | 20                    | 2                      |
| 43,5                | 0 – 2000             | 50                    | 1                      |
| 22,7                | 0 – 4000             | 100                   | 1                      |

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Cálculo da CBO<sub>5</sub> branco

$$(CBO_5)_{Branco} = \frac{L_5 \times F \times V_B}{(V_B - V_S)}$$

### 5.2. Cálculo da CBO<sub>5</sub> da amostra

$$(CBO_5)_{Amostra} = \frac{L_5 \times F \times V_A}{(V_A - V_S)}$$

### 5.3. Cálculo da CBO<sub>5</sub> real

$$(CBO_5)_{Real} = (CBO_5)_{Branco} - (CBO_5)_{Amostra}$$

em que,

L<sub>5</sub> – Leitura ao quinto dia

F – Factor de diluição

V<sub>A</sub> – Volume de amostra de efluente na diluição (ml)

V<sub>B</sub> – Volume de água de diluição na diluição (ml)

V<sub>S</sub> – Volume de sementeira (ml)



## **Verificar a fiabilidade das analíticas efectuadas pelo operador**

O método analítico utilizado nas analíticas da ETAR deve ser verificado de formar a aferir da fiabilidade dos Kits, do modo de operação, do material utilizado e da existência de interferentes nas amostras. Para isso utilizam-se reagentes específicos fornecidos pela MERCK, “CombiChec”.

### **Método**

Com a ajuda de duas soluções padrão de composição exactamente definida, os valores medidos são comparados com os valores desejados. Isto permite-nos determinar a existência de erros sistemáticos e aleatórios e a influência que a própria amostra tem nos resultados.

Os erros sistemáticos e aleatórios são determinados usando uma solução “Standard” no lugar da amostra e sem qualquer diluição.

A possível influência nos resultados causados por substâncias presentes na amostra é reconhecida adicionando uma solução de adição a amostra, antes da medição.

### **Definições**

Erros sistemáticos aumentam como resultado de uma menor qualidade dos reagentes, do equipamento usado e do modo de operação. Se os erros sistemáticos existirem, o resultado aparece desviado sempre na mesma direcção, isto é, encontram-se sempre acima ou sempre abaixo do valor real. Este parâmetro, é designado por exactidão e indica o quanto o valor medido se desvia do valor correcto.

Erros aleatórios são causados pela incapacidade de repetição do processo analítico. Estes erros podem ser reconhecidos pelo facto, de o resultado de análises repetidas de uma mesma amostra desviarem-se uns dos outros centrando-se em volta do valor correcto. Este parâmetro é designado por precisão e é expresso pelo coeficiente de variação.

Aplicações

O “CombiCheck” serve para verificar a qualidade do fotómetro, kits, modo de operação, assim como identificar possíveis interferentes nas amostras analisadas. Este ultimo parâmetro é importante para aferir da necessidade de um pré – tratamento da amostra.

Estes testes devem ser realizados com a seguinte frequência:

Tabela 20 – Recomendação da frequência da aplicação dos testes

| Solução “Standard” (reagente R-1)                                                                                                                                                                                            | Solução de adição (reagente R-2)                                                                                                                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"><li>▪ 1 x por serie<sup>(1)</sup></li><li>▪ Após intervenção técnica</li><li>▪ Após a abertura de um novo pacote de kits</li><li>▪ Quando os resultados não parecerem plausíveis</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Quando a composição das amostras diferirem umas das outras</li><li>▪ Quando os resultados não parecerem plausíveis</li></ul> |

<sup>(1)</sup> Para determinar os erros aleatórios, é recomendada a repetição do ensaio cinco vezes

Valores desejados e números de testes de qualidade:

Tabela 21 – Solução “Standard” (reagente R-1)

| Parâmetro | Valor desejado/intervalo confiança | Numero do kit | R-1 (ml) | Numero testes de qualidade |
|-----------|------------------------------------|---------------|----------|----------------------------|
| CQO       | 80 ± 12 mg/L                       | 1.14540.0001  | 3,0      | 32                         |
| CQO       | 750 ± 75 mg/L                      | 1.14541.0001  | 3,0      | 32                         |
| CQO       | 5000 ± 400 mg/L                    | 1.14555.0001  | 1,0      | 96                         |
| Nitrato   | 9,0 ± 0,9 mg/L                     | 1.14773.0001  | 3,0      | 32                         |
| Amónia    | 4,0 ± 0,30 mg/L                    | 1.14558.0001  | 1,0      | 96                         |

