



André Nascimento Najavite

Licenciatura em Ciências de Engenharia do Ambiente

Controlo da Formação de Sulfuretos no Subsistema Lagoa/Meco

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária

Orientador: Prof. Doutora Leonor Amaral

(Prof. Auxiliar FCT NOVA)

Co-orientador: Engenheira Ana Cláudia Bárcia

SIMARSUL, S.A.

Presidente e Arguente: Prof. Doutor Pedro Manuel da Hora Santos Coelho

Vogais: Professor Doutor Fernando José Pires Santana

Eng.º Eduardo Pedro Magalhães Ventura

Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2019



André Nascimento Najavite

Licenciatura em Ciências de Engenharia do Ambiente

Controlo da Formação de Sulfuretos no Subsistema Lagoa/Meco

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária

Orientador: Prof. Doutora Leonor Amaral

(Prof. Auxiliar FCT NOVA)

Co-orientador: Engenheira Ana Cláudia Bárcia

SIMARSUL, S.A.

Presidente e Arguente: Prof. Doutor Pedro Manuel da Hora Santos Coelho

Vogais: Professor Doutor Fernando José Pires Santana

Eng.º Eduardo Pedro Magalhães Ventura

Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2019

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer e deixar uma palavra de apreço à minha orientadora, a Professora Doutora Leonor Amaral, pela disponibilidade, por todo o apoio demonstrado e pelo conhecimento científico transmitido no decorrer desta dissertação, mesmo em momentos profissionais exaustivos.

Gostaria igualmente de agradecer à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, por toda a formação académica, bem como a todo o corpo docente, pelo conhecimento transmitido que em muito contribuiu para o meu crescimento intelectual e profissional.

Agradeço à Simarsul S.A., na pessoa da Eng.º Cristina Santos e, também, na pessoa da Eng.º Ana Cláudia Bárcia, principalmente, pelo desafio proposto e apoio, assim como pela oportunidade facilitada para desenvolver o tema bastante interessante e atual da formação de sulfureto de hidrogénio em sistemas de drenagem de águas residuais urbanas.

Manifesto o meu sincero reconhecimento ao Professor Doutor Pedro Coelho, pela simpatia e pelo auxílio no esclarecimento de algumas dúvidas relativas a questões hidráulicas que surgiram no desenvolvimento da presente dissertação.

A todos os meus colegas de faculdade e amigos, com os quais privei estes anos académicos, sem vocês não era possível. Agradeço a todo grupo que sabem quem são, mas em especial aos que iniciaram comigo esta vida académica, José Horta, João Esteves, André Piteira e Tiago Perry. Obrigado por toda a amizade e pelos bons momentos proporcionados, que irei guardar para sempre.

Aos meus amigos de longa data que sempre me acompanharam ao longo de toda a minha vida e estão sempre presentes. Obrigado, André Pinto, Afonso Chanoca, André Candeias, André Filipe, Bruno Casaca, David Cagica, Francisco Mendes, Gonçalo Neto, Tiago Neto, Tomás Gronita, Renato Janelas e Ana Sanches. Não existem palavras para vos descrever.

Agradeço ao Francisco Henriques, Gonçalo Arsénio e Gonçalo Santos por todos estes anos de convívio e partilhas de experiências, nas viagens de ida e volta para a faculdade.

Um enorme obrigado ao meu colega e amigo Fernando Marques, pelo suporte e pela partilha de ideias diárias.

A toda a minha família, em especial à minha Mãe, Irmão e Padrasto, por todo o amor incondicional e apoio demonstrado em todas as etapas da minha vida. Sem vocês nada disto seria possível. Fizeram de mim a pessoa que sou hoje!

Por último, à Ana Beatriz Ferreira de Oliveira. Por todo o amor, por seres única e me mostrares que as coisas simples da vida são extraordinárias. A vida contigo tem outro sabor. Obrigado pelo suporte e paciência que demonstraste ao longo deste período.

Resumo

A presença de sulfuretos nas águas residuais, transportadas ao longo dos sistemas de drenagem, é uma das principais problemáticas enfrentadas na fase de exploração dos mesmos. Esta particularidade pode potenciar a formação de sulfureto de hidrogénio pelas bactérias redutoras de sulfato, associadas ao biofilme que reveste a superfície dos constituintes das redes de drenagem, em condições de septicidade. Tal pode resultar na libertação do sulfureto de hidrogénio da massa líquida das águas residuais em condições de turbulência elevada, sob a forma de gás sulfídrico. Em consequência deste processo surgem problemas de corrosão, toxicidade e odores, existindo a necessidade de efetuar um controlo, monitorização e manutenção dos sistemas de drenagem. Por conseguinte, algumas estratégias de controle da formação de sulfuretos são comumente utilizadas, tais quais como dosagem química.

Com base na caracterização das águas residuais e na avaliação das características hidráulicas do Subsistema Lagoa/Meco, este estudo pretendeu avaliar os parâmetros de qualidade, a formação de sulfuretos e a concentração de gás sulfídrico. Deste modo foram efetuadas campanhas experimentais de medição no local e de determinações laboratoriais. Através do tratamento destes dados, tais como caudais, CBO, CQO e dos compostos sulfurosos, tentou correlacionar-se com os vários pressupostos teóricos descritos no trabalho, por forma a validá-los.

Posteriormente, e como principal objetivo, para a mitigação de odores, foi utilizada a estratégia de doseamento de cloreto férrico, equacionando pontos estratégicos de dosagem, bem como doses ótimas a administrar. Os resultados apresentam elevados tempos de retenção hidráulicos e concentrações de cargas poluentes elevadas, potenciando a criação de condições de septicidade e de zonas preferenciais para estabelecimento dessas condições, e uma baixa correlação linear entre as concentrações de cloreto férrico administradas e as concentrações de gás sulfídrico detetadas. Ao que este estudo permite, apenas, evidenciar as condições existentes e servir de base para medidas a adotar no futuro, no controlo da formação de sulfuretos.

Palavras-Chave: águas residuais; sulfuretos; sulfureto de hidrogénio; cloreto férrico; sistema de drenagem de águas residuais.

Abstract

The presence of sulfides in the wastewater, transported along the drainage systems, is one of the main problems during the exploration phase of these systems. This specific feature can enhance the formation of hydrogen sulfide by sulfate-reducing bacteria, associated with the biofilm that coats the surface of drainage network constituents under septic conditions. This may result in the release of hydrogen sulfide from the liquid mass of wastewater under high turbulence conditions, in the form of hydrogen sulfide gas. Due to this process, corrosion, toxicity and odor problems arise, and there is a need to control, monitor and maintain drainage systems. Therefore, some sulfide control strategies are commonly used, such as chemical dosage.

Based on the characterization of wastewater and the evaluation of the hydraulic characteristics of the Lagoa/Meco Subsystem, this study aimed to evaluate the quality parameters, the formation of sulfides and the concentration of hydrogen sulfide gas. Therefore, experimental measurement campaigns were carried out on site and in laboratories. Through the treatment of these data, such as flow rates, BOD, COD and sulfurous compounds, an attempt was made to correlate with the various theoretical assumptions described in the study, in order to validate them.

Afterwards, and as the main objective, for the mitigation of odors the strategy of ferric chloride dosage was used, equating strategic points of dosage, as well as optimal dosage. The results show high hydraulic retention times and high pollutant load concentrations, enhancing the creation of septic zones, and a low linear correlation between the iron chloride concentrations administered and the hydrogen sulfide gas concentrations detected. This study makes it possible to highlight the existing conditions and serve as a basis for measures to be adopted in the future to control the formation of sulfides.

Keywords : wastewater; sulfides; hydrogen sulfide; ferric chloride; wastewater drainage system.

Índice

1. Enquadramento e Objetivos da Dissertação	1
2. Impactes da Presença de Enxofre nas Águas Residuais	3
2.1. Sistemas de Drenagem de Águas Residuais.....	3
2.1.1. Enquadramento	3
2.1.2. Sistemas de Drenagem Urbanos de Águas Residuais Domésticas	4
2.1.3. Constituintes das Águas Residuais Domésticas.....	4
2.1.4. Processos nos Sistemas de Drenagem Urbanos de Águas Residuais	6
2.2. Propriedades do Sulfureto de Hidrogénio em Águas Residuais.....	9
2.2.1. Enquadramento	9
2.2.2. Natureza dos Sulfuretos	9
2.2.3. Formação de Sulfuretos de Hidrogénio.....	13
2.2.4. Libertação de Gás Sulfídrico	17
2.2.5. Efeitos e Consequências do Gás Sulfídrico	19
2.2.6. Estratégias de Controlo na Formação de Sulfuretos em Sistemas de Drenagem Urbanos de Águas Residuais Domésticas.....	22
2.3. Avaliação da Concentração de Sulfureto de Hidrogénio e Gás Sulfídrico.....	31
2.3.1. Enquadramento	31
2.3.2. Formação de Sulfuretos	32
2.3.3. Libertação do Gás Sulfídrico	33
3. Metodologia.....	37
3.1. Caso de Estudo	37
3.2. Plano e Procedimentos Experimentais	41
4. Resultados e Discussão.....	49
5. Conclusões.....	69
Referências Bibliográfica.....	71
Anexos.....	77
Anexo I: Elementos de dimensionamento	77
Anexo II: Parâmetros qualitativos do efluente	78
Anexo III: Caraterísticas hidráulicas	81
Anexo IV: Caraterísticas dos Equipamentos.....	82

Anexo V : Especificações técnicas do cloreto férrico (FeCl_3) e da empresa fornecedora. 84

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Ciclo de enxofre	10
Figura 2.2 – Distribuição das concentrações de equilíbrio das espécies H_2S , HS^- e S^{2-} , em função do pH em solução aquosa.....	12
Figura 2.3 – Processo metabólico aeróbio/anaeróbio das bactérias nas redes de drenagem ..	14
Figura 2.4 – Formação de sulfuretos em coletores de águas residuais em condições de anaerobiose	15
Figura 2.5 – Representação esquemática da formação, libertação e oxidação do sulfureto de hidrogénio num coletor de águas residuais.	19
Figura 2.6 – Representação esquemática da corrosão num coletor de águas residuais.....	22
Figura 2.7 - Estratégias químicas de controlo de H_2S em sistemas de drenagem urbanos de águas residuais domésticas.	23
Figura 2.8 - Concentração de equilíbrio de H_2S no ar.	34
Figura 3.1 – Localização das condutas afetadas ao caso de estudo no subsistema de Saneamento Lagoa/Meco.	37
Figura 3.2 - Representação esquemática do Subsistema Lagoa/Meco, referente aos trechos em estudo.....	39
Figura 3.4 - Local de recolha de amostras e procedimento adotado.....	44
Figura 3.5 – Equipamento eletrónico utilizado nas medições efetuadas na atmosfera (modelo RTx, OdaLog).	47
Figura 3.6 - Instalação do equipamento utilizado nas medições efetuadas na atmosfera da caixa de visita.	47
Figura 4.1 - Tempo médio de percurso(h) em função da distância entre a estação elevatória de Pinhal St António e a Rua das Flores.	55
Figura 4.2 – Concentração estimada de $FeCl_3$ (mg/l) no efluente bruto da elevatória da Carrasqueira versus concentração média diária H_2S (ppm).....	59
Figura 4.3 - Correlação entre o doseamento de $FeCl_3$ (mg/l) na estação elevatória da Carrasqueira e a concentração média diária H_2S (ppm).	60
Figura 4.4 – Concentração estimada e conjugada de $FeCl_3$ (mg/l) no efluente bruto da elevatória da Carrasqueira e de Santo António versus concentração média diária H_2S (ppm). 61	
Figura 4.5 – Concentração estimada de $FeCl_3$ (mg/l) no efluente bruto da elevatória da Carrasqueira e de Santo António versus concentração média diária H_2S (ppm).	61

Figura 4.6 - Correlação entre o doseamento conjugado de FeCl_3 (mg/l) na elevatória da Carrasqueira e Santo António e a concentração média diária H_2S (ppm).....	62
Figura 4.7 - Correlação entre o doseamento de FeCl_3 (mg/l) na estação elevatória de Santo António, em função da concentração média diária H_2S (ppm).	62
Figura 4.8 - Correlação entre o doseamento de FeCl_3 (mg/l) na estação elevatória da Carrasqueira, em função da concentração média diária H_2S (ppm).	62
Figura 4.9 – Concentração estimada de FeCl_3 (mg/l) no efluente bruto da elevatória de Santo António versus concentração média diária H_2S (ppm).	63
Figura 4.10 - Correlação entre o doseamento de FeCl_3 (mg/l) na elevatória de Santo António, em função da concentração média diária H_2S (ppm).....	64
Figura 4.11 - Concentração conjugada estimada de FeCl_3 (mg/l) no efluente bruto da elevatória de Santo António, Carrasqueira e Fontainhas versus concentração média diária H_2S (ppm). ..	65
Figura 4.12 - Concentração estimada de FeCl_3 (mg/l) no efluente bruto da elevatória de Santo António, Carrasqueira e Fontainhas versus concentração média diária H_2S (ppm).	65
Figura 4.13 - Correlação entre o doseamento de FeCl_3 (mg/l) na elevatória de Santo António, Carrasqueira e Fontainhas em função da concentração média diária de H_2S (ppm).	66
Figura A 1 – Proporção de H_2S e HS^- nos sulfuretos dissolvidos	78

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Relação de CBO/CQO em águas residuais domésticas.	5
Tabela 2.2 – Identificação de reações em coletores de águas residuais.	13
Tabela 2.3 – Influencia do pH na formação de sulfuretos.	16
Tabela 2.4 – Impacte do efeito de toxicidade do gás sulfídrico.	20
Tabela 2.5 – Alguns critérios para a exposição ao gás sulfídrico.	21
Tabela 2.6 – Estratégias de controlo na formação de sulfuretos.	24
Tabela 2.7 – Expressões empíricas propostas por diferentes autores para prever a taxa de formação de sulfuretos (mg/l.h) em condutas sob pressão.	33
Tabela 3.1 – Etapas de desenvolvimento do estudo de trabalho.	42
Tabela 4.1 - Caracterização do afluente bruto descarregado em cada estação elevatória (A ₁ e A ₂).	49
Tabela 4.2 - Caracterização do afluente bruto descarregado na estação elevatória das Fontainhas (A ₃ e A ₄).	50
Tabela 4.3 – Razão CBO ₅ /CQO, para uma avaliação da biodegradabilidade das águas residuais.	53
Tabela 4.4 – Razão CQO/SO ₄ ²⁻	53
Tabela 4.5 - Taxa de formação de sulfuretos expressa em termos da variação na massa líquida (mg/l.h), segundo as expressões que constam na	56
Tabela 4.6 – Resultado da concentração de sulfuretos [S] em mg/l, associada a cada troço referido.	57
Tabela 4.7 – Pontos de doseamento de FeCl ₃ , e respetiva duração	59
Tabela A 1 - Parâmetros dimensionais das estações elevatórias em estudo.	77
Tabela A 2 - Regime de funcionamento de cada estação elevatória em estudo.	77
Tabela A 3 – Valores de concentrações para alguns parâmetros característicos de águas residuais domésticas	78
Tabela A 4 - Valores Limite de Emissão (VLE) de parâmetros em águas residuais	79
Tabela A 5 - Valores Limite de Emissão (VLE) de parâmetros em águas residuais.	79
Tabela A 6 - Caracterização do efluente bruto na ETAR Lagoa/Meco.	80
Tabela A 7 – Balanço de massa da concentração de sulfatos.	80
Tabela A 8 - Caudais médios afluentes a cada estação (m ³ /dia).	81
Tabela A 9 - Tempo de funcionamento das bombas (h/dia).	81

Tabela A 10 - Tempo de retenção associado as condutas das estações elevatórias.....	81
Tabela A 11 - Generalidades específicas do instrumento de medição de gases atmosféricos - OdaLog® RTx.	82
Tabela A 12 – Tipos de sensores utilizados pelo OdaLog® RTx na avaliação de gás sulfídrico (H ₂ S).....	83
Tabela A 13 – Calibração do sensor de medição de gás sulfídrico.....	83

Abreviaturas, Símbolos, Siglas e Acrónimos

ACGIH	American Conference on Governmental Industrial Hygienists
AGV	Ácidos gordos voláteis
BSR	Bactérias sulfato redutoras
Ca	Cálcio
CaO ₂	Peróxido de cálcio
Ca(NO ₃) ₂	Nitrato de cálcio
C _A	Fator de turbulência
CBO ₅	Carência bioquímica de oxigénio
Cl	Cloro
C _{eq}	Concentração de sulfureto de hidrogénio em equilíbrio no ar
CH ₄	Metano
CQO	Carência química de oxigénio
CQO _s	Carência química de oxigénio solúvel
CO ₂	Dióxido de carbono
D	Diâmetro da conduta
d[S]/dt	Taxa de formação da concentração de sulfuretos em águas residuais
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
Fe	Ferro
Fe ²⁺	lão ferro ferroso
Fe ³⁺	lão ferro férrico
Fe(OH) ₂	Hidróxido ferroso
Fe(OH) ₃	Hidróxido férrico
FeCl ₂	Cloreto ferroso
FeCl ₃	Cloreto férrico
FeS	Sulfureto de ferro
g	Aceleração gravítica
h	Altura da Lâmina líquida
H ⁺	lão hidrogénio
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogénio
H ₂ S	Sulfureto de hidrogénio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HS ⁻	lão hidrogenossulfureto
HSO ₄ ⁻	lão bissulfato
j	Proporção de gás sulfídrico dissolvido nos sulfuretos dissolvidos
K ₀	Constante empírica
KMnO ₄	Permanganato de potássio
Mg(OH) ₃	Hidróxido de magnésio

N	Azoto
Na	Sódio
NaClO	Hipoclorito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NaNO ₃	Nitrato de Sódio
N ₂	Azoto
NH ₃	Amoníaco
NH ₄	Azoto amoniacal
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NO ₃ ⁻	lão nitrato
NR 15	Norma regulamentadora 15 (Brasil)
O ₂	Oxigénio
OD	Oxigénio dissolvido
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
OUR	Taxa de utilização de oxigénio
p	Pressão parcial do gás no ar
P	Fósforo
pK _s	Constante de ionização
PVC	Policloreto de vinil
q	Razão entre a concentração de gás sulfídrico no ar e a concentração de equilíbrio definida pela Lei de Henry
Q	Caudal
s	Inclinação da linha de energia
S	Enxofre
S ⁰	lão enxofre elementar
S ²⁻	lão sulfureto
SO ₄ ²⁻	lão sulfato
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
S _i	Fluxo de sulfuretos de hidrogénio a partir da superfície de escoamento
T	Temperatura do efluente bruto
t	Tempo de retenção na conduta
TOC	Carbono orgânico total
TRH	Tempo de retenção hidráulico
V	Velocidade média de escoamento
VLE	Valor limite de emissão
x	Fração molar de equilíbrio do gás em solução

1. Enquadramento e Objetivos da Dissertação

As águas residuais podem ser drenadas de edificações habitacionais, estabelecimentos comerciais e indústrias, podendo também estar associadas a águas pluviais (Metcalf & Eddy, 2014).

Segundo o Decreto-Lei nº 152/97 de 19 de junho, as águas residuais podem ser classificadas em três categorias: água residual doméstica; água residual industrial; e águas urbanas. As características das águas residuais foram alvo de estudo durante vários anos, existindo um elevado número de autores que identificam valores típicos de cargas poluentes para cada tipo de águas (Butler & Davies, 2004; Henze et al., 1996). Porém, devido à sua variabilidade é difícil de identificar qualitativamente os seus constituintes, variando consoante a localização e sazonalidade, entre outras condições (Metcalf & Eddy, 2014).