**Tabela 22** – Solução de adição (reagente R-2)

| <b>Parâmetro</b> | <b>Valor desejado/intervalo<br/>confiança</b> | <b>Numero do kit</b> | <b>Amostra +<br/>R-2(ml)</b> | <b>Numero testes<br/>de qualidade</b> |
|------------------|-----------------------------------------------|----------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| CQO              | 30 ± 8 mg/L                                   | 1.14540.0001         | 3,0 + 0,1                    | 280                                   |
| CQO              | 200 ± 40 mg/L                                 | 1.14541.0001         | 3,0 + 0,1                    | 280                                   |
| CQO              | 2000 ± 200 mg/L                               | 1.14555.0001         | 1,0 + 0,1                    | 280                                   |
| Nitrato          | 5,0 ± 0,6 mg/L                                | 1.14773.0001         | 1,5 + 0,1                    | 280                                   |
| Amónia           | 3,0 ± 0,25 mg/L                               | 1.14558.0001         | 1,0 + 0,1                    | 280                                   |

As soluções devem ser usadas dentro do prazo de validade e conservadas entre 2 e 8 °C.

### **Testes de qualidade**

#### **Solução “Standard” (reagente R-1)**

### **Preparação**

- Tirar fotocópias do gráfico de controlo que vem incluído com o “CombiCheck”
- Apontar no gráfico de controlo, o valor desejado e o intervalo de confiança para a solução “Standard”, a partir dos dados da tabela 20 e 21.

### **Procedimento**

- Proceder de acordo com as instruções de operação para cada kit e segundo o manual de operação do fotómetro usado. Neste caso usar o reagente R-1 no lugar da amostra, sem diluir.

### Avaliação

Na fotocópia do gráfico de controlo anotar o valor medido no respectivo lugar.

Se o valor medido estiver dentro do intervalo de confiança, os materiais utilizados e o modo de operação estão correctos.

Se o valor medido estiver fora do intervalo de confiança, estão presentes erros sistemáticos. Neste caso, devemos confirmar os seguintes aspectos:

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Solução “Standard” e reagentes</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Data de validade?</li> <li>▪ Armazenagem segundo as condições recomendadas?</li> </ul> <p><b>Pipetas</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ajustadas correctamente?</li> <li>▪ Não contaminadas?</li> <li>▪ Usadas correctamente?</li> </ul> <p><b>Cuvetes</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Dimensões correctas?</li> <li>▪ Limpas?</li> </ul> <p><b>Amostras</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Volume de amostra correcto</li> </ul> | <p><b>Pré - tratamento da amostra</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Termoreactor correctamente utilizado?</li> <li>▪ Solução sem cor e sem turbidez?</li> </ul> <p><b>Procedimento</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Tempo de reacção e temperatura correctas?</li> <li>▪ Solução agitada depois da adição do reagente?</li> <li>▪ Correcta quantidade de reagentes?</li> <li>▪ Instruções de operação seguidas?</li> </ul> <p><b>Medida do fotómetro</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Correcta posição do filtro?</li> <li>▪ Lâmpada limpa?</li> </ul> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

### Solução de adição (reagente R-2)

### Procedimento

Na análise seguinte proceder de acordo com as instruções dos kits e do fotómetro.

- Analisar a amostra (medida A).
- Analisar amostra com reagente R-2 (medida B). Adicionar 0,1 ml de reagente R-2 com uma pipeta imediatamente depois de se adicionar a amostra.

**Avaliação**

Calcular a diferença na concentração:

$$C = B - A$$

Se C estiver dentro do intervalo de confiança da solução de adição (ver tabela 21), a amostra não contém nenhum componente que interfere na medição.

Se C estiver fora do intervalo de confiança, estão presentes interferentes na amostra e o valor A medido, é incorrecto. Para obter um resultado correcto, a amostra tem de ser tratada.

**Notas**

- Após adição da solução de adição, a amostra não deverá exceder a gama de análise do respectivo kit.
- A identificação de interferentes não é possível usando apenas este método.

## Referências

- APHA/AWWA/WPCF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" 19 th edition, APHA Washington DC (1995);
- Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto;
- Documentos pertencentes à fábrica;
- NILO – Depuración de agua industriales;
- Norma Portuguesa - NP - 4111 966;
- UNEP/WHO/UNESCO/WMO, "GEMS /Water Operational Guide", WHO, Geneva (1977); Inland Waters Directorate, Water Quality Branch, "Analytical Methods Manual", Ottawa, Canada (1979);
- UNEP/WHO/UNESCO/WMO, "GEMS /Water Operational Guide", WHO, Geneva (1977); U.S. EPA, Technology Transfer, "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", Cincinnati, Ohio (1976);
- Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse". Metcalf&Eddy. McGraw Hill



FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000088451