Para a drenagem das águas residuais são utilizados sistemas de drenagem, considerados como um elemento fundamental nas infraestruturas urbanas. Estes sistemas, englobam conjuntos de redes de drenagem que promovem a recolha das águas residuais, com a finalidade de as transportar para uma estação de tratamento final (Butler & Davies, 2004). Contudo, na operação de transporte dos efluentes, ocorrem alguns processos de degradação, que alteram a qualidade das águas residuais, principalmente, em consequência da atividade biológica anaeróbia, originando odores indesejáveis (Henze et al., 1996).

Os odores em redes de drenagem de águas residuais têm origem na degradação anaeróbia da matéria orgânica, presente nas águas residuais de natureza doméstica. A ocorrência de condições sépticas, especialmente nos sistemas elevatórios de águas residuais, com tempos de retenção hidráulicos elevados, quer no poço de bombagem das estações elevatórias, quer na conduta elevatória, potenciam a formação de compostos odoríferos. Por conseguinte, estes compostos têm propensão a serem libertados para a atmosfera, originando odores em locais de elevada turbulência e/ou existência de uma interface ar-água (Butler & Davies, 2004).

Num sistema de drenagem de águas residuais um dos principais compostos odoríferos são os compostos sulfurosos, nomeadamente o sulfureto de hidrogénio. A presença de sulfuretos em águas residuais, propicia a formação de sulfureto de hidrogénio, que através da sua libertação para a atmosfera sob a forma de gás sulfídrico pode resultar em consequências corrosivas, tóxicas e de odores fétidos, criando a necessidade de efetuar um controlo, monitorização e manutenção dos sistemas (Hvitved-jacobsen et al., 2013).

As estratégias de controlo para a formação de sulfuretos podem ser concretizadas recorrendo a diversos métodos, que se dividem em dois grupos, dada a sua natureza, podendo ser de natureza química ou mecânica (Matos, 2000). Na base da divergência dos diferentes métodos encontram-se as características hidráulicas dos sistemas de drenagem, bem como a qualidade das águas residuais, criando a necessidade de efetuar um estudo prévio das situações

existentes.

A presente dissertação tem como objetivo a avaliação da formação de sulfuretos num sistema de drenagem urbano de águas residuais domésticas. Com o intuito de controlar a formação de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa e, posteriormente, a sua libertação para a atmosfera na fase gasosa, sob forma gás sulfídrico. Assim, este trabalho incide na problemática da ocorrência de odores indesejáveis, oriundos da libertação de gás sulfídrico em zonas habitacionais, na região de Sesimbra.

A formação de sulfuretos em sistemas de drenagem urbanos de águas residuais domésticas é considerada, uma das maiores problemáticas enfrentadas pela área da Hidráulica Urbana, devido à imprevisibilidade e dificuldade de quantificação dos processos e fatores que influenciam a sua formação, sobretudo na exploração dos sistemas com alguma dimensão

Para este caso de estudo analisaram-se as características hidráulicas de escoamento, a qualidade dos efluentes e a potencial formação de gás sulfídrico, em várias condutas de um sistema de drenagem de águas residuais urbana em alta, pertencentes ao Subsistema Lagoa/Meco. De referir, que neste subsistema foram selecionados os troços associados aos locais afetos a este problema, sendo constituídos na sua íntegra por condutas de elevação de caudal, ou seja, com escoamento sob pressão, na ausência de oxigénio. Estudando, ainda, a utilização de sais férricos, nomeadamente, cloreto de ferro (FeCl_3), como estratégia de controlo para a formação de sulfuretos em águas residuais.

O presente caso pretende contribuir com o estudo de uma situação real, identificando potenciais focos do problema de odores, e o potencial do cloreto férrico como estratégia de controlo ou mitigação do problema da formação de sulfuretos.

2. Impactes da Presença de Enxofre nas Águas Residuais

2.1. Sistemas de Drenagem de Águas Residuais

2.1.1. Enquadramento

Este capítulo tem como objetivo a caracterização dos sistemas de drenagem urbana de águas residuais domésticas, bem como a contextualização da situação existente em Portugal. Como tal, apresentam-se os principais aspetos de gestão técnica dos sistemas de drenagem urbana, nomeadamente as suas componentes e os seus modos de operação, bem como os processos que decorrem da sua operação e, avaliando os constituintes das águas residuais domésticas. Estes últimos aspetos referidos têm uma importância fundamental para garantir um bom desempenho dos sistemas de águas residuais.

O crescimento populacional, aliado ao facto da maioria da população viver em cidades ou em grandes centros urbanos, conduziu ao aumento da área de solo edificado. Como consequência do aumento dos índices de urbanização, foram provocadas alterações no ciclo hidrológico natural. Esta urbanização conduziu à intensificação da utilização de água para diversos usos e, conseqüentemente, a um aumento da produção de água residual (Butler & Davies, 2004).

A drenagem de águas residuais e/ou pluviais é efetuada através de sistemas de drenagem urbanos. Os principais objetivos destes sistemas pressupõem a recolha, o transporte e a descarga final dos efluentes brutos de águas residuais numa estação de tratamento de águas residuais (ETAR). E, assim, assegurar as condições de descarga, de acordo com os objetivos de qualidade do meio recetor (Henze et al., 1996).

No final do século XX verificou-se um intenso crescimento demográfico em zonas urbanas, resultando numa polarização territorial. Nesse quadro de crescimento perspetivou-se um crescimento contínuo no século XXI, projetando que em 2025 cerca de 58% da população mundial habite em regiões urbanas (UNFPA, 2002).

Em 1999, em Portugal perspetivou-se um aumento do atendimento dos serviços de saneamento, com a construção e reabilitação dos sistemas de drenagem, de modo a servir 90% da malha urbana, até ao ano 2006 (MAOT, 2000). No entanto, segundo um balanço efetuado ao PEAASSAR II o objetivo estabelecido para o atendimento ao serviço de saneamento por parte da população rondava, ainda, os 80% da malha urbana abrangida. No âmbito deste diagnóstico, destacam-se os constrangimentos no grau de utilização de algumas infraestruturas, na adesão dos utilizadores ao serviço (em baixa) e a ligação dos sistemas municipais aos multimunicipais, com valores abaixo do que seria de esperar (MAOT, 2014). Deste modo, até 2020 estavam previstos investimentos, com o intuito de cumprir os objetivos delineados em 1999 (MAOT, 2014).

Atualmente a sustentabilidade é a questão com maior ênfase, dada a escassez de recursos, surgindo a necessidade de otimização e poupança dos recursos, através de uma gestão integrada dos sistemas de drenagem de águas residuais. A gestão destas infraestruturas,

tona-se necessária, devendo ser efetuada de forma sustentável, tendo em conta as limitações financeiras, o aumento de exigências regulamentares, a degradação dos sistemas devido ao seu envelhecimento, a qualidade do serviço prestado aos utilizadores, e as obrigações estabelecidas pelas entidades reguladoras. Nesta gestão é fundamental utilizar os meios ao dispor das entidades que possam contribuir para uma gestão integrada eficaz e eficiente dos sistemas de drenagem de águas residuais domésticas (MAOT, 2014).

2.1.2. Sistemas de Drenagem Urbanos de Águas Residuais Domésticas

Os sistemas de drenagem urbana são infraestruturas de interação entre o ciclo natural da água e as atividades humanas. Esta interação combina, principalmente, duas atividades: a recolha e o transporte das águas residuais urbanas, domésticas ou industriais até um local de tratamento – ETAR; e a condução das águas pluviais, que com o aumento das áreas edificadas, diminui a capacidade dos solos em absorver a precipitação, criando a necessidade de construção de sistemas de drenagem de águas pluviais até um destino final adequado (Butler & Davies, 2004).

As águas residuais domésticas contêm geralmente uma mistura complexa de substrato solúveis e não solúveis, orgânicos e inorgânicos, aparentando normalmente uma cor acinzentada, com um cheiro característico a mofo (Butler & Davies, 2004; Marleni et al., 2012).

Nos sistemas de drenagem e nas estações de tratamento de águas residuais ocorrem processos físicos, químicos e biológicos durante o seu transporte, alterando gradualmente os parâmetros qualitativos das águas residuais (Marsalek et al., 2008).

As concentrações de substratos dissolvidos e substâncias insolúveis são determinantes para a avaliação da qualidade das águas residuais. No entanto, a qualidade das águas residuais é sujeita a uma alteração significativa de qualidade durante o seu transporte, antes da chegada às estações de tratamento (Marsalek et al., 2008). Estas alterações ocorrem especialmente quando os tempos de retenção hidráulicos dos efluentes nos equipamentos e infraestruturas dos sistemas de drenagem são elevados. O aumento do tempo de retenção hidráulico propicia que a decomposição das águas residuais ocorra em condições com falta de oxigénio, levando à formação de compostos odoríferos, resultando na libertação de odores indesejáveis (Marleni et al., 2012).

A avaliação da qualidade das águas residuais é baseada em parâmetros físico-químicos e biológicos, para avaliar a presença de constituintes, tais como a quantidade de matéria orgânica e das cargas poluentes que afetam os processos de transformação do efluente (Butler & Davies, 2004).

2.1.3. Constituintes das Águas Residuais Domésticas

Os parâmetros de qualidade das águas residuais são avaliados através das concentrações de várias componentes, tais como os sólidos, matéria orgânica, compostos de azoto, nomeadamente nitratos, compostos de fósforo e de enxofre, principalmente (Butler & Davies, 2004). Estes parâmetros são muito importantes para o entendimento dos processos de

transformação que ocorrem nas águas residuais (Marsalek et al., 2008).

O oxigénio devido às suas características em águas residuais é referido como oxigénio dissolvido (OD), sendo um dos parâmetros mais importantes nas águas residuais que determina se as condições são aeróbias, anaeróbias ou anóxicas, influenciando a atividade metabólica dos microrganismos (Hvitved-jacobse et al., 2013; Li et al., 2013). As condições de anaerobiose ou aerobiose, são definidas como um dos principais fatores que controlam os processos inerentes à transformação da qualidade das águas residuais.

A carência química de oxigénio (CQO), carbono orgânico total (TOC) e os sólidos suspensos voláteis (SSV) são normalmente usados para caracterizar a concentração de compostos orgânicos em águas residuais (Hvitved-jacobsen et al., 2013). Ao passo que a carência bioquímica de oxigénio (CBO₅) é utilizada para indicar a quantidade de matéria orgânica facilmente biodegradável (Su & Puertas, 2005).

A biodegradabilidade das águas residuais é definida pela relação CBO₅/CQO, e uma relação elevada de CBO₅/CQO significa águas residuais rapidamente biodegradáveis, enquanto uma relação baixa indica que a biodegradabilidade pode ser difícil e/ou prolongada de atingir (Vollertsen & Hvitved-Jacobsen, 2002).

A avaliação da biodegradabilidade da matéria orgânica, permite avaliar, o tipo de processo de tratamento adequado para as águas residuais, consoante as suas características (Sperling, 2007). Segundo, Sperling (2007) em águas residuais urbanas a razão CBO₅/CQO pode variar entre 0,42 e 0,59, sendo usual utilizar o valor 0,5. No entanto, dependendo do valor desta razão é passível retirar conclusões em relação ao potencial de biodegradação. A Tabela 2.1 apresenta rácios típicos para águas residuais domésticas.

Tabela 2.1 – Relação de CBO/CQO em águas residuais domésticas (Sperling, 2007).

Rácio	Baixo	Médio	Elevado
CBO/CQO	< 0,3	0,3 – 0,5	>0,5

As águas residuais domésticas, normalmente apresentam características biodegradáveis, embora a presença de novas substâncias, possa por exemplo, pôr em causa essa biodegradabilidade (Sperling, 2007). Nestas condições a atividade dos microrganismos que degradam a matéria orgânica pode ser reduzida por efeitos de inibição, atribuídos à variedade destes compostos orgânicos e/ou inorgânicos (Malina et al., 1992).

A presença de determinados compostos pode estar associada à existência de condições de anaerobiose, distinguindo-se nestas situações, por exemplo, a presença sulfuretos.

Na presença de sulfuretos ocorre o processo de formação de sulfureto de hidrogénio (H₂S), composto tóxico em águas residuais domésticas, formado na presença de concentrações elevadas de sulfatos (SO₄²⁻) e em condições de anaerobiose. Na formação deste composto tóxico intervêm, ainda, bactérias sulfato redutoras (BSR), que exercem uma forte concorrência às bactérias metanogénicas (bactérias responsáveis pela formação de metano), na competição pelo

substrato. Ou seja, na degradação do material orgânico fermentável presente em solução aquosa (Malina et al., 1992). Como tal, no processo metabólico das BSR, em termos de massa por cada grama de CQO consumida, 1,5g de SO_4^{2-} são reduzidos a H_2S , sendo que em águas residuais com elevadas concentrações de CQO e uma razão CQO/ SO_4^{2-} superior a 7,5, existe a criação de condições potencialmente favoráveis à formação de sulfuretos (Malina et al., 1992).

A concentração de matéria orgânica em águas residuais torna-se bastante importante para a avaliação das transformações químicas e biológicas, e para interpretação dos processos que nelas ocorrem (Nielsen et al., 1992).

Nos sistemas de drenagem de águas residuais existem outros parâmetros importantes, como o azoto, fósforo e enxofre, que também desempenham um papel significativo nos processos metabólicos (Vollertsen & Hvitved-Jacobsen, 2000).

As águas residuais contêm, em regra, um ou mais compostos de enxofre e de azoto. De entre as muitas espécies destes compostos que existem, as principais formas encontradas em águas residuais são as termodinamicamente mais estáveis em solução aquosa e à temperatura e pressão atmosférica normal. Da oxidação dos compostos azotados e dos compostos sulfatados pode resultar a produção de metano e sulfureto de hidrogénio, respetivamente. Estes compostos são prejudiciais nos sistemas de drenagem causando impactos, tanto a nível da corrosão de infraestruturas como de efeitos de toxicidade para a saúde pública (Butler & Davies, 2004).

As características das águas residuais domésticas foram amplamente estudadas por vários autores, o que permitiu definir um conjunto de valores típicos para estas águas. Na Tabela A 3, encontram-se alguns valores que permitem caracterizar as águas residuais domésticas (Butler & Davies, 2004).

2.1.4. Processos nos Sistemas de Drenagem Urbanos de Águas Residuais

Os sistemas de drenagem de águas residuais são constituídos essencialmente por um conjunto de componentes principais que incluem, em regra, para além das tubagens e dos componentes em infraestruturas prediais, elementos acessórios (câmaras de visita, câmaras de corrente de varrer, sarjetas, sumidouros e descarregadores) e instalações complementares (estações elevatórias, bacias de retenção, sifões invertidos e descarregadores) (Butler & Davies, 2004).

Os sistemas de drenagem de águas residuais podem ser classificados, consoante a finalidade a que se destinam e a natureza das águas residuais que transportam, de acordo com o Decreto Regulamentar 23/95 de 23 de agosto, como: sistemas separativos; sistemas unitários e sistemas mistos.

Nos sistemas unitários, as águas residuais domésticas e pluviais são recolhidas e transportadas pelo mesmo coletor. Enquanto num sistema separativo estes dois tipos de águas são recolhidos e transportados em coletores distintos. Por último, os sistemas mistos admitem na rede de drenagem de águas residuais a recolha e o transporte dos dois tipos de águas, funcionando do mesmo modo que os dois sistemas anteriores (Butler & Davies, 2004);

Degrémont, 1989).

Atualmente, o sistema separativo é considerado a melhor opção construtiva em sistemas de drenagem de águas residuais domésticas, operando eficazmente no tratamento de efluentes nas estações de tratamento. Neste sistema o modo de operação separa as águas residuais domésticas das águas pluviais, transportando as águas residuais até à ETAR para o seu tratamento. Ao passo que as águas pluviais ou similares são descarregadas diretamente no meio recetor, impedindo a diluição dos efluentes residuais domésticos por parte das águas pluviais (Degrémont, 1989; Henze et al., 1996).

Basicamente, a rede de drenagem de águas residuais é constituída por um conjunto de tubagens dispostas ao longo de arruamentos, bem como outros elementos acessórios de recolha de águas residuais através de ligações aos ramais prediais. Estas tubagens de acordo com a sua funcionalidade, numa rede drenagem denominam-se por intercetores, quando recolhem lateralmente águas residuais de outras tubagens, para além dos ramais prediais. Por outro lado, quando não existe ligações de percurso no desenvolvimento das tubagens, que transportam o efluente até ao meio recetor ou até uma estação de tratamento, denomina-se de emissário. Estes emissários podem, ainda, ser designados de terrestres ou submarinos (Sousa & Marques, 2014).

As condições de escoamento permitem classificar o sistema de drenagem de águas residuais quanto ao seu tipo de sistema, podendo ser distinguido caso as condições de escoamento se processem com superfície livre ou sob pressão (Quintela, 1981). Nos sistemas de drenagem de águas residuais o escoamento processa-se por tubagens de secção circular, com uma capacidade máxima de transporte e, conseqüentemente, um máximo caudal transportado que varia com as condições de escoamento. No entanto, em redes de drenagem gravíticas o escoamento processa-se em condições de escoamento com superfície livre, não correspondendo o caudal transportado à máxima altura líquida da secção dos coletores. Ao passo que o escoamento sob pressão o caudal é transportado em elevação nas condutas, por bombagem, em secção cheia, correspondendo à altura máxima da secção. No entanto, em casos excepcionais existe o transporte gravítico em secção cheia (Quintela, 1981; WEF, 2003).

Assim, pode-se aferir que o escoamento sob pressão se processa em secção cheia, recobrando o efluente líquido transportado o biofilme de toda a zona interna das tubagens, enquanto no escoamento gravítico com superfície livre existe uma atmosfera superior no interior da tubagem. (Hvitved-jacobsen et al., 2013).

A utilização de órgãos que se destinam a elevar as águas residuais como, por exemplo, estações elevatórias, tornam-se essenciais nos casos em que é necessário superar obstruções geográficas e evitar escavações profundas que seriam necessárias para o escoamento gravítico (Quintela, 1981). Contudo, esta necessidade condiciona os processos dinâmicos de ventilação dos sistemas, efetuando-se o escoamento sob pressão e não existindo uma interface ar-líquido no interior das tubagens (Nielsen et al., 1992).

No transporte das águas residuais ocorrem alterações na qualidade das águas,

decorrentes de processos físicos, químicos e biológicos. Estes processos complexos não são apenas associados a concentrações dos seus constituintes, como sólidos, oxigênio, matéria orgânica, mas também a condições de potencial redox. (Hvitved-jacobsen et al., 2013).

Quando a presença de oxigênio nas águas residuais é extremamente baixa, predominam as condições de anaerobiose nos processos metabólicos, o nitrato e outros compostos azotados presentes atuam como aceitador de elétrons em vez do oxigênio na oxidação da matéria orgânica (Hvitved-jacobsen et al., 2013).

Alguns processos em condições aeróbias e anaeróbias desenvolvem reações de hidrólise, degradação e fermentação (Vollertsen & Hvitved-Jacobsen, 2000). Em condições de aerobiose os processos bioquímicos decorrem da decomposição de grandes compostos em moléculas mais pequenas na presença de enzimas catalíticas, bem como em condições de anaerobiose em reações de hidrólise (Vollertsen & Hvitved-Jacobsen, 2000). A fermentação, também é um processo metabólico de conversão de grandes compostos em pequenas moléculas, tal como ácidos gordos na ausência de oxigênio. O principal produto obtido através da fermentação em águas residuais são os ácidos gordos voláteis, sulfuretos e metano (Lee et al., 2013).

Os processos aeróbios em águas residuais são relativamente rápidos em comparação com os anaeróbios. Estes processos ocorrem durante o transporte das águas residuais provocando a alteração da qualidade das mesma, com a redução da concentração de substrato orgânico biodegradável através da produção de biomassa heterotrófica (Hvitved-jacobsen et al., 2013).

No escoamento gravítico em superfície livre nos coletores existe uma atmosfera superior, que permite o processo dinâmico de ventilação das águas residuais, com transferências da massa ar-líquido, onde o oxigênio é transferido constantemente para a veia líquida do efluente (Nielsen et al., 1992). Este processo dinâmico de ventilação ocorre a uma taxa que é influenciada por inúmeros fatores, dependendo do regime de escoamento. A taxa de ventilação pode ser calculada através de modelos de simulação com equações empíricas, no entanto, são dificilmente quantificáveis as necessidades de oxigênio em sistemas de drenagem de águas residuais (Lahav, Binder, & Friedler, 2006).

Os processos que ocorrem em condições aeróbias nas águas residuais, contribuem para a transformação de matéria orgânica, quando presentes as condições ótimas de temperatura e pH (Nielsen et al., 2006). Em todo o caso, os processos de alteração na qualidade das águas residuais em condições aeróbias, são mais preponderantes durante os períodos secos, quando os compostos nas águas residuais não estão diluídos por infiltrações de águas pluviais e as temperaturas são mais elevadas (Flamink et al., 2005).

O processo aeróbio diminui a matéria orgânica solúvel e biodegradável em águas residuais. No entanto, a remoção de fosforo e o processo de desnitrificação também são reduzidos, sendo que o baixo conteúdo de matéria tem um efeito negativo sobre a eficiência da

potencial de remoção destes constituintes das águas residuais (Almeida et al., 1999). Logo, é importante compreender as transformações dos constituintes das águas residuais, investigando os processos que ocorrem nas mesmas, principalmente durante o seu transporte.

A hidrólise, fermentação, metanogénese e oxidação/redução de compostos sulfurosos são os processos dominantes sob condições de anaerobiose (Hvitved-jacobsen et al., 2013). Nos processos anaeróbios a hidrólise e a transformação de substratos hidrolisáveis em biodegradáveis e fermentáveis de substrato é efetuado através do efeito de enzimas (Nielsen et al., 1992). Os produtos de fermentação são produzidos pela transformação de substrato facilmente biodegradáveis em, substratos fermentáveis e ácidos gordos voláteis (Lee et al., 2013).

2.2. Propriedades do Sulfureto de Hidrogénio em Águas Residuais

2.2.1. Enquadramento

Neste capítulo, aborda-se o ciclo de enxofre nas redes de drenagem urbana, integrado no potencial problema decorrente do processo de formação de sulfureto de hidrogénio, isto é, na corrosão de tubagens e equipamentos constituintes dos sistemas de drenagem urbanos de águas residuais domésticas, bem como aspetos relacionados com a saúde pública e odor. (Park et al., 2014; Pomeroy & Bowlus, 1946)

A avaliação e antecipação de problemas com os sulfuretos são complicadas e passíveis de grande variabilidade, pelo que existe uma necessidade de rever o conhecimento existente e desenvolver metodologias novas e confiáveis para a sua previsão e controle. Um dos principais objetivos deste capítulo é, portanto, relativamente ao enxofre fornecer uma visão geral da sua presença nas águas residuais e os métodos para prever e prevenir a formação de sulfureto de hidrogénio.

2.2.2. Natureza dos Sulfuretos

O enxofre existe na natureza sob diferentes formas, originando compostos sulfurosos na forma particulada ou dissolvida e nas formas inorgânicas ou orgânicas, cuja mobilidade e transformação através da biosfera é caracterizada através do ciclo de enxofre, Figura 2.1, envolvendo várias reações de oxidação-redução (ASCE, 1989; EPA, 1985). Estes compostos são incorporados no material celular orgânico, integrando-se, desta forma no ciclo de enxofre, sendo de referir que na presente dissertação serão abordados apenas os sulfuretos inorgânicos como sulfuretos.

Os sulfuretos inorgânicos podem ser divididos em sulfuretos solúveis e não solúveis em água. A solubilidade dos sulfuretos depende da concentração de determinados elementos metálicos, como o ferro, o zinco, o cobre ou o chumbo, normalmente presentes, embora em baixas concentrações nas águas residuais domésticas. Salientando que em função do pH na massa líquida, a reação de elementos metálicos com os sulfuretos, originam partículas em suspensão suscetíveis de precipitar (EPA, 1985).

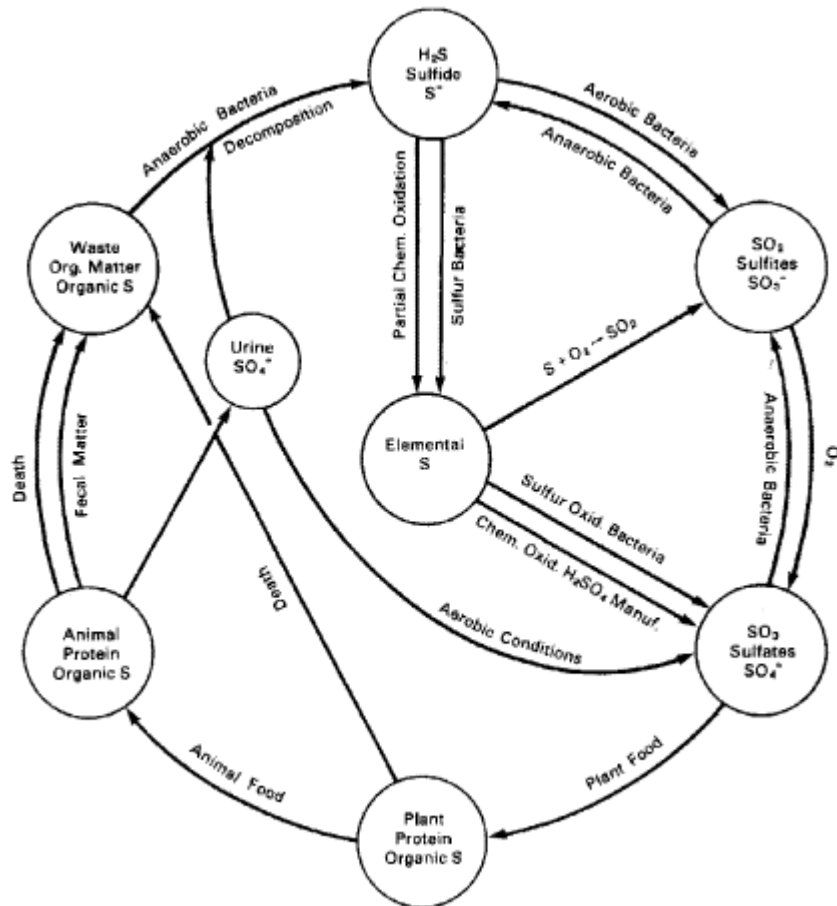


Figura 2.1 – Ciclo de enxofre (EPA, 1985).

Em águas residuais é expectável a presença de compostos de enxofre, podendo ter maior expressão se para além das descargas de águas residuais domésticas existirem aflúências de águas residuais industriais e infiltração de águas subterrâneas com elevadas concentrações de compostos sulfurosos (Matos & Sousa, 1992). As águas residuais domésticas contêm normalmente entre 3 a 6 mg/l de compostos de enxofre, principalmente de origem proteica, com um acréscimo em cerca de 4 mg/l de compostos sulfurosos inorgânicos, sob a forma de sulfatos dissolvidos nos efluentes, derivados dos detergentes de origem doméstica. (Pomeroy & Bowlus, 1946). Pelo que os teores em enxofre apresentam-se em quantidade suficiente para a formação de sulfureto de hidrogénio (ASCE, 1989).

Quando consideramos as águas residuais, todos os compostos sulfurosos podem contribuir, potencialmente, para a formação de sulfuretos, quando sujeitos a condições de temperatura e pressão atmosférica em solução aquosa, considerando-os termodinamicamente estáveis. De entre os vários compostos sulfurosos as formas inorgânicas mais estáveis incluem: o ião sulfato (SO_4^{2-}); ião bissulfato (HSO_4^-); enxofre elementar (S^0); ião sulfureto (S^{2-}); ião hidrogenossulfureto (HS^-); e sulfureto de hidrogénio (H_2S) (ASCE, 1989). As três últimas formas são consideradas solúveis, encontrando-se na prática, somente o ião HS^- e H_2S em águas residuais domésticas, devido ao seu intervalo de pH que varia entre 6,5 a 8,5. Estes sulfuretos inorgânicos solúveis dissociam-se em soluções aquosas, segundo reações reversíveis,

correspondentes às expressões 2.1 e 2.2 (EPA, 1985).



As proporções relativas destes compostos em solução aquosa dependem do pH, relacionando-se conforme expresso nas expressões 2.3 e 2.4.

$$\log \left(\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \right) = \text{pH} - \text{pK}_1 \quad 2.3$$

$$\log \left(\frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \right) = \text{pH} - \text{pK}_2 \quad 2.4$$

Onde, $[\text{H}_2\text{S}]$, $[\text{HS}^-]$ e $[\text{S}^{2-}]$ representam a atividade das concentrações molares dos respectivos compostos (mol/l) e o pH representa o valor em solução aquosa. Enquanto, as constantes pK_1 e pK_2 representam os logaritmos negativos das constantes de ionização.

A distribuição das concentrações representada na Figura 2.2, demonstra o equilíbrio das espécies H_2S , HS^- e S^{2-} em função do pH na solução aquosa, admitindo pK_1 igual a 7 e pK_2 igual a 14. A constante pK_1 depende da temperatura e da força iônica da solução aquosa. Estas características do efluente são muitas vezes difíceis de quantificar, pelo que se assume como razoável um valor de pK_1 constante, equivalente a 7 para águas residuais domésticas. Relativamente à constante pK_2 , esta diz respeito à constante de ionização, cujo valor de referência é 14. Não obstante, a variação habitual do pH nas águas residuais oriundas de efluentes domésticos variam entre 6 e 8, pelo que a concentração do ião sulfato nas mesmas é praticamente nula. As concentrações de H_2S e de HS^- são, neste caso, as duas espécies predominantes, verificando para um valor neutro de pH um equilíbrio entre ambas as concentrações (EPA, 1985).

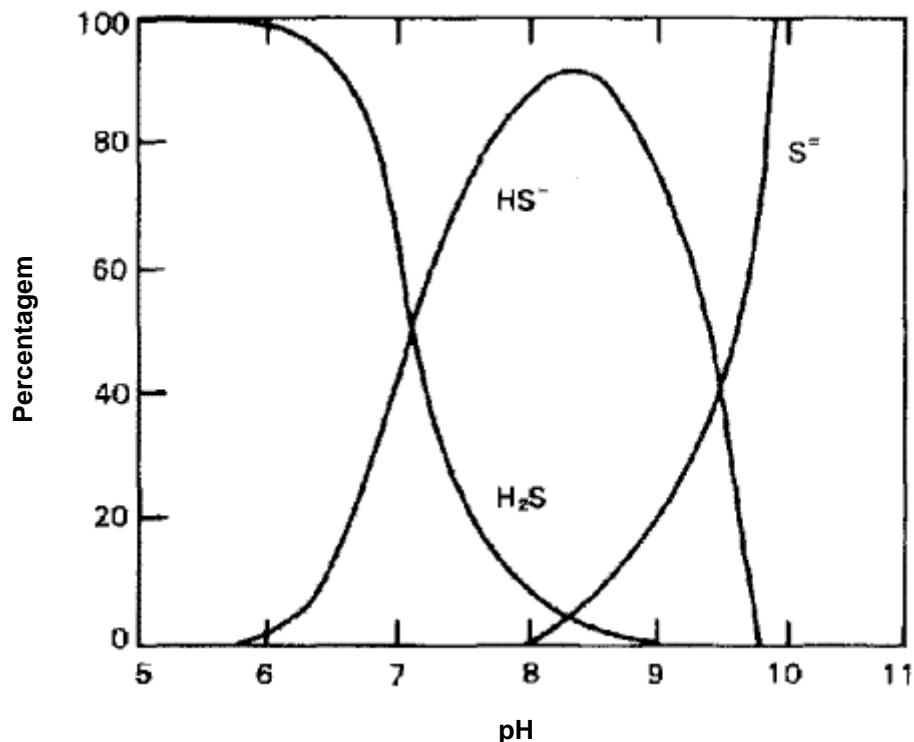


Figura 2.2 – Distribuição das concentrações de equilíbrio das espécies H₂S, HS⁻ e S²⁻, em função do pH em solução aquosa (EPA, 1985).

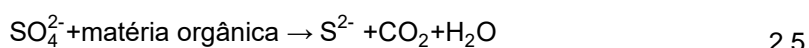
A concentração de H₂S para um pH igual a 7 representa cerca de 50% de sulfuretos dissolvidos na massa líquida, ao passo que, para um pH inferior a 6 representa cerca de 90% dos sulfuretos dissolvidos. Isto revela que a concentração de H₂S aumenta com a diminuição do pH da massa líquida (EPA, 1985; Nielsen et al., 2006). Assumindo um pH igual a 7 para o pK₁, a proporção de H₂S e HS⁻ tende a estar em equilíbrio, e a pK₂ para um pH igual a 8,5, encontram-se as porções de HS⁻ e S⁰ em equilíbrio (EPA, 1985).

A distinção entre as diferentes espécies de sulfuretos é significativa, porque apenas o H₂S pode passar da fase aquosa para a fase gasosa e, assim, criar problemas de odores e corrosão. Quando o H₂S se liberta da massa líquida e aparece sob a forma gasosa, é corrente designar o sulfureto de hidrogénio como gás sulfídrico. Sempre que as condições para a sua formação ocorrem e o gás sulfídrico é libertado da massa líquida, é reposto o equilíbrio, de forma praticamente instantânea, como representado na expressão 2.3. Isto leva a que as concentrações de H₂S e do HS⁻ em solução aquosa tendam a voltar ao estado de equilíbrio. A Figura A 1, em anexo, permite aferir as proporções de H₂S e do HS⁻ dissolvido em sulfuretos. Demonstra-se, assim, a importância de quantificar os sulfuretos dissolvidos presentes na massa líquida das águas residuais, bem como o pH, de modo a estimar o potencial de formação de H₂S. Com a quantidade de sulfuretos totais inorgânicos na forma solúvel a variar em águas residuais domésticas entre os 70 a 90%, de acordo com o pH e a quantidade de metais presentes (EPA, 1985).

2.2.3. Formação de Sulfuretos de Hidrogénio

O sulfureto de hidrogénio foi reconhecido como um problema universal e omnipresente nos sistemas de drenagem urbanos, sendo uma das espécies de sulfuretos precursoras da ocorrência de problemas de odores e corrosão, incitando investigações de processos nas redes de drenagem domésticas nas últimas décadas (Boon, 1995; Pomeroy & Bowlus, 1946).

Em geral, de entre as várias origens que conduzem à formação de sulfuretos, a mais comum advém da redução bioquímica do SO_4^{2-} , seguida da oxidação da matéria orgânica, na presença de bactérias anaeróbias. Esta reação pode ser traduzida, simplificada, pela expressão 2.5. Em consequência desta reação, ocorre a libertação de S^{2-} que reage com os H^+ livres presentes em solução aquosa do efluente bruto, originando HS^- (expressão 2.2). Este, por sua vez, quando combinado com H^+ dá origem à formação de H_2S (expressão 2.1). Estas reações podem ser traduzidas, de forma simplificada, através da expressão 2.6 (ASCE, 1989).



No processo de oxidação bioquímica da matéria orgânica, as bactérias anaeróbias removem átomos de hidrogénio, tendo um ganho de energia durante o processo de transferência do H^+ para o seu recetor. Em condições de aerobiose, o oxigénio livre é o recetor final dos átomos de hidrogénio, resultando assim a reação de redução do oxigénio em água, como produto final. No caso inverso, na ausência de oxigénio livre, compostos com oxigénio na sua composição podem funcionar como recetores finais dos átomos de hidrogénio (EPA, 1985).

Na Tabela 2.2, são identificados os possíveis recetores de hidrogénio e os produtos finais de reações que podem ocorrer em coletores de águas residuais.

Tabela 2.2 – Identificação de reações em coletores de águas residuais (adaptado de EPA 1985).

Número de ordem	Recetores de Hidrogénio	Átomos Hidrogénio adicionados	Produtos Finais Reduzidos
(1)	O_2	4 H^+	2 H_2O
(2)	2 NO_3^-	12 H^+	$\text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
(3)	SO_4^{2-}	10 H^+	$\text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$
(4)	Compostos orgânicos oxidados	x H^+	Compostos orgânicos reduzidos
(5)	CO_2	8 H^+	$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

As reações identificadas na Tabela 2.2, com números de ordem (1), (2) e (5) não originam compostos odoríferos, como produto final. Em contrapartida as reações (3) e (4)

resultam em compostos odoríferos, como é o caso respectivo do sulfureto de hidrogénio e, geralmente, mercaptanos. Saliendo-se que as reações (2) e (5) ocorrem na ausência de oxigénio, utilizando os microrganismos intervenientes os recetores de hidrogénio, pela ordem que se verifica as reações na Tabela 2.2, isto é, primordialmente o oxigénio, depois os nitratos e, por último, na ausência destes, os sulfatos (EPA, 1985).

Em todo o caso, existem microrganismos que não seguem estes pressupostos de utilização de recetores de hidrogénio. As bactérias exclusivamente aeróbias e algumas bactérias anaeróbias apenas empregam como recetor de hidrogénio formas compostas de oxigénio, bem como algumas bactérias facultativas (EPA, 1985).

O sulfureto de hidrogénio é produzido, em regra, pelas BSR, nomeadamente *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*, associadas ao biofilme e sedimentos em tubagens e em instalações complementares da rede de drenagem em condições de anaerobiose (Firer, Friedler, & Lahav, 2008).

O ciclo de enxofre na rede de drenagem está envolvido nas transformações de matéria orgânica e na transferência entre o enxofre, os sulfuretos e os sulfatos. A Figura 2.3 evidencia de forma esquematizada as transformações decorrentes da atividade biológica em processos aeróbios e anaeróbios.

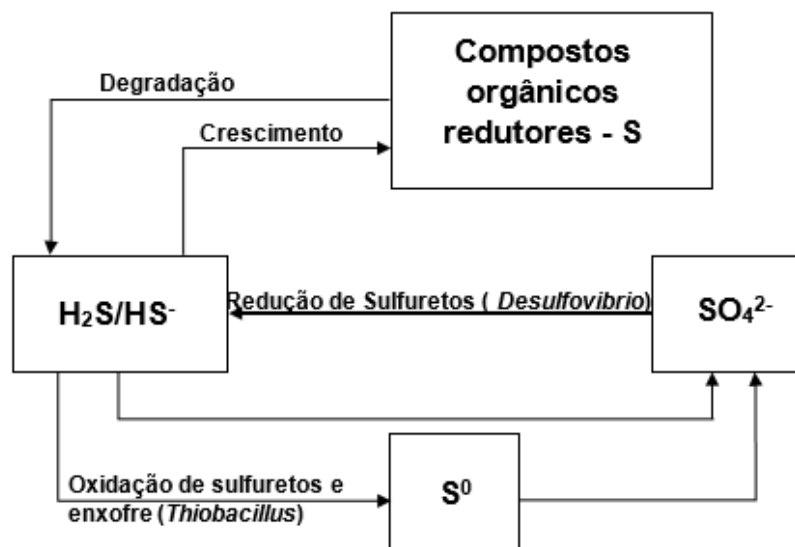


Figura 2.3 – Processo metabólico aeróbio/anaeróbio das bactérias nas redes de drenagem (adaptado de EPA 1985).

A formação de sulfureto de hidrogénio ocorre na massa líquida das águas residuais, no biofilme que se instala no interior das tubagens, bem como nos sedimentos, como é possível observar através da representação esquemática na Figura 2.4 (Nielsen & Hvitved-jacobsen, 1998).

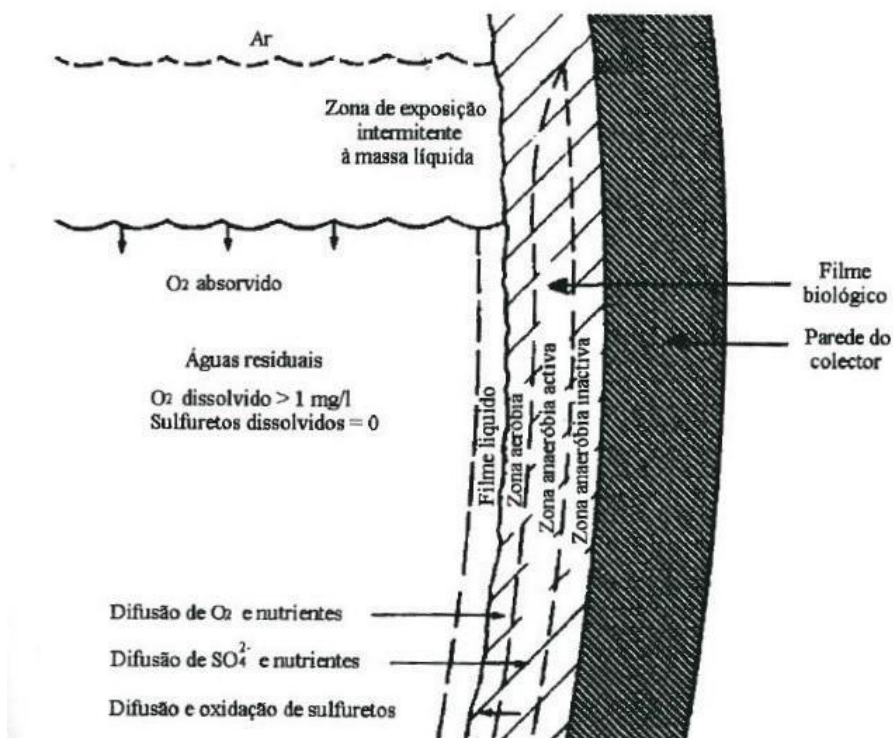


Figura 2.4 – Formação de sulfuretos em coletores de águas residuais em condições de anaerobiose (Matos, 2000).

O crescimento de bactérias sulfato redutoras é um processo lento, desenvolvendo-se predominantemente no biofilme e no interior dos sedimentos, ao invés do interior da massa líquida do efluente, dado que a mobilidade adquirida através do seu escoamento incapacita o crescimento destas bactérias. (Nielsen & Hvitved-jacobsen, 1998). No entanto, em condições de septicidade quando as condições de autolimpeza não são garantidas, é possível ocorrer a formação de sulfuretos no interior da massa líquida. A formação de sulfuretos depende, assim, de diversos fatores e parâmetros hidráulicos, entre os quais se destacam a disponibilidade de matéria orgânica e de sulfatos, a temperatura, o pH, a velocidade média de escoamento, o tempo de retenção hidráulico, a concentração de oxigénio dissolvido e o potencial redox da massa líquida (Pomeroy & Bowlus, 1946).

A formação de sulfuretos depende de vários fatores e parâmetros para a sua formação, inclusive, para a formação de sulfureto de hidrogénio. De entre os vários fatores que potenciam a formação de sulfuretos em sistemas de drenagem urbanos, estão as condições de septicidade (Boon, 1995). Sendo que a espessura relativa das zonas aeróbias e anaeróbias é determinada pelo fornecimento de oxigénio na zona do filme biológico (Nielsen & Hvitved-jacobsen, 1998).

A concentração e a subsequente disponibilidade de sulfatos em águas residuais integram um dos fatores importantes para a formação de sulfuretos. Em águas residuais domésticas o sulfato encontra-se em concentrações superiores a 5-15 mg/l, ou seja, em concentrações que não limitam a formação de sulfuretos em biofilmes ou na massa líquida, visto que em concentrações inferiores a esta o sulfato pode ser limitante e a formação de sulfuretos pode ser reduzida (Nielsen & Hvitved-jacobsen, 1998).

Em sedimentos de águas residuais, o sulfato pode penetrar as camadas interiores dos sedimentos, aumentando o potencial de redução com o aumento da sua concentração na massa líquida dos efluentes. Nestas condições específicas torna-se essencial que os compostos sulfurosos, possam ser recetores de hidrogénio para as BRS (Nielsen et al., 2018). Por outro lado, a quantidade e qualidade, de matéria orgânica biodegradável disponível em águas residuais, também é outro dos fatores que condicionam a formação de sulfuretos, atuando como substrato para a redução do sulfato. Em águas residuais com concentrações elevadas de material orgânico facilmente biodegradável, preferidos pelas BSR, a taxa de redução de sulfato pode ser mais alta do que o normal. No entanto, em águas residuais domésticas, por vezes a CQO pode ser elevada devido à falta de ventilação nas redes de drenagem, potenciando a formação de sulfuretos. (Nielsen & Hvitved-jacobsen, 1998).

As BSR desenvolvem-se num intervalo de pH de 5,5 a 9, começando a existir uma inibição significativa à medida que nos afastamos deste intervalo (EPA, 1985). Na Tabela 2.3 encontram-se os intervalos de pH admitidos por alguns autores e a descrição da sua influência na formação de sulfuretos.

Tabela 2.3 – Influência do pH na formação de sulfuretos (Matos, 1992).

Autor	Intervalos de pH	Influência
Pomeroy e Bowlus (1946)	Entre 7,5 e 8,0	As BSR desenvolvem-se e proliferam facilmente
Colin e Munk – Koefoed (1988)	Entre 5,0 e 9,5	A atividade redutora é superior
Hauser e holder (1988)	Redução do pH de 8,5 para 7,2	A taxa de formação de sulfuretos aumenta em 20 %
	Aumento do pH de 8,5 para 9,5	A taxa de formação de sulfuretos diminui em 20%
ASCE (1989)	Aumento do pH acima de 12,5 durante 30 minutos com a adição de hidróxido de sódio	A formação de sulfuretos é controlada

A temperatura, também, tem um impacto importante na atividade biológica dos microrganismos, principalmente, das bactérias sulfato redutoras, podendo aumentar a taxa de produção de sulfuretos em 7% por cada grau Celsius para temperaturas superiores a 30°C (EPA, 1985). Com um coeficiente de temperatura (Q_{10}) equivalente a 3,0-3,5 por 10°C de aumento de temperatura, a produção de sulfureto é aproximadamente duplicada (Nielsen & Hvitved-jacobsen, 1998). No entanto, o coeficiente de temperatura para a atividade biológica é influenciado pela espessura do biofilme, uma vez que quanto menor a espessura do biofilme, menor será a temperatura para a ocorrência da atividade biológica no seu interior. Deste modo a formação de sulfuretos tende a decair com a redução do biofilme agregado às paredes das

tubagens. Logo, a velocidades consideravelmente altas de escoamento será propício a redução da espessura do biofilme, por via de arrastamento (EPA, 1985).

Consequentemente, como os sulfuretos são produzidos, principalmente, no biofilme a relação área-volume das tubagens das redes de drenagem de águas residuais, afetam a formação de sulfuretos. Ou seja, decorrente do dimensionamento destas redes quanto maior os diâmetros das tubagens menor será a concentração de sulfuretos e, vice-versa, devido à criação de uma atmosfera confinada no seu interior (Pomeroy & Bowlus, 1946). Concluindo, que o sobredimensionamento, principalmente dos coletores, poderia ajudar no controlo para a formação de sulfuretos, pese embora em termos económicos seria pouco viável.

O tempo de retenção hidráulico (TRH) é um parâmetro que afeta o nível de concentração de sulfuretos em águas residuais. O tempo de retenção elevado com condições anaeróbias, devido à ausência de oxigénio é um fator que afeta o nível de concentração de sulfureto nas águas residuais (Pomeroy & Bowlus, 1946).

2.2.4. Libertação de Gás Sulfídrico

O processo de libertação de sulfureto de hidrogénio para a atmosfera, é o principal fenómeno precursor para a ocorrência de problemas relacionados com odores indesejáveis e corrosão nos sistemas de drenagem urbanos de águas residuais domésticas (Boon, 1995). Este processo resulta da transferência de sulfureto de hidrogénio da massa líquida dos efluentes de águas residuais, para a atmosfera na forma de gás sulfídrico (ASCE, 1989; Boon, 1995). A formação de H_2S em solução aquosa não provoca qualquer tipo de problemas no sistema. No entanto, o aprisionamento do H_2S na massa líquida dos efluentes de águas residuais é impossível, ocorrendo sempre que reunidas as condições para o processo de transferência ar-água de H_2S , a libertação de gás sulfídrico. Posto isto, vários estudos de campo revelam concentrações de gás sulfídrico nas atmosferas de sistemas de drenagem de águas residuais urbanas na ordem dos 0,2 a 300 ppm (Matias et al., 2017).

A libertação do gás sulfídrico da massa líquida para a atmosfera está correlacionada com a concentração de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa, a temperatura, o pH e as características hidráulicas do sistema. As características hidráulicas do sistema adquirem uma maior expressividade no caso da existência de locais com quedas. Em particular na ocorrência de quedas abruptas, isto é, em quedas verticais, onde existe uma elevada turbulência, uma vez que a libertação de gás sulfídrico é significativamente mais elevada, quando maior for a turbulência e a existência de um local com uma interface ar-água significativa (Matias et al., 2014; Matias et al., 2017; Yongsiri et al., 2005).

Como consequência, a libertação de gás sulfídrico para atmosfera, ocorre naturalmente, formando-se no interior do filme biológico, e difundindo-se para a massa líquida que já se encontra saturada. Nestas condições, o gás sulfídrico liberta-se naturalmente para a atmosfera superior das condutas e caixas de visita, em concentrações cada vez mais elevadas. Estes elementos, constituintes dos sistemas de drenagem urbanos, normalmente, estão expostos a

condições significativas de humidade condensada, pelo que o gás sulfídrico que se liberta e reage com esta humidade é oxidado, formando ácido sulfúrico (H₂SO₄) (WEF, 2003). O processo de oxidação do gás sulfídrico resulta de uma complexa série de reações desencadeadas por diferentes bactérias, em condições de crescimento e atuação diferenciada, sendo que o potencial de desenvolvimento das bactérias apenas se efetua em condições favoráveis. Para concentrações elevadas de nutrientes dissolvidos em solução aquosa, bem como condições térmicas favoráveis ao seu metabolismo, ocorre um aumento de desenvolvimento destas bactérias oxidantes (Hvitved-jacobsen et al., 2013).

Na expressão 2.7 apresenta-se a equação química para a formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄), através da oxidação do gás sulfídrico (EPA, 1985; WEF, 2003).



Um dos principais fenómenos que provocam a corrosão dos materiais, com consequentes danos estruturais nas infraestruturas, equipamentos e acessórios hidráulicos é a formação de ácido sulfúrico nas redes de drenagem. Porém, é possível aplicar algumas medidas preventivas com o intuito de minimizar o impacto da corrosão dos materiais que compõem os vários equipamentos hidráulicos. Algumas destas medidas passam pelo revestimento das superfícies expostas à oxidação do ácido sulfúrico, através da utilização de tintas à base de resinas epoxídicas especiais, coberturas com membranas ou placas protetoras de materiais resistentes, como é o caso do PVC ou grés. Como resultado destas medidas não se verifica a corrosão dos materiais nos locais da sua aplicação, e o ácido sulfúrico tende por ação gravítica, nomeadamente em coletores, a deslizar ao longo destes até se dissolver em solução aquosa do efluente, ou se libertar para a atmosfera (Matos, 2000).

Na Figura 2.5 apresentam-se os fenómenos que ocorrem no interior de um coletor de águas residuais, desde a formação do sulfureto de hidrogénio no filme biológico, até à libertação do gás sulfídrico da solução aquosa para atmosfera do coletor. Posteriormente, representa-se ainda a oxidação do H₂S a ácido sulfúrico (H₂SO₄) que ocorre nas paredes do coletor, sendo que é pressentível a corrosão típica provocada neste equipamento (EPA, 1985). Este processo ocorre do desequilíbrio entre a taxa de formação do sulfureto de hidrogénio no sistema de drenagem e a taxa de remoção dos sulfuretos em solução aquosa, devendo a taxa de formação ser igual ou superior à taxa de remoção, mantendo a concentração de sulfuretos na massa líquida positiva ao longo do sistema (EPA, 1985).

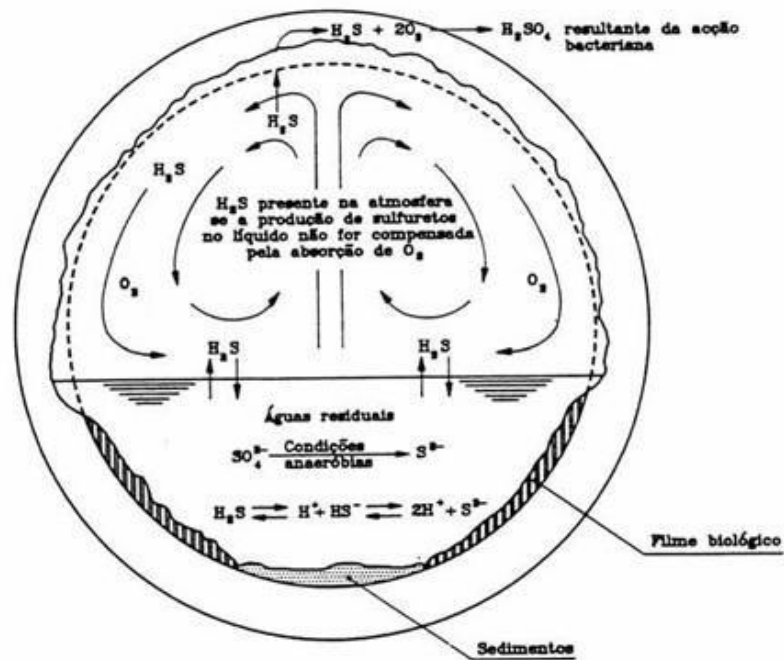


Figura 2.5 – Representação esquemática da formação, libertação e oxidação do sulfureto de hidrogénio num coletor de águas residuais (Matos, 2000).

2.2.5. Efeitos e Consequências do Gás Sulfídrico

O gás sulfídrico quando presente no contexto de sistemas de drenagem urbanos de águas residuais, reveste-se de uma especial importância, uma vez que é um composto odorífero desagradável. A presença deste composto propicia a criação de atmosferas tóxicas, potencialmente mortais, em espaços confinados, bem como a corrosão das infraestruturas complementares e equipamentos acessórios, conforme já referido anteriormente (Zhang et al., 2008). Neste sentido os principais efeitos do gás sulfídrico são: o odor, a toxicidade e a corrosão.

Nos sistemas de drenagem urbanos de águas residuais domésticas, usualmente existem diversos compostos odoríferos, tais como o sulfureto de hidrogénio (principal), o amoníaco e compostos azotados, ácidos gordos voláteis, bem como mercaptanos (Zhou & Zhang, 2003). No entanto, cerca de 80% a 90% dos gases odoríferos libertados pelos sistemas de drenagem urbanos de águas residuais consiste em compostos de enxofre, principalmente, sob a forma de gás sulfídrico, sendo o composto mais fácil de detetar por causa do seu cheiro característico a “ovos podres” (Goulart & Costa, 2012).

Estes tipos de gases odoríferos normalmente surgem nas proximidades de estações de tratamento e de colunas de ventilação colocadas junto de instalações elevatórias e de caixas de visita a montante de sifões invertidos (Zhou & Zhang, 2003). Segundo a ASCE, a dispersão e o transporte de gases odoríferos dependem de diversos fatores, entre os quais se destacam o posicionamento do centro emissor, a velocidade do vento e a estrutura turbulenta da atmosfera. No entanto, as concentrações mais desfavoráveis estão associadas a baixas velocidades do vento e elevada estabilidade da camada inferior da estratosfera (com gradiente térmico positivo e ocorrência de inversão térmica).

Na Tabela 2.4 apresentam-se os níveis de odor, em função da concentração de gás sulfídrico presente na atmosfera.

Tabela 2.4 – Impacte do efeito de toxicidade do gás sulfídrico (EPA, 1985).

Concentração de gás sulfídrico (ppm)	Efeitos de toxicidade
0,1	Percepção de odor
0,2	Reconhecimento do odor
3 a 10	Odores fortes
10 a 50	Odor ofensivo; Náuseas; Dores de cabeça e leões; Irritação na garganta e olhos
50 a 100	Lesões oculares
100	Perda da sensibilidade olfativa
100 a 300	Lesões oculares e respiratórias
300 a 500	Edema pulmonar
500 a 1000	Graves lesões no sistema nervoso;
>1000	Morte

O gás sulfídrico é um gás incolor, sendo 1,19 vezes mais denso que o ar, proporcionando ambientes tóxicos em atmosferas confinadas no sistema de drenagem de águas residuais, sendo inflamável em concentrações entre 4,3 e 45,5 % (EPA, 1985).

Este gás é tóxico e, está associado a sérios riscos para a saúde dos seres humanos, sendo um composto fétido, suscetível de causar incómodos em concentrações acima dos 0,2 ppm. Em concentrações acima de 3 ppm o odor torna-se desagradável e, acima de 10 ppm a exposição ao ser humano causará irritações e náuseas. Para concentrações superiores a 50 ppm, o gás sulfídrico ganha contornos preocupantes para a saúde pública, podendo causar lesões oculares. Acima de 300 ppm, a percepção ao odor já não é perceptível e os efeitos de toxicidade passam a ser potencialmente fatais, e em concentrações acima de 1000 ppm será fatal (ASCE, 1989; EPA, 1985; Park et al., 2014).

Problemas com a exposição a níveis tóxicos/letais por parte dos trabalhadores têm vindo a ocorrer ao longo dos anos, devido a erros de deteção humana, em virtude de o gás sulfídrico não ser detetável ao olfato para elevadas concentrações (Nielsen et al., 2008). Alterações espontâneas e repentinas em atmosferas confinadas, com aumento das concentrações de gás sulfídrico, são as principais causas de problemas de toxicidade e acidentes de trabalho (ASCE, 1989).

De maneira a acautelar a segurança humana aquando da exposição ao gás sulfídrico, diversas instituições americanas implementaram critérios para exposição humana em atmosferas confinadas. Regulamentos estes, criados em locais como Austrália, Europa e EUA,

na Tabela 2.5 apresentam-se alguns dos critérios admitidos para a exposição ao gás sulfídrico (ASCE, 1989; WEF, 2004).

Tabela 2.5 – Alguns critérios para a exposição ao gás sulfídrico (WEF, 2004; Matos, 1992).

Instituições/ legislação	CrITÉrios
OSHA	Exposição máxima 15 minutos para a concentração média de 20 ppm
	Exposição máxima 10 minutos para a concentração média de 50 ppm
	Exposição a 10 ppm para a duração de um turno de trabalho (8 horas)
NIOSH	Exposição máxima 10 minutos para a concentração média de 10 ppm
	Evacuação imediata para a concentração máxima instantânea de 50 ppm
ACGIH	Exposição máxima 15 minutos para a concentração máxima de 15 ppm
	Exposição a 10 ppm para a duração de um turno de trabalho (8 horas)
Diretiva 2009/161/EU;	Exposição a 5 ppm para a duração de um turno de trabalho (8 horas)
	Concentração máxima de 10 ppm para exposições de 8 horas
Portaria nº 762/2002	Concentração máxima de 30 ppm para exposições de 30 minutos
	Concentração máxima instantânea de 50 ppm não pode ser excedida
NR 15	Exposição a 8 ppm para a duração de um turno de trabalho (8 horas)

Nos casos de corrosão pelo gás sulfídrico, o material constituinte das tubagens e restantes infraestruturas das redes de drenagem toma especial importância. Em redes de drenagem em que o escoamento se processa graviticamente, o gás sulfídrico é libertado da massa líquida e difunde-se na atmosfera superior dos coletores, entrando em contacto com as superfícies húmidas das paredes dos mesmos, sendo oxidado como mostra a expressão 2.7, transformando gás sulfídrico em ácido sulfídrico. O efeito deste ácido é a corrosão dos equipamentos e infraestruturas do sistema de drenagem, sendo suscetível de corroer o betão, ferro, aço e fibrocimento (Nielsen et al., 2008).

Em todo o caso, se o material dos coletores for diferente, por exemplo, PVC, o gás sulfídrico libertado da massa líquida, fica na atmosfera dos coletores e é transportado com o movimento do ar, arrastado pelo escoamento das águas residuais ou pela ventilação. Nestes casos o gás sulfídrico arrastado, liberta-se para locais com atmosferas confinadas como caixas de visita em que este possa ser oxidado (Nielsen et al., 2008). Deste modo, é importante considerar a natureza corrosiva deste ácido nas escolhas dos materiais sujeitos ao seu contato.

A Figura 2.6 apresenta uma representação esquemática simples do processo de corrosão dos coletores de águas residuais, através das correntes de convexão do ar com concentrações de sulfureto de hidrogénio que se liberta da massa de água e, vulnerável à

oxidação para a formação de ácido sulfúrico que corrói o material dos coletores.

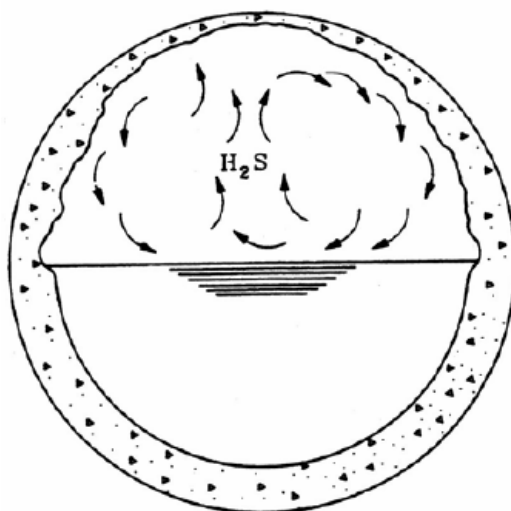


Figura 2.6 – Representação esquemática da corrosão num coletor de águas residuais (Matos, 2000)

2.2.6. Estratégias de Controlo na Formação de Sulfuretos em Sistemas de Drenagem Urbanos de Águas Residuais Domésticas

Nos sistemas de drenagem urbanos de águas residuais domésticas existem vários processos que ocorrem, quer em condutas sob pressão, quer em coletores com escoamento com superfície livre, processando-se estes tipos de escoamento em condições de anaerobiose e aerobiose. O estabelecimento deste tipo de condições sucede-se, principalmente, devido ao comportamento hidráulico dos sistemas de drenagem, sujeitando as águas residuais na operação de transporte à alternância entre as condições aeróbias e anaeróbias (Yongsiri et al., 2005). Sob estas condições, ocorrem condições de septicidade nos sistemas de drenagem de águas residuais. As condições de septicidade são responsáveis por inúmeras consequências em termos de odores, toxicidade e corrosão, de tal modo que devem ser tomadas medidas preventivas e corretivas conducentes, para controlar o efeito destas condições (Boon, 1995).

A ocorrência de problemas provenientes de odores e corrosão pode surgir da formação de vários compostos, embora a presença destes compostos se relacionem com a dos sulfuretos, sendo que o principal composto identificado, suscetível de provocar problemas, é o sulfureto de hidrogénio (Jiang et al., 2015).

Estratégias de mitigação para prevenir a formação de sulfuretos em redes de drenagem de águas residuais têm sido investigadas nas últimas décadas, desde que o sulfureto de hidrogénio foi reconhecido como um problema associado aos sistemas de drenagem (Zhang et al., 2008). Algumas das estratégias já são adotadas durante a fase de projeto de dimensionamento dos sistemas de drenagem urbanos, através da otimização das suas características hidráulicas. Ao passo que, outras estratégias são implementadas em fase de exploração dos sistemas de drenagem, com a aplicação de medidas, normalmente de natureza química (Monteny et al., 2001).

Na Figura 2.7, constam algumas das estratégias de controlo para a formação de sulfureto de hidrogénio em redes de drenagem, que incluem: injeção de ar, precipitação química, oxidação química, oxidação biológica, aumento de pH e adição de reagentes químicos (Park et al., 2014).

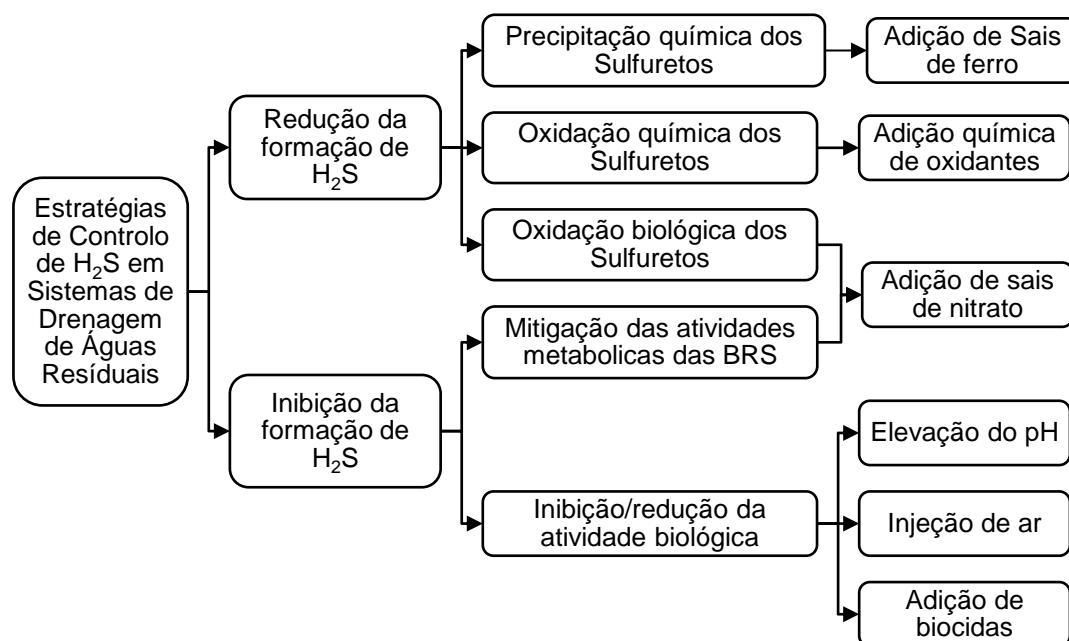


Figura 2.7 - Estratégias químicas de controlo de H₂S em sistemas de drenagem urbanos de águas residuais domésticas (adaptado de Park et al. 2014).

A Figura 2.7 resume alguns dos métodos de controle de sulfureto de hidrogénio, tipicamente utilizados nos sistemas de drenagem urbanos de águas residuais domésticas. O método mais comumente utilizado para controlar a formação de sulfuretos, de modo a evitar a formação de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa dos efluentes de águas residuais é a dosagem química. Esta estratégia inclui a dosagem de oxidantes, nitratos e reagentes metálicos (Ganigue et al., 2011).

O doseamento químico é o método mais eficaz para o controlo de sulfuretos, podendo atingir taxas médias de eliminação dos mesmos, na ordem dos 80% a 100% (Nielsen et al., 2005). No entanto, o custo operacional para o controle de longo prazo dos sulfuretos nas redes de drenagem não é tão viável em comparação com a taxa de remoção. Embora a injeção de oxigénio seja a abordagem economicamente mais viável, também é a menos eficaz na taxa de remoção em comparação com outros produtos químicos (Park et al., 2014).

No entanto, são necessárias mais estudos e investigações para se poder ter um melhor conhecimento sobre o desempenho hidráulicos dos efluentes nas redes de drenagem. Seguidamente, na Tabela 2.6 são apresentadas alguns dos principais métodos utilizados no controlo de sulfuretos em redes de drenagem de águas residuais, bem como as suas vantagens e, desvantagens, e dosagens ótimas para cada inibidor(WEF, 2004).

Tabela 2.6 – Estratégias de controlo na formação de sulfuretos (WEF, 2004)

Adição de sais de nitrato

- **Produto químico**
 - NaNO_3 ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- **Vantagem**
 - Modo de operação e armazenamento simples e seguro;
 - Boa solubilidade e manutenção de concentrações residuais dos sais
 - Não existe a formação de subprodutos perigosos;
 - Inibição da formação de gases fétidos nos sistemas de drenagem de águas residuais e estações de tratamento
- **Desvantagem**
 - Pode causar problemas nos sistemas de drenagem de águas residuais devido à formação de $\text{NH}_3(\text{g})$;
 - Necessidade de um controlo rigoroso nas dosagens, evitando a chegada de concentrações avultadas de nitrato às estações de tratamento de águas residuais, com a consequente e a necessidade de desnitrificação no efluente bruto
- **Dose ótima**
 - $[0,3 - 9,6] \text{ gN} - \text{NO}_3 / \text{gS}$

Injeção de ar

- **Produto químico**
 - O_2
- **Vantagem**
 - Baixo custo em relação aos outros métodos de controlo;
 - Não introduz no efluente bruto substâncias precursoras de provocar desequilíbrios nos processos de tratamento das águas residuais a jusante da ETAR;
 - Facilidade no modo operacional
 - Remoção gradual da matéria orgânica a montante da ETAR.
- **Desvantagem**
 - Gastos económicos avultados, quando aplicada em coletores, devido à limitada taxa de transferência de oxigénio;
 - Promove condições de aerobiose inadequadas nos processos de tratamento anaeróbios na ETAR, quando aplicada a montante destas;
- **Dose ótima**
 - $[0,2 - 6,6] \text{ m}^3 \text{O}_2 / \text{m}^3$

Tabela 2.6 (continuação) - Estratégias de controlo na formação de sulfuretos (WEF, 2004)

Adição de sais de ferro

- **Produto químico**
 - Fe^{3+} ; Fe^{2+} ; FeCl_3 ; FeCl_2
- **Vantagem**
 - Garante a manutenção de concentrações residuais dos sais;
 - A aplicação pode ser direta em processos de tratamento biológico na ETAR;
 - Modo de operação e armazenamento simples e seguro;
 - Em reações paralelas não originam subprodutos perigosos
 - Formação de precipitados que podem ser benéficos para a operação de decantação na estação de tratamento a jusante do ponto de aplicação;
 - Remoção de fósforo quando aplicados a jusante de um sistema de tratamento aeróbio;
 - Reagem preferencialmente com os sulfuretos.
- **Desvantagem**
 - Dissociação dos precipitados em pH inferior a 6,5, levando novamente à formação de sulfuretos dissolvidos;
 - Formação de incrustações quando aplicados em redes de drenagem de águas residuais;
 - Pode aumentar substancialmente a produção de lamas na ETAR
- **Dose ótima**
 - [1,3 – 5,3] gFe / gS

Elevação do pH

- **Produto químico**
 - $\text{Mg}(\text{OH})_3$;
 - NaOH.
- **Vantagem**
 - Modo de operação e armazenamento simples e seguro;
 - Aplicação intermitente, com longos intervalos entre dosagens, desde que os compostos químicos sejam doseados em concentrações avultadas num curto espaço de tempo.
- **Desvantagem**
 - Efeito temporário;
 - Diminuição do pH, com a diluição dos caudais de águas residuais a jusante do ponto de aplicação, potenciando novamente a formação de H_2S ;
 - Potencial inibidor do tratamento biológico a jusante.
- **Dose ótima**
 - [~ 80] g $\text{Mg}(\text{OH})_3$ / m^3 ;
 - [~ 90] gNaOH / m^3 .

Tabela 2.6 (continuação) - Estratégias de controlo na formação de sulfuretos (WEF, 2004)

Adição química de oxidantes

→	Produto químico - H ₂ O ₂	-
→	Vantagem - Promove a oxidação dos sulfuretos e, origina moléculas de H ₂ O, bem como de O ₂ , criando condições de aerobiose; - Remoção gradual da matéria orgânica a montante da ETAR	
→	Desvantagem - Carece de procedimentos de segurança específicos para o seu modo de armazenamento e posterior utilização; - Remoção de outros compostos para além dos sulfuretos dissolvidos em solução aquosa, sendo consumido em reações paralelas; - Cinética da reação moderadamente baixa, em comparação com outros métodos de controlo de sulfuretos, através da adição química de reagentes; - Dificuldade em garantir o controlo de concentrações residuais de H ₂ O ₂	
→	Dose ótima - [1,3 – 4,0] gH ₂ O ₂ / gS	
→	Produto químico - Cl ₃ ; - NaClO.	
→	<u>Vantagem</u> - Histórico de eficácia - Fácil acessibilidade a estruturas de armazenamento e utilização no mercado	
→	Desvantagem - Reações paralelas à reação com os sulfuretos, originando a formação de subprodutos organoclorados; - Potencial inibidor do tratamento biológico, quando doseado a montante de uma ETAR; - Carece de procedimentos de segurança específicos para o seu modo de armazenamento e posterior utilização; - Problemas com a libertação de gás cloro, potencialmente perigoso, quando a dosagem de Cl ₃ é efetuada diretamente no efluente bruto.	
→	Dose ótima - [4,0 – 15,0] gCl ₃ / gS ; - [2,0 – 15,0] gNaClO / gS.	

Tabela 2.6 (continuação) - Estratégias de controlo na formação de sulfuretos (WEF, 2004)

Adição química de oxidantes (continuação)

→	Produto químico - KMnO_4 ; - NaMnO_4 .
→	Vantagem - Reação com os sulfuretos potencia a formação de MnO_2 , que contribui para a floculação de sólidos suspensos no tratamento; - Reage preferencialmente com os sulfuretos (preferencialmente utilizado no tratamento biológico, na presença de elevadas concentrações de matéria orgânica)
→	Desvantagem - Dificuldade em garantir o controlo de concentrações residuais de MnO_4^- ; - Economicamente pouco viável em comparação com outros métodos, em redes de drenagem de águas residuais, sendo apenas viável economicamente em sistemas de tratamento de lamas ativadas.
→	Dose ótima - [6 – 7] g KMnO_4 / gS; - [7 – 8] g NaMnO_4 / gS.

Doseamento de Cloreto Férrico

Devido à sua eficiência e baixo custo o ferro tem sido amplamente utilizado como principal estratégia no controlo de sulfuretos dissolvidos nas águas residuais domésticas. Esta estratégia possui um carácter específico no controlo de sulfuretos, evitando a formação de sulfureto de hidrogénio e, conseqüentemente, libertação de gás sulfídrico (ASCE, 1989; Firer et al., 2008; Hvitved-Jacobsen et al., 2002; Jameel, 1989; Pomeroy & Bowlus, 1946). A utilização do cloreto férrico apresenta outras vantagens paralelas a esta, tal como a redução da concentração de outros compostos, como é o caso de espécies de fósforo (ASCE, 1989).

Este tipo de estratégia de controlo de sulfuretos, tem vindo a ser bastante estudada, sendo economicamente mais viável do que outras estratégias. No entanto, em termos de diligencias estudadas, o FeCl_3 carece de informação referente a metodologias e procedimentos que possam ser considerados universais. Pelo que a sua utilização é baseada em resultados empíricos (Firer et al., 2008; Padival et al., 1995; Zhang et al., 2009).

Na formação, dissolução e transformação dos iões de ferro, em especial do ferro ferroso (Fe^{2+}) e ferro férrico (Fe^{3+}) em reações que envolvam compostos sulfurosos nas águas residuais, originam complexos sulfurosos não solúveis em solução aquosa (Firer et al., 2008; Padival et al., 1995; Pomeroy & Bowlus, 1946). Estes complexos, incluem várias espécies de sulfureto ferroso (FeS), dependendo a sua formação das condições em que se forma o complexo, sobretudo nas condições de disponibilidade de oxigénio dissolvido (Erdirencelebi & Kucukhemek, 2018; Padival

et al., 1995). O FeS surge como uma notação abreviada, das espécies de sulfureto ferroso existentes, eliminando a necessidade de equilíbrio das moléculas de hidrogénio (H) e oxigénio (O₂) nas equações químicas usadas em cálculos de equilíbrio (Erdirencelebi & Kucukhemek, 2018).

A adição de Fe²⁺ promove a remoção do S²⁻ por precipitação, na forma de FeS de acordo com a expressão 2.8. Ao passo que a adição de Fe³⁺ promove a remoção S²⁻, oxidando-o quimicamente a S⁰, na mesma proporção que é reduzido a Fe²⁺, podendo ser descrito na forma simplificada pela expressão 2.9 (Jameel, 1989; Nielsen et al., 2005; Padival et al., 1995; Pomeroy & Bowlus, 1946).



A expressão 2.8, representa a remoção de sulfuretos dissolvido em solução aquosa, com a utilização de Fe²⁺ como elemento metálico, reduzindo o HS⁻ e originando um precipitado sulfuroso metálico não solúvel em água, o FeS. Este é um exemplo de uma reação que ocorre em condições de anaerobiose, impedindo que ocorra a formação de H₂S, com a reação do Fe²⁺ com HS⁻ a provocar um desequilíbrio na reação 2.1 (Padival et al., 1995). Em resultado desta reação é promovido o desequilíbrio na reação, com a diminuição do H₂S para compensar o HS⁻ perdido (Jameel, 1989). Alternativamente, na expressão 2.9, o Fe³⁺ é utilizado para oxidar o S²⁻ a enxofre elementar (S⁰), enquanto este é reduzido a 2Fe²⁺, podendo ser utilizado para formar o precipitado, FeS (Jameel, 1989).

A nível estequiométrico pode-se estimar que o Fe³⁺ é mais eficaz, que o Fe²⁺. No entanto, Jameel (1989) em estudos efetuados, revela que a adição de Fe³⁺ não é mais eficaz, do que a adição de Fe²⁺ no controlo de sulfuretos. Em condições anaeróbias o Fe³⁺ é comprovadamente melhor na redução dos sulfuretos, do que o Fe²⁺. Porém, em aerobiose na presença de concentrações superiores a 0,2 mg O₂/l, o Fe²⁺ tem melhor eficiência na remoção dos sulfuretos, do que o Fe³⁺. Logo, o Fe²⁺ é mais eficaz em sistemas de drenagem de águas residuais com escoamento com superfície livre, na presença de O₂, enquanto o Fe³⁺ é mais eficiente em sistemas com escoamento sob pressão (Jameel, 1989).

Vários estudos demonstram a eficácia deste método, revelando uma elevada eficiência no controle de H₂S. Segundo Firer et al. (2008) o controlo de sulfuretos, permite reduzir a quantidade de soluções férricas a adicionar, para concentrações de sulfuretos inferiores a 0,1 mg S/l nas águas residuais recomendando-se a aplicação de uma razão molar de 1,3 Fe²⁺ para 1 S²⁻ e, uma razão molar de 0,9 Fe³⁺ para S²⁻. Adicionalmente, para garantir uma maior eficiência deste método é necessário considerar os locais de doseamento das soluções férricas, de modo a garantir tempos de retenção adequados nos equipamentos hidráulicos, para que ocorra a oxidação e precipitação dos compostos de enxofre (Park et al., 2014).

Contudo, alguns estudos desenvolvidos divulgam que o doseamento de uma mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+} , resultam numa maior eficácia de remoção de sulfuretos em soluções aquosa nas águas residuais domésticas. Por conseguinte, começou-se a adotar uma estratégia de doseamento de sais de ferro, nomeadamente, cloreto férrico (FeCl_3) e cloreto ferroso (FeCl_2), sendo estes hidrolisáveis em soluções aquosas (ASCE, 1989; Nielsen et al., 2005; Padival et al., 1995; Pomeroy & Bowlus, 1946; WEF, 2003). Porém, estes sais de ferro não são eficazes na remoção de outros compostos causadores de odores (Firer et al., 2008). As expressões 2.10 e 2.11 apresentam o FeCl_3 e FeCl_2 em solução aquosa, respetivamente (Metcalf&Eddy, 2014).



Ao adicionar FeCl_2 em águas residuais, parte do Fe^{2+} é rapidamente oxidado em Fe^{3+} , isto é, em ambientes com pH favorável e em condições aeróbias. Portanto, dosear FeCl_2 em águas residuais nestas condições, equivale a adicionar uma mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+} . De igual forma, na ausência de oxigénio, o Fe^{3+} é reduzido a Fe^{2+} e a adição de FeCl_3 , também equivale a adicionar uma mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+} (Padival et al., 1995).

Concluindo, que em condições anaeróbias a adição de FeCl_3 - Fe^{3+} , revela ser mais eficiente que a adição do FeCl_2 - Fe^{2+} . Como anteriormente referido, o Fe^{3+} consegue reagir por duas vezes, removendo o S^{2-} , oxidando-o quimicamente a enxofre elementar, na mesma proporção que é reduzido a Fe^{2+} que, depois vai reduzir o HS^- formando FeS . Segundo, Tomar and Abdullah (1994) para a mesma eficiência de remoção de S^{2-} dissolvidos em solução aquosa, é necessário menos 20% cloreto férrico, do que de cloreto ferroso em condições de septicidade. Por outro lado, Jameel (1989) em estudos realizados à escala piloto, revela que a aplicação de FeCl_3 tem o dobro da eficiência do FeCl_2 (Firer et al., 2008; Jameel, 1989).

A redução dos sulfuretos dissolvidos na massa líquida das águas residuais nas redes de drenagem (expressão 2.8 e 2.9), revela um decréscimo na libertação de gás sulfídrico para atmosfera das tubagens, reduzindo os efeitos prejudiciais que acompanham a presença deste gás (Jameel, 1989; Padival et al., 1995).

Teoricamente, no tipo de dosagem de uma mistura de espécies de ferro (Fe^{3+} e Fe^{2+}), nomeadamente, de FeCl_3 com uma razão molar de 2 mol Fe^{2+} :1 mol S^{2-} , 2/3 mol Fe^{3+} oxidarão 1/3 mol de S^{2-} , assumindo que o S^0 é um dos produtos finais da oxidação como apresenta a expressão 2.8. Aos 2/3 mol Fe^{3+} formados nesta reação, 1/3 mol Fe^{2+} é formado a partir da redução do Fe^{3+} , fazendo precipitar 1 mol S^{2-} . Então a reação geral, teoricamente, consegue remover 1,33 mol S^{2-} por 1 mol Fe^{3+} , embora, a reação proposta não possa explicar inequivocamente a observação da mistura férrica, com a razão de 3:2, devido à interferência de outras espécies de substâncias (Jameel, 1989; Padival et al., 1995).

Todavia, o doseamento otimizado dos sais de ferro, em especial do FeCl_3 é difícil de

calcular, dependendo a dose ótima de vários parâmetros monitorizados em tempo real, de modo a evitar formação de H₂S (Park et al., 2014).

No doseamento de FeCl₃, devido à existência de interferências, estima-se de acordo com a relação estequiométrica uma relação em massa no intervalo de [1,17 – 3,5] g Fe³⁺ : 1 g S²⁻, ou seja, [2,27 – 6,82] g FeCl₃ : 1 g S²⁻, para a remoção de H₂S em efluentes sépticos (Firer et al., 2008; Ganigue et al., 2011; Jameel, 1989; Nielsen et al., 2005; Padival et al., 1995; Rickard & Iii, 2007; Tomar & Abdullah, 1994).

Algumas das reações paralelas com o Fe³⁺(2.12) e, do Fe²⁺ formado por redução do Fe³⁺ (2.13) são apresentadas nas seguintes reações (Davydov et al., 1998; Padival et al., 1995; WEF, 2003).



As reações 2.12 e 2.13 representam, algumas das principais reações que resultam do doseamento de FeCl₃, analogamente à reação com S²⁻. Destas reações como se pode verificar resultam precipitados de hidróxido de ferro (Fe(OH)₂ e Fe(OH)₃), sendo por isso necessário estimar a ordem das reações que ocorrem preferencialmente, através dos precipitados originados e na constante de solubilidade (pK_s). Com pK_s = 38,6 e 14,5 correspondentes às expressões 2.12 e 2.13, respetivamente, para um pH > 3 a uma temperatura de 25°C (Davydov et al., 1998; Li et al., 2013)

A formação deste tipo de compostos em condições de pH e temperatura favoráveis, torna-se preponderante em águas residuais domésticas, tendo em conta que quanto maior o valor do produto de solubilidade (pK_s), mais fácil será a formação de precipitados (Degrémont, 1989).

A razão estequiométrica das reações químicas que se pretende que ocorram, poderão não ter o rendimento esperado devido a possíveis interferências (Nielsen et al., 2005). Surgindo a necessidade de estimar a concentração das espécies dominantes nos efluentes de águas residuais sujeitos à adição de FeCl₃, por forma a reduzir a probabilidade de ocorrência de reações paralelas após o doseamento de sais férricos. Segundo Firrer et al, (2008), as espécies dominantes resultantes da adição de sais férricos são o precipitado FeS, resultante da aplicação de FeCl₃; o SO₄²⁻ em resultado da reação de oxidação do S²⁻ com o Fe³⁺; e o S⁰ resultante das reações dos produtos anteriores.

A adição de cloreto férrico em condições de anaerobiose consegue provocar o desequilíbrio na reação química (2.6), ou seja, das espécies em solução de H₂S, HS⁻ e S²⁻, pela precipitação do sulfureto ferroso, controlando a formação do sulfureto de hidrogénio, proveniente da redução do sulfato pelas BSR. Esta reação, promove a formação de S⁰ em vez de SO₄²⁻.

Usualmente, a solução de FeCl_3 apresenta-se na forma de (38 – 40)% ($m_{\text{soluto}}/m_{\text{solução}}$) com uma densidade de 1,4 g/l (25°C), em concentrações de aproximadamente 600 g FeCl_3 /l. (Jameel, 1989; Padival et al., 1995; Pomeroy & Bowlus, 1946). Com uma massa molar (M) de 162,2 g/mol, para uma percentagem do ião férrico (Fe^{3+}) no cloreto férrico de 34,4 % ($m_{\text{soluto}}/m_{\text{solução}}$) (Metcalf&Eddy, 2014). Esta solução de FeCl_3 é muito corrosiva e ácida, para pH baixos, devendo ser doseado em equipamentos hidráulicos revestidos por materiais plásticos, como PVC ou PEAD (Park et al., 2014).

A título de exemplo de casos reais de controlo da formação de sulfuretos com o composto FeCl_3 , refere-se Gutierrez et al. (2010), que apresentou um estudo à escala piloto sobre o controle de sulfuretos por adição de sais de ferro. Este estudo previa a precipitação de sulfureto ferroso em águas residuais domésticas, com o objetivo de induzir a remoção química do fósforo durante o tratamento de águas residuais. Posto isto, para o controlo da formação de sulfureto de hidrogénio com o composto cloreto férrico, adicionou nas águas residuais afluentes a uma ETAR, ainda na rede de drenagem, concentrações no intervalo de [15 – 58] mg FeCl_3 /l, ou seja, no intervalo [5 – 20] mg Fe^{3+} /l para determinar qual a concentração que resultaria na maior redução de sulfuretos dissolvidos e, conseqüentemente, no aumento de FeS precipitado.

No decorrer deste estudo observou-se um decréscimo do enxofre dissolvido nas águas residuais de 7,6 mg S/l para 0,1 mg S/l para concentrações de Fe^{3+} de 20 mg Fe/l, ou seja, de 58 mg FeCl_3 .

Para além da variação das concentrações administradas, para o estudo da eficiência no controlo da formação dos sulfuretos outros fatores foram avaliados, tal qual como o tempo de retenção hidráulico dos efluentes na conduta. Posto isto, constatou-se que quanto menor o tempo de retenção hidráulico maior seria a eficiência do FeCl_3 , no controlo da formação de sulfuretos. Ou seja, quanto menor a distância ao ponto de dosagem maior seria a eficiência do FeCl_3 , resultando numa maior concentração de precipitados de FeS . Em suma, observou-se que para um tempo de retenção de 0,5h e uma concentração de 20 mg Fe/l a concentração de sulfuretos decrescia na ordem dos 70 a 80%.

2.3. Avaliação da Concentração de Sulfureto de Hidrogénio e Gás Sulfídrico

2.3.1. Enquadramento

Neste capítulo apresentam-se algumas expressões para o cálculo da taxa de formação de sulfuretos, em condutas com escoamento sob pressão, bem como da taxa de libertação de gás sulfídrico. Estas expressões alusivas à taxa de formação de sulfuretos, permitem o controlo e a minimização dos efeitos da presença de sulfuretos. Desta forma, para o caso de estudo permitem estimar as concentrações de sulfuretos e, conseqüentemente, calcular as dosagens de cloreto férrico ótimas a utilizar em função das concentrações de sulfuretos.

Vários estudos permitiram a formulação de expressões empíricas para o cálculo da

concentração de sulfuretos, tendo em conta parâmetros relacionados com as condições favoráveis para a sua formação (ASCE, 1989).

No que concerne ao cálculo da formação de sulfuretos, os modelos empíricos propostos permitem a avaliação das taxas de formação de sulfuretos em solução aquosa nos efluentes. Estes modelos podem ser aplicados a coletores com escoamento com superfície livre, bem como em condutas sob pressão.

Em coletores com escoamento com superfície livre, as reações e transformações que intervêm no balanço de sulfuretos na massa líquida são mais complexas, integrando as alterações qualitativas nas águas residuais em condições de anaerobiose e aerobiose. Em contrapartida, o cálculo da taxa de formação de sulfuretos em condutas sob pressão é menos complexo, devido ao facto do escoamento se processar em condições de anaerobiose, não ocorrendo reações de oxidação, nem de libertação de gás sulfídrico (Vollertsen & Tanaka, 2000).

No desenvolvimento da presente dissertação o principal foco será a minimização dos efeitos do sulfureto de hidrogénio em condutas com escoamento sob pressão, deixando de lado os cálculos referentes aos coletores com escoamento com superfície livre.

2.3.2. Formação de Sulfuretos

Em escoamento sob pressão o aumento da concentração de sulfuretos na massa líquida do efluente, estima-se que seja diretamente proporcional à taxa de formação de sulfuretos.

Várias expressões foram desenvolvidas para estimar a taxa de formação de sulfuretos em condutas sob pressão, sendo a mais divulgada pela comunidade científica proposta por Pomeroy (1959)(ASCE, 1989). Posteriormente, outras expressões empíricas têm sido propostas de modo a estimar a taxa de formação de sulfuretos em condutas sob pressão.

Na Tabela 2.7 apresentam-se várias expressões empíricas, desenvolvidas por outros tantos autores, para estimar a taxa de formação de sulfuretos em condutas sob pressão.

As expressões 2.18 e 2.19 propostas por Hvitved-Jabosen et al (1988) e Nielsen et al (1998), respetivamente, admitem uma proporcionalidade, embora não direta, entre a taxa de formação de sulfuretos e a carência química de oxigénio solúvel (CQO_s), considerando a qualidade das águas residuais em termos de biodegradabilidade. No entanto, as expressões 2.14 e 2.15 propostas, respetivamente, por Pomeroy (1959) e Matos (1986), correspondem a taxas de formação de sulfuretos em condições favoráveis, em termos de potencial reductor do ião sulfato, desde a secção inicial da conduta. De referir, que as anteriores expressões empíricas consideram a existência de proporcionalidade direta entre a CBO₅ e a taxa de formação de sulfuretos. Ao passo que a expressão 2.16 proposta por Boon e Lister (1975), ao contrário das expressões anteriores, propõem uma proporcionalidade direta entre a CQO e a taxa de formação de sulfuretos. E, também, Thistlethwayte (1972) desenvolveu uma expressão de cálculo, 2.17, que considera a proporcionalidade direta entre a taxa de formação de sulfuretos e a velocidade média do escoamento, dependendo significativamente da temperatura e da concentração do ião sulfato (Matos, 1992; Vollertsen & Tanaka, 2000).

Tabela 2.7 – Expressões empíricas propostas por diferentes autores para prever a taxa de formação de sulfuretos (mg/l.h) em condutas sob pressão (Adaptada de (Vollertsen & Tanaka, 2000).

Expressões	Autores
2.14 $\frac{d[S]}{dt} = K_P \cdot CBO_5 \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot \left(\frac{4}{D} + 1,57\right)$	Pomeroy (1959)
2.15 $\frac{d[S]}{dt} = \left(K_M \cdot \frac{CBO_5}{V^{0,2}}\right) \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot \left(\frac{4}{D} + 1,57\right)$	Matos (1986)
2.16 $\frac{d[S]}{dt} = K_B \cdot CQO \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot \left(\frac{4}{D} + 1,57\right)$	Boon e Lister (1975)
2.17 $\frac{d[S]}{dt} = K_T \cdot CBO_5^{0,8} \cdot 1,139^{(T-20)} \cdot V \cdot [SO_4^{2-}] \left(\frac{4}{D} + 1,57\right)$	Thistlethwayte (1972)
2.18 $\frac{d[S]}{dt} = K_H \cdot (CQO_s - 50)^{0,5} \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot \left(\frac{4}{D} + 1,57\right)$	Hvited-Jacobsen (1988)
2.19 $\frac{d[S]}{dt} = K_N \cdot (CQO_s - 50)^{0,5} \cdot 1,03^{(T-20)} \cdot \left(\frac{4}{D} + 1,57\right)$	Nielsen (1998)

$$K_P = 0,001$$

$$K_M = 5,8 \times 10^{-4}$$

$$K_B = 0,00023$$

$$K_T = 0,5 \times 10^{-3}$$

$$K_H = 0,0015$$

$$K_N = 0,001 - 0,002$$

Sendo:

CBO_5 = carência bioquímica de oxigênio aos 5 dias e a 20°C (mgO₂/l);

CQO = carência química de oxigênio (mgO₂/l);

CQO_s = carência química de oxigênio solúvel (mgO₂/l);

V = velocidade média do escoamento (m/s);

T = temperatura da massa líquida (°C);

K = constante empírica;

$[S]$ = Concentração de sulfuretos (mg/l);

t = Tempo (h);

$d[S]/dt$ = Taxa de formação de sulfuretos

2.3.3. Libertação do Gás Sulfídrico

A libertação de gás sulfídrico para a atmosfera dos sistemas de drenagem, resulta da transferência de sulfureto de hidrogênio da massa líquida para a atmosfera superior dos coletores. Uma vez libertado o gás sulfídrico da massa líquida, este tem tendência a ser transportado com o escoamento do coletor, para ser transferido para atmosfera em pontos de turbulência ou em locais onde exista uma significativa interface ar-água.

Nestas condições a concentração de gás sulfídrico varia com a concentração de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa de acordo com a Lei de Henry (2.20). Pelo que a pressão parcial do gás (P) na massa líquida é diretamente proporcional à concentração molecular do gás dissolvido num volume de massa líquida (x), em equilíbrio e a temperatura constante (EPA, 1985).

$$K = \frac{P}{x} \quad 2.20$$

Existem inúmeros fatores que influenciam a emissão de gás sulfídrico, nomeadamente, o grau de septicidade da massa líquida, as condições de regime de escoamento, a composição da água residual e, em particular, a temperatura, o pH e a concentração de gás sulfídrico presente na atmosfera. Na Figura 2.8 apresenta-se a pressão parcial do gás sulfídrico em função da temperatura para uma faixa de concentração de sulfureto de hidrogénio dissolvido na massa líquida.

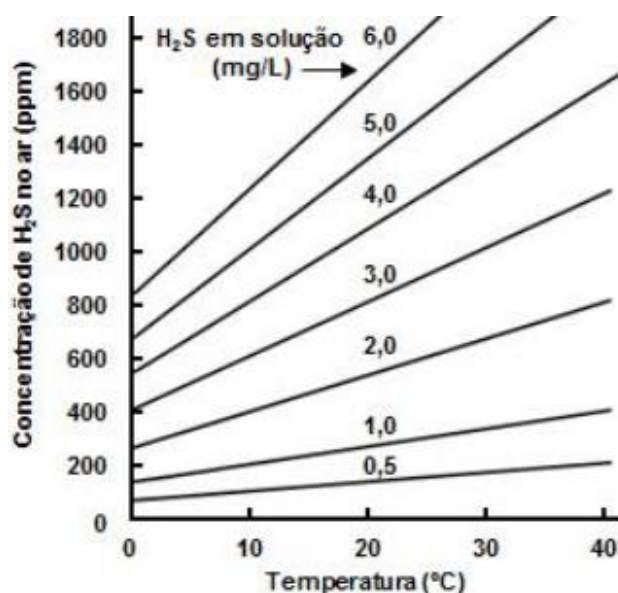


Figura 2.8 - Concentração de equilíbrio de H₂S no ar (Matos, 2000)

Em atmosferas confinadas com concentrações de gás sulfídrico em equilíbrio, a concentração de sulfureto de hidrogénio dissolvido varia de acordo com a lei de Henry. Nestas condições a relação entre a concentração de gás sulfídrico no ar e a concentração de equilíbrio é reduzida, variando entre os valores de 2 a 20% (Pomeroy & Bowlus, 1946). Em condições ideais a concentração aproximada de gás sulfídrico no ar pode ser calculada pela expressão empírica 2.21 (Matos & Sousa, 1992).

$$C_{eq} = (3,79 \times 10^{-5} \cdot T^2 + 7,64 \times 10^{-3} \cdot T + 0,197) \cdot [H_2S] \quad 2.21$$

Sendo,

C_{eq} – Concentração de sulfureto de hidrogénio em equilíbrio no ar (mg/l);

T – Temperatura (°C);

[H₂S] – Concentração de sulfureto de hidrogénio dissolvido na massa líquida (mg/l).

O equilíbrio entre as concentrações de H₂S na atmosfera e o dissolvido na massa líquida dos efluentes, depende de inúmeros fatores. Sob estas condições, Pomeroy desenvolveu uma expressão (2.22) que permite estimar o decréscimo da concentração de H₂S dissolvido em solução aquosa, em condições de libertação do mesmo para a atmosfera (EPA, 1985).

$$S_f = 0,69 \cdot C_A \cdot (s \cdot V)^{\frac{3}{8}} \cdot (1-q)j[H_2S] \quad 2.22$$

Sendo,

S_t – Concentração de H₂S libertado a partir da superfície do escoamento (g/m².h);

C_A - Fator que representa o efeito da turbulência originado por quedas quando o regime de escoamento é uniforme;

s – Inclinação da linha de energia (m/m);

V – Velocidade do escoamento (m/s);

q – Razão entre a concentração de gás sulfídrico no ar e a concentração de equilíbrio definida pela Lei de Henry (tipicamente, entre os 2 e os 20%), expresso em fração decimal;

j – Proporção de gás sulfídrico dissolvido nos sulfuretos dissolvidos (Consultar Figura A 1);

[H₂S] – Concentração de sulfureto de hidrogénio dissolvido na massa líquida (mg/l).

O fator que representa o efeito da turbulência originado por quedas quando o regime de escoamento é uniforme (C_A), pode ser expresso, de um modo aproximado pela expressão 2.23.

$$C_A = 1 + \frac{0,17 \cdot V^2}{g \cdot h} \quad 2.23$$

Sendo,

V – Velocidade de escoamento (m/s);

g – Aceleração gravítica (equivalente a 9,8 m/s²);

H – Altura da lâmina líquida (m).

3. Metodologia

O estudo desenvolvido nesta dissertação teve como objeto experimental um caso de estudo real, com todas as vantagens do ponto de vista da experiência “profissional” que permite, e com as dificuldades de se realizar em ambiente não controlado e sujeito às dificuldades e imponderáveis que são a realidade do dia a dia de todos os profissionais deste sector.

3.1. Caso de Estudo

O sistema de drenagem urbano de águas residuais domésticas, afeto ao caso de estudo insere-se no subsistema Lagoa/Meco. Este sistema pertencente à empresa SIMARSUL S.A., caracterizado por ser um sistema em alta, que transporta os efluentes domésticos da rede em baixa de várias localidades no concelho de Sesimbra, com destino final a ETAR de Lagoa/Meco, cujo meio recetor está classificado como “zona menos sensível”, pelo Decreto-Lei n.º 198/2008.

A SIMARSUL S.A. – Saneamento da Península de Setúbal, S.A. é uma sociedade anónima de capitais exclusivos públicos, criada pelo Decreto-Lei n.º 34/2017, 24 de março, responsável pela gestão e exploração do sistema multimunicipal de saneamento de águas residuais da Península de Setúbal, abrangendo os municípios de Alcochete, Barreiro, Moita, Montijo, Palmela, Seixal, Sesimbra e Setúbal. A Simarsul tem como missão a recolha, tratamento e rejeição final dos efluentes gerados nos municípios referidos, prestando o serviço a cerca de 616 mil habitantes equivalentes.

O subsistema Lagoa/Meco, ilustrado na Figura 3.1, inclui o transporte de águas residuais ao longo de 57 km de emissários e condutas elevatórias associadas a 14 Estações Elevatórias. Está dimensionado para atender às necessidades de saneamento básico de cerca de 48 000 habitantes equivalentes e está projetado para um caudal de 14 800 m³/dia.

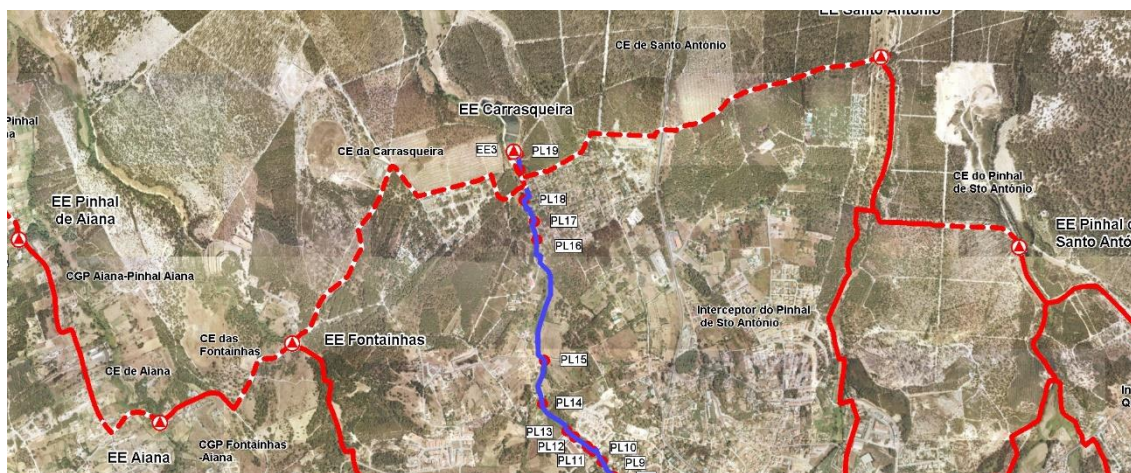


Figura 3.1 – Localização das condutas afetas ao caso de estudo no subsistema de Saneamento Lagoa/Meco (Fonte: Simarsul).

A Simarsul, em sinergia com as entidades de gestão locais dos municípios, pretende assegurar uma boa qualidade de saneamento. Consubstancia um serviço público e tem por objetivo contribuir para a preservação e melhoria da qualidade do ambiente e dos recursos

hídricos, por forma a melhorar a qualidade de vida das populações.

O presente estudo desenvolveu-se nos pontos previamente identificados como críticos, onde existiam reclamações de maus odores. Assim, pretendeu-se analisar a situação real, efetuando um diagnóstico e ensaio de medidas de minimização, por forma a encontrar uma solução estratégica que permita a resolução ou atenuação do problema em questão.

Em termos metodológicos e com o objetivo de clarificar a análise do subsistema em estudo, considerou-se uma conduta elevatória principal que se estende ao longo de, aproximadamente, 13 km, com diâmetros entre 277,6 mm e 445 mm. Os efluentes recolhidos ao longo deste trajeto são na sua maioria de origem doméstica. No entanto, também foi identificada a origem de alguma componente industrial num dos efluentes, com especial incidência num dos pontos de entrada.

O efluente inicia percurso na conduta elevatória das Pedreiras, o ponto mais distante deste subsistema e termina na ETAR de Lagoa/Meco. No entanto, para o presente estudo foram preteridos alguns troços e foi delimitada uma área específica a analisar. Para o efeito, estabeleceu-se que a conduta principal tem início na estação elevatória Pinhal de Santo António, localizada a montante da Estação Elevatória de Santo António. Esta conduta converge com a conduta proveniente da estação elevatória da Carrasqueira, ponto em que se recolhe a maior parte da água residual desta bacia. Assim, os caudais afluentes destas três estações elevatórias reunidos numa só conduta, são elevados em escoamento sob pressão até a um ponto alto do sistema, localizado na Rua Pinhal de Cima, nas Fontainhas. Este ponto é o primeiro dos pontos críticos do sistema no que concerne à libertação de odores indesejáveis, tratando-se de uma caixa de visita, onde conflui o efluente do somatório das três elevatórias referidas anteriormente e, ainda, o efluente da estação elevatória das Fontainhas. A estação elevatória das Fontainhas, recebe por sua vez o efluente doméstico proveniente da estação elevatória do Zambujal. Posteriormente, a conduta principal desenvolve-se até à Rua das Flores (Aiana), que é outro ponto crítico relativamente à libertação de odores indesejáveis. Este é, também, um ponto alto do sistema, sendo intercetado pela conduta proveniente da estação elevatória de Aiana. Com o escoamento neste último troço, entre pontos altos a efetuar-se graviticamente em seção cheia. Apesar da conduta principal continuar o seu desenvolvimento até à ETAR, os restantes troços integrados no sistema em estudo, já não foram avaliados. Na Figura 3.2 encontra-se uma representação esquemática do Subsistema Lagoa/Meco.

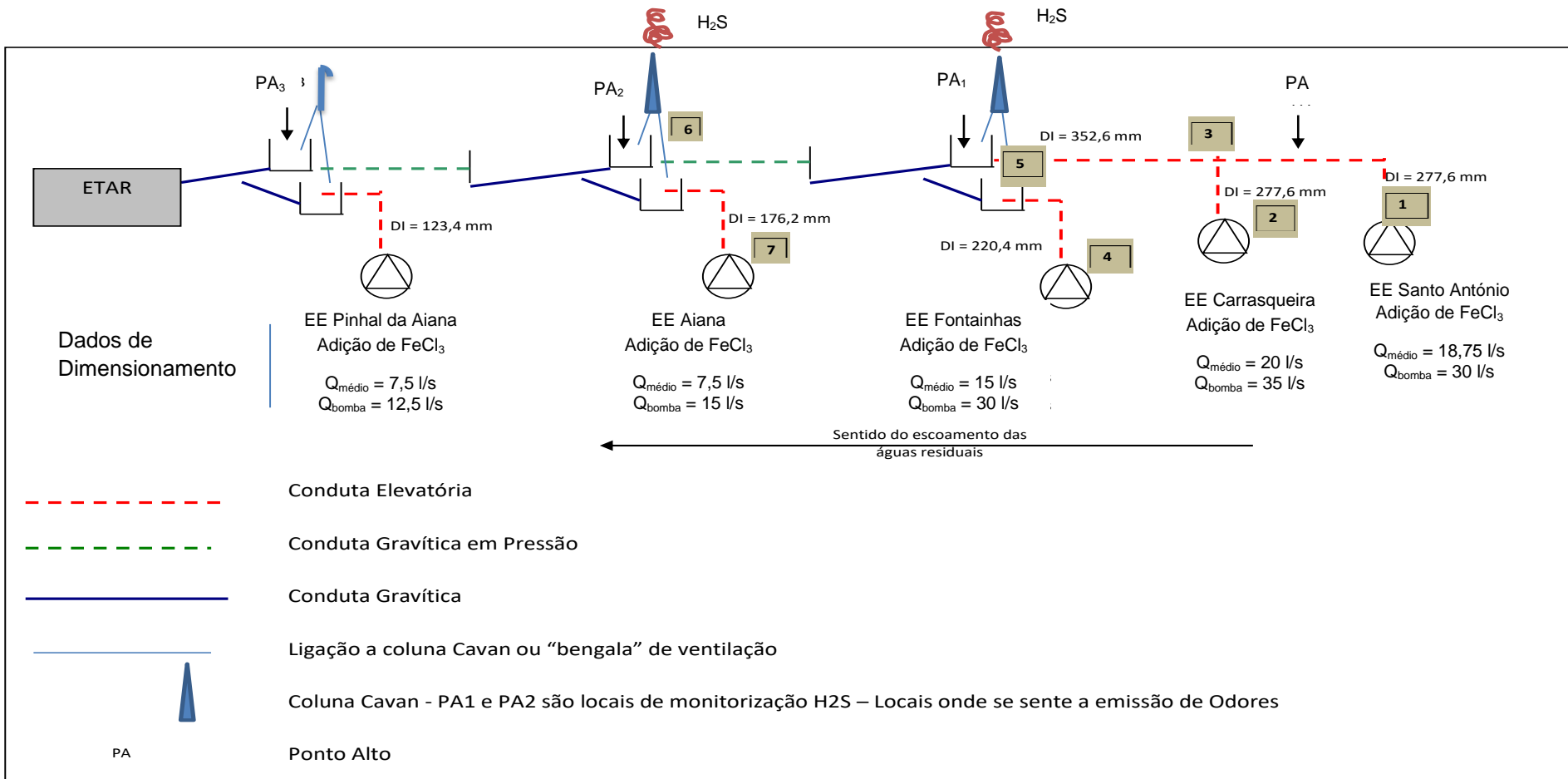


Figura 3.2 - Representação esquemática do Subsistema Lagoa/Meco, referente aos trechos em estudo (Fonte: Simarsul)

Adicionalmente, na Tabela A 1 são apresentadas as características do dimensionamento das infraestruturas, bem como dos equipamentos auxiliares integrados no sistema de drenagem, afeto ao caso de estudo.

As estações elevatórias que fazem parte deste subsistema dispõem também de diferentes condições e regimes de funcionamento. Na Tabela A 2, apresentam-se as características de dimensionamento associadas às bombas de cada estação elevatória em estudo, referindo os caudais médios afluentes a cada estação, bem como os caudais das bombas e os períodos de funcionamento das mesmas.

O ponto fulcral deste caso de estudo prende-se com a libertação de odores incómodos registados no subsistema de Lagoa/Meco, mais precisamente na Rua Pinhal de Cima, nas Fontainhas, e na Rua das Flores, em Aiana. Estes locais correspondem a dois pontos altos de junção de caudais, procedentes de estações elevatórias distintas. Desta forma, a conduta principal em questão apresenta um troço inicial de, aproximadamente, 3 km de comprimento, iniciando o seu desenvolvimento na estação elevatória de Pinhal de Santo António até ao primeiro ponto crítico (PA₁), situado na Rua Pinhal de Cima. Tratando-se de uma zona inicial da conduta, estes troços requerem especial atenção. Depois com o desenvolvimento da conduta principal, verifica-se o segundo ponto crítico (PA₂), situado na Rua das Flores, distanciando-se em 1km, do primeiro ponto crítico.

Todos estes aspetos estavam devidamente identificados e diagnosticados pela entidade gestora. Verificou-se a existência de condições de septicidade e alterações na qualidade do efluente que, em muito contribui para potenciar negativamente os fenómenos de libertação de maus odores.

A Rua Pinhal de Cima e, especialmente, a Rua das Flores são locais urbanizados. Deste modo, e consubstanciando com o facto de, nesses locais, terem sido registados os primeiros problemas de odores, alvo de diversas queixas por parte da população afetada.

Desde as primeiras queixas, a Simarsul sempre desenvolveu todas as diligências para minimizar o impacto destes odores. Entre outras medidas já substituiu as chaminés de ventilação de 2 metros associadas a estas caixas de visita, situadas nos pontos altos, por colunas Cavan de 6 metros, vedou com silicone todas as caixas entre estes dois pontos, consultou sem sucesso vários fornecedores de equipamentos, adiciona reagentes químicos de forma sistemática e vem monitorizando. Para a monitorização, foi adotada uma estratégia de doseamento de reagentes químicos, sendo que o reagente selecionado foi o cloreto férrico. A escolha do mesmo foi feita com base em determinadas características do FeCl₃, tais como o transporte acessível do mesmo e a facilidade de aplicação. A adição deste reagente é uma tentativa de controlar a formação de sulfuretos e, conseqüentemente, a libertação de gás sulfídrico.

3.2. Plano e Procedimentos Experimentais

Os objetivos da presente dissertação inserem-se numa solicitação da empresa Simarsul à FCT NOVA, no sentido da mais salutar e mutuamente útil colaboração entre a FCT NOVA e a Simarsul, da qual existe já um histórico significativo no que concerne a experiências anteriormente realizadas. Destas resultaram casos de sucesso que puderam ser implementados e outras serviram como contributos de conhecimento e experiência para todos os envolvidos, que poderão vir a constituir-se como soluções.

No âmbito do presente estudo, e em cooperação plena, havia o reconhecimento de que seria necessário passar a um nível de monitorização que não fosse pontual, mas sim contínua. O objetivo principal deste caso de estudo seria estudar, ensaiar e propor as medidas que permitissem desenvolver uma estratégia de controlo na formação de sulfuretos e na mitigação da libertação dos odores, que advém da libertação do H₂S em solução aquosa para a fase gasosa, na forma de gás sulfídrico.

No que concerne à qualidade exigida das águas residuais tratadas, esta deve estar conforme os requisitos especificados na licença de descarga da ETAR, tendo como base a legislação relativa à descarga no meio recetor, designadamente, o Decreto-Lei n.º 152/97.

O Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho, alterado pelos Decreto-Lei n.º 348/98, de 9 de novembro; n.º 172/2001, de 26 de maio; n.º 149/2004, de 22 de junho e n.º 198/2008, de 8 de outubro, estabelece a recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas no meio aquático. O meio recetor associado ao subsistema Lagoa/Meco está identificado como zona menos sensível, dada a diluição significativa que o mesmo garante, contando com a rejeição do efluente final em águas costeiras na zona do Meco.

Para garantir a qualidade da água residual tratada, os efluentes que chegam ao subsistema de Lagoa/Meco deverão ser de origem doméstica ou equiparados a domésticos. Quando na malha urbana existem indústrias, os efluentes provenientes do processo deverão sofrer um tratamento para equipará-los a domésticos. A SIMARSUL, assim como a Câmara Municipal de Sesimbra possuem um Regulamento de Águas Residuais, onde estão definidos os parâmetros de qualidade para receção dos efluentes.

A Tabela A 4 especifica os requisitos para as descargas nos sistemas de drenagem urbana, isto é, os objetivos de qualidade do efluente doméstico coletado. Os parâmetros do efluente coletado devem estar em conformidade com Valores Limite de Emissão (VLE), estipulados na tabela anteriormente referida. Não obstante, o VLE é definido em função das condições de afluência e operacionalidade de cada um dos subsistemas em causa parametrizando, a Simarsul, valores a priori, mais baixos do que os estipulados no regulamento, sendo estes representados na Tabela A 5. Por sua vez, na Tabela A 3 estão presentes as características típicas das águas residuais domésticas em sistemas de drenagem.

O estabelecimento de normas, critérios e objetivos de qualidade, no que concerne a águas residuais urbanas, permite instituir metodologias de tratamento, tendo em conta a

natureza da água a tratar e do meio recetor. E com bases nas anteriores conformidades referidas, efetuar uma validação dos dados, analisando a qualidade das águas residuais no sistema.

De seguida, apresenta-se uma sistematização resumida das diferentes etapas de desenvolvimento do trabalho relativo ao caso de estudo, sob a forma de tabela (Tabela 3.1), sendo cada uma dessas etapas devidamente detalhadas dentro deste capítulo.

Tabela 3.1 – Etapas de desenvolvimento.

Fase	Descrição sumária
1º	<p><u>Caracterização das águas residuais nas estações elevatórias</u></p> <p>→ Realização de 2 campanhas de amostragem pontual (17 de abril e 26 de julho):</p> <ul style="list-style-type: none">• Locais: estações elevatórias de Pinhal St António, St António, Carrasqueira e Fontainhas;• Parâmetros avaliados: pH; SST; CBO₅; CQO; N_T; NH₄; SO₄²⁻. <p>→ Avaliação da carga de sulfatos (SO₄²⁻):</p> <ul style="list-style-type: none">• Nas estações elevatórias em estudo;• Nas caixas de visita da Rua de Pinhal de Cima (Fontainhas) e Rua das Flores (Aiana). <p>→ Avaliação das conformidades entre os parâmetros qualitativos avaliados das águas residuais e os regulamentos em vigência pela Simarsul e Câmara Municipal de Sesimbra para águas residuais domésticas.</p>
2º	<p><u>Avaliação das características hidráulicas do sistema</u></p> <p>→ Recolha dos seguintes dados consultando os registos históricos das estações elevatórias (2016 a 2018):</p> <ul style="list-style-type: none">• Volume de caudais descarregados em cada estação;• Tempos funcionamento das bombas. <p>→ Cálculo dos tempos de retenção hidráulico, associado a cada troço, utilizando:</p> <ul style="list-style-type: none">• Registo histórico de caudais;• Características de dimensionamento das condutas: diâmetro e comprimento.

Tabela 3.1 (Continuação) - Etapas de desenvolvimento.

Fase	Descrição sumária
3º	<p><u>Condições necessárias para a formação de sulfuretos</u></p> <p>→ Análise das condições de septicidade das águas residuais, através da:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Avaliação das condições de biodegradabilidade das águas residuais, através da relação CBO_5/CQO; • Avaliação das condições de competição entre bactérias por substrato em ambientes sépticos para a formação de sulfureto de hidrogénio, através da relação CQO/SO_4^{2-}. <p>→ Cálculo da taxa de formação de sulfuretos, através de expressões empíricas que integram:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Parâmetros avaliados para a caracterização das águas residuais: CBO_5, CQO e SO_4^{2-}; • Parâmetros hidráulicos: Tempos de retenção, referentes ao ano de 2018, diâmetro das condutas e velocidades de escoamento. <p>→ Análise da relação estequiométrica das reações de formação de H_2S:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Determinação das concentrações estimadas de sulfuretos e dos sulfatos. <p>→ Balanço de massas de sulfuretos para estimar a formação de H_2S.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Estimativa da concentração de sulfuretos, com base nas taxas de formação de sulfuretos. • Caudais médios anuais afluentes a cada estação elevatória, referente ao ano de 2018. <p>→ Análise ao processo de formação de sulfuretos.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Balanço de massas aos sulfatos para analisar o processo de formação de sulfuretos, entre os dois pontos críticos em estudo. • Comparação entre os valores teóricos obtidos através do balanço de massa e os dados resultantes do controlo analítico.
4º	<p><u>Avaliação das doses de cloreto férrico a aplicar</u></p> <p>→ Cálculo da estimativa de concentrações de $FeCl_3$ a aplicar em cada ponto em função da concentração de sulfuretos em solução aquosa.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Determinação das concentrações estimadas de cloreto férrico, com base na estequiométrica da reação do cloreto férrico com os sulfuretos.

Tabela 3.1(continuação) - Etapas de desenvolvimento.

Fase	Descrição sumária
5º	<p><u>Ensaios com adição de cloreto férrico em elevatórias com medição online de H₂S</u></p> <p>→ Realização de 4 ensaios de doseamento, testando várias concentrações de cloreto férrico:</p> <p>1º- Doseamento na estação elevatória da Carrasqueira;</p> <p>2º- Doseamento conjugado nas estações elevatórias da Carrasqueira e Santo António;</p> <p>3º- Doseamento na estação elevatória de Santo António;</p> <p>4º- Doseamento conjugado nas estações elevatórias da Carrasqueira, Santo António e Fontainhas;</p> <p>→ Campanha de medição online em contínuo de H₂S.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tempo de duração de 5 meses (7/mai a 31/ago de 2019). • Utilização de uma sonda (modelo RTx, OdaLog) em posição fixa, no interior de uma caixa de visita.
6º	<p><u>Análise de dados</u></p> <p>→ Processamento dos dados recolhidos com a sonda de H₂S e as doses utilizadas e os pontos de dosagem na procura de relações ou correlações existentes.</p>
7º	<p><u>Medição pontual de H₂S em atmosfera livre</u></p> <p>→ utilização de um detetor de gás portátil (modelo GasAlert MicroClip XL)</p> <p>→ Local: Rua das Flores, Aiana</p>

Inicialmente, realizaram-se campanhas de amostragem onde foram recolhidas amostras pontuais de água residual nas estações elevatórias consideradas para o presente estudo. Estas campanhas decorreram em dois dias distintos: 7 de abril e 26 de junho de 2019. A escolha de dias distintos de amostragem justifica-se pela imprevisibilidade de parâmetros associados às amostras de efluente a recolher.

A recolha de amostras consistiu na recolha da amostra pontual de água residual afluente a cada estação elevatória, com o auxílio de um balde e, posteriormente, homogeneizar e encher o frasco para análise em laboratório (ver Figura 3.3).



Figura 3.3 - Local de recolha de amostras e procedimento adotado.

A recolha de amostras para a análise laboratorial foi efetuada à entrada de cada estação elevatória, a jusante da operação de gradagem, por forma a evitar a interferência de matéria particulada de maiores dimensões. Estes pontos de elevação de caudal têm a particularidade de receber o efluente doméstico proveniente do sistema em baixa, ao abrigo da entidade gestora do serviço de saneamento do município de Sesimbra. Deste modo, permite-se aferir a qualidade das águas residuais descarregadas no sistema público. As estações elevatórias sujeitas a esta análise foram as estações elevatórias do Pinhal de Santo António, Santo António, Carrasqueira e Fontainhas.

Os parâmetros analíticos avaliados nas amostras recolhidas em cada estação elevatória foram os seguintes: pH; SST; CBO₅; CQO; N_T; NH₄; SO₄²⁻. Adicionalmente, para efetuar uma análise à formação de gás sulfídrico, procedeu-se à avaliação da carga de sulfatos, nos locais acima referidos e, posteriormente, nos locais referentes à ocorrência de maus odores. Estes últimos localizam-se na Rua Pinhal de Cima (PA₁) e Rua das Flores (PA₂). Para maior rapidez na obtenção dos resultados as presentes análises foram efetuadas no laboratório da Simarsul.

Salienta-se que os valores correspondentes à qualidade das águas residuais transportadas ao longo do sistema em estudo podem estar sujeitos a interferências relacionadas com o doseamento de cloreto férrico nas estações elevatórias da Carrasqueira e Santo António.

O sulfureto de hidrogénio provém da redução de sulfatos pelas bactérias sulfato redutoras, presentes em ambientes de anaerobiose. Posto isto, as bactérias envolvidas neste processo dependem das condições ambientais para se desenvolverem. Deste modo, os parâmetros como a concentração de matéria orgânica, o pH, as substâncias inibidoras e o tempo de retenção são exemplos de fatores que condicionam a estabilidade das bactérias e a eficiência do processo, que necessitam de ser avaliadas para a tomada de medidas de controlo.

Posteriormente, calculou-se a taxa de formação de sulfuretos, que permitiu estimar a concentração de sulfuretos presentes nos efluentes associados a cada estação elevatória. De modo a compreender o comportamento da massa de sulfuretos e dos sulfatos, efetuou-se uma análise baseada na estequiometria das reações que traduzem a formação de sulfureto de hidrogénio. Nesta análise, existe a possibilidade de não ser representada a realidade, dada a possível interferência de condições não controladas na determinação destes parâmetros. Este cálculo percorre as diferentes etapas que os sulfatos poderão percorrer até à formação do sulfureto de hidrogénio. Concluindo, com um balanço de massas com as concentrações de sulfuretos e os caudais afluentes a cada estação elevatória (local de entrada no sistema), por forma a estimar a concentração dos mesmos nos diversos locais do sistema.

Relativamente ao controlo de sulfureto de hidrogénio (H₂S), objetivo principal da presente dissertação, utilizou-se como reagente o cloreto férrico (FeCl₃). Este composto de sais férricos tem a capacidade de provocar um desequilíbrio no sistema químico das espécies de sulfuretos em solução (H₂S, HS⁻ e S²⁻), pela precipitação de espécies de sulfureto ferroso (FeS). A apresentação das especificações técnicas desta solução de cloreto férrico (FeCl₃), apresenta-se no Anexo V.

Com base nas concentrações estimadas de sulfuretos em solução aquosa, pretendeu-se estimar as quantidades de cloreto férrico a dosear e, conseqüentemente, controlar a formação de sulfureto de hidrogénio. Para o doseamento de concentrações ótimas de FeCl_3 , considerou-se a existência da libertação do ião ferroso (Fe^{3+}) em solução, que irá reagir com o enxofre elementar (S^-), na mesma proporção que é reduzido a ferro ferroso (Fe^{2+}). Este último poderá, ainda, reagir com o hidrogenossulfato (HS).

De notar, que para o cálculo das concentrações de FeCl_3 utilizaram-se as estequiometrias das reações apresentadas no subcapítulo 2.2.6. Destaca-se a utilização de um fator de correção para a aplicação de doses de FeCl_3 , devido à interferência de outras substâncias com reações paralelas a ocorrer na massa líquida dos efluentes brutos transportados.

Para a avaliação da formação de sulfureto de hidrogénio, foi necessário, ainda, recolher dados relativos às características hidráulicas do sistema. Neste sentido, foram obtidos os dados referentes aos caudais afluentes a cada estação elevatória, tempos de funcionamento das bombas e dados de dimensionamento das condutas para o cálculo dos tempos de retenção, que se crê como principal causa da formação de H_2S . Os dados referentes a estas características estão presentes no Anexo III.

Para além das campanhas experimentais, que permitiram uma verificação da qualidade do efluente bruto oriundo das descargas de efluentes domésticos, também foram realizadas medições "*in loco*". Deste modo, foram avaliadas as concentrações de gás sulfídrico através de um detetor de gases com datalogger, colocado no interior de uma caixa de visita, permitindo determinar quantitativamente a concentração de gás sulfídrico, de forma contínua. O aparelho de medição integra um sensor eletroquímico, modelo OdaLog RTx (Figura 3.4) para o registo, em ppm, das concentrações de gás sulfídrico. A especificação técnica deste equipamento de deteção encontra-se no anexo IV.

Este equipamento foi instalado numa atmosfera confinada, no interior de uma caixa de visita, sinalizada como o pior cenário possível, localizado na Rua das Flores (PA_2), sendo o ponto de confluência de dois caudais e com uma queda em superfície livre. A instalação desta sonda representa-se na Figura 3.5.



Figura 3.4 – Equipamento eletrónico utilizado nas medições efetuadas na atmosfera (modelo RTX, OdaLog).

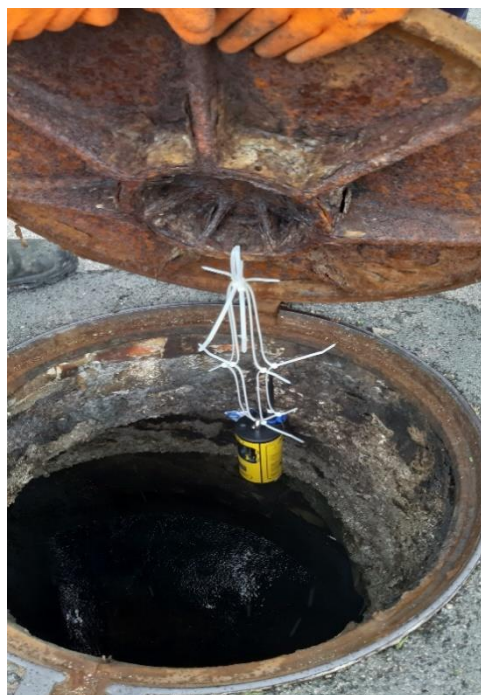


Figura 3.5 - Instalação do equipamento utilizado nas medições efetuadas na atmosfera da caixa de visita.

As medições foram desenvolvidas durante um período de 5 meses, com início a 7 de maio e término a 31 de agosto de 2019.

Durante este período e, de modo a avaliar o potencial controlo de gás sulfídrico nas condutas associadas ao subsistema, foram doseadas várias concentrações de FeCl_3 , estipuladas com base em revisão bibliográfica. O doseamento de sais férricos teve como objetivo o controlo da formação de sulfuretos. No entanto, dada a localização das caixas de visita, situadas no meio dos arruamentos, a aplicação de cloreto férrico tem de ser realizada nas estações elevatórias a montante, nomeadamente, nos poços de bombagem.

Para a administração de cloreto férrico consideraram-se as estações elevatórias da Carrasqueira, Santo António e Fontainhas. A estratégia adotada passou pelo ensaio de doseamento de FeCl_3 em vários pontos, de um modo independente ou conjugado, permitindo avaliar o seu efeito de através das medições de H_2S efetuadas na Rua das Flores.

Para efeitos de conclusão, realizou-se uma análise aos resultados obtidos, correlacionando as concentrações doseadas em cada ponto de aplicação com os registos obtidos nas medições efetuadas no local.

4. Resultados e Discussão

De modo a avaliar a formação de sulfureto de hidrogénio, efetuou-se uma recolha de dados relativos às características do efluente no seu local de entrada nas condutas elevatórias. Nesse sentido, foram realizados diferentes controlos analíticos do efluente bruto. A Tabela 4.1 indica os resultados dos controlos analíticos efetuados nas duas campanhas realizadas, tendo em conta vários parâmetros que caracterizam, qualitativamente, o efluente bruto nas estações elevatórias, como seleção de amostragem. A primeira amostra (A₁) é referente à recolha de dia 17 de abril e a segunda amostra (A₂) é referente à recolha de dia 27 de junho, do corrente ano de 2019.

Tabela 4.1 - Caracterização do afluente bruto descarregado em cada estação elevatória (A₁ e A₂).

1º Amostra (A₁)

Data de Recolha: 17/04/2019

Estações Elevatórias	pH	SST	CBO₅	CQO	Azoto Total	NH₄	SO₄	Carga sulfatos
	(-)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(kg/dia)
Pinhal St. António	7,8	433	410	574	98	98	63	22
Santo António	7,8	258	360	756	123	93	79	45
Carrasqueira	8,0	331	480	744	123	94	82	102
Fontainhas	7,7	2460	708	1206	169	149	91	28

2º Amostra (A₂)

Data de Recolha: 27/06/2019

Estações Elevatórias	pH	SST	CBO₅	CQO	Azoto Total	NH₄	SO₄	Carga sulfatos
	(-)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(kg/dia)
Pinhal St. António	7,7	473	500	879	140	119	86	29
Santo António	7,6	430	500	1046	115	112	72	38
Carrasqueira	7,6	353	540	869	90	116	73	78
Fontainhas	7,6	927	600	1159	135	119	130	36

Os resultados referentes ao efluente bruto, transportado pelas condutas elevatórias, para as diferentes amostras recolhidas durante os dois dias de campanha, constam na Tabela 4.1. Nesta tabela apresentam-se os valores de parâmetros, como pH, SST, CBO₅, CQO, N_T, NH₄ e SO₄²⁻, obtidos em laboratório.

Analisando os dados referentes à qualidade do efluente bruto, verifica-se, que para ambas as amostras (A₁ e A₂), o pH é ligeiramente alcalino, com valores entre 7,6 e 8, conforme

se observar na Tabela 4.1. No que respeita às concentrações de SST, estas variam no intervalo de [258 - 473] mg/l. Já os valores de CBO₅, variam entre concentrações de [360 – 540] mg/l. Os resultados obtidos para a concentração de CQO e SO₄²⁻ variam entre [574 – 879] mg/l e [63 – 91] mg/l, respectivamente. Adicionalmente, efetuou-se uma avaliação à concentração da fração solúvel de sulfatos, o que resultou em valores de cargas entre 22 a 102 kg/dia. A partir destes pressupostos, verifica-se que os caudais dos efluentes brutos apresentam características idênticas, associados a atividades humanas eminentemente doméstica, segundo a Tabela A 3.

Contudo, o controlo analítico efetuado ao efluente bruto das Fontainhas revela características diferentes das águas residuais de natureza doméstica, verificando-se concentrações de SST > 900 mg/l, CBO₅ > 600 mg/l e CQO > 1000 mg/l. Estes valores elevados, no efluente das Fontainhas, revelam uma possível origem de uma forte componente industrial nas águas residuais.

Para uma maior assertividade deste pressuposto, efetuou-se uma nova campanha de recolha de amostras, para um novo controlo analítico ao efluente bruto à chegada da estação elevatória das Fontainhas. Com a realização de duas amostras pontuais, uma a 6 de agosto (A₃), e outra a 20 de agosto (A₄) de 2019, tendo-se obtido os resultados apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Caracterização do afluente bruto descarregado na estação elevatória das Fontainhas (A₃ e A₄).

Amostra	pH	SST	CBO₅	CQO	Azoto Total	NH₄	SO₄	Cl	Cond.
	(-)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(µS/cm)
A₃	7,3	580	430	920	140	170	35	315	2200
A₄	7,5	910	1100	1200	160	150	24	358	2600

Ao observar os resultados descritos na Tabela 4.2, verifica-se uma similaridade com os resultados obtidos nas amostras A₁ e A₂, descritos na Tabela 4.1. Tal facto vem reforçar o pressuposto de uma possível descarga de um efluente industrial, na rede de drenagem pública de águas residuais domésticas, associada à estação elevatória das Fontainhas.

Por conseguinte, e após várias diligências, corroborando com o forte odor a peixe, existência de escamas e restos de peixes nas águas residuais afluentes a esta estação, deduziu-se que se tratava de uma indústria de processamento e manuseamento de peixe. Esta indústria integrada na área abrangida pela bacia de drenagem associada à estação elevatória das Fontainhas, efetua as suas descargas de efluentes (de cariz industrial) no sistema de drenagem urbano de águas residuais domésticas. Este efluente apresenta teores de SST, CQO e SO₄²⁻, superiores aos valores registados nos outros pontos de amostragem.

No que diz respeito aos teores de N_T e NH₄, são verificados igualmente teores um pouco superiores aos restantes efluentes, levando a supor que a origem do NH₃ registado no subsistema Lagoa/Meco, poderá ter origem nos processos que ocorrem no interior da conduta associado à estação elevatória das Fontainhas.

De modo, a reforçar o pressuposto da potencial interferência na degradação da qualidade do efluente proveniente da indústria de conservação de peixe, efetuaram-se novas campanhas (A₃ e A₄) com a finalidade de realizar um controlo analítico aos parâmetros de condutividade e cloretos. Estes dois parâmetros revelam que a alteração da qualidade do efluente proveniente da estação elevatória das Fontainhas, pode ser justificada pela indústria de conservação de peixe. Com concentrações de cloretos na ordem dos 300 mg/l, revela-se, por afinidade, que o manuseamento de pescado e a descarga na fase líquida dos resíduos libertados por esta atividade, pode ser a principal causa da alteração dos parâmetros qualitativos das águas residuais domésticas neste local. Na origem das concentrações de cloretos pode estar a salmoura, solução aquosa saturada em cloreto de sódio (NaCl), formada a partir da reação entre o sódio (Na⁺) e o cloro (Cl⁻), com uma relação molar de aproximadamente 1:1. No entanto, não foi possível comprovar a veracidade deste pressuposto dada a falta de dados. Deste modo, foi possível efetuar uma correlação através dos valores registados de condutividade. Com valores de condutividade superiores a 1000 μ S/cm, estima-se que exista a presença de vários iões em solução aquosa, podendo proporcionar a formação de NaCl.

Destaca-se que o controlo analítico efetuado aos compostos azotados foi motivado pela procura insistente da zona crítica, associada à libertação de NH₃, que também foi registado em alguns pontos de amostragem durante o estudo desenvolvido. Para estes valores, verifica-se uma constante dos resultados obtidos através das amostras com valores de N_T e NH₄ idênticos em quase todas os pontos de amostragem, sendo estes superiores aos estipulados para águas residuais domésticas, segundo a Tabela A 3.

Os resultados laboratoriais efetuados às águas residuais afluentes a cada estação em estudo revelam, ainda que, de montante para jusante, existe uma diminuição nos valores dos parâmetros de SST, CBO₅ e CQO, comparativamente com as análises efetuadas ao efluente bruto na chegada à ETAR Lagoa/Meco (Tabela A 6). Este facto revela a ocorrência de processos que alteram a qualidade das águas residuais na operação de transporte.

A análise da qualidade do efluente bruto descarregado em cada estação elevatória permitiu aferir, com base nos regulamentos em vigência nas entidades responsáveis pelo Saneamento, se existem desconformidades em termos do valor limite de emissão (VLE). Segundo o regulamento de descargas para o sistema de drenagem urbano de águas residuais domésticas, da Câmara Municipal de Sesimbra (Tabela A 4), verificou-se que alguns dos parâmetros das águas residuais se encontram acima dos VLE. Posto isto, verifica-se que os compostos azotados em todas seções de amostragem se encontram acima dos VLE, isto é, com concentrações de NH₄⁺ > 60 mg N/l e N_t > 90 mg N/l. Consequentemente, devido à descarga de um efluente industrial, como referido anteriormente, as amostras recolhidas na estação elevatória das Fontainhas revelam o incumprimento dos VLE, para águas residuais domésticas.

Com base na análise do regulamento da Simarsul (Tabela A 5), é possível verificar que alguns parâmetros não se encontram em conformidade com este regulamento. De entre outros parâmetros que não se encontram em conformidade com os VLE, constata-se que os compostos

azotados se encontram significativamente acima dos valores regulamentares estipulados pela Simarsul, bem como os valores para as concentrações de SO_4^{2-} , nas duas amostras efetuadas (A_1 e A_2). Deste modo, de acordo com a análise deste regulamento, é possível aferir que alguns parâmetros não se encontram em conformidade com o mesmo.

Nesta análise, pode ainda constatar-se que as concentrações de CBO_5 encontram-se superiores aos VLE estipulados pela Simarsul, referentes à primeira amostra (A_1), na estação elevatória de Pinhal de Santo António e Carrasqueira, com concentrações de $\text{CBO}_5 > 400 \text{ mg/l}$. Contudo, nos resultados referentes à segunda amostra (A_2), é possível confirmar o incumprimento dos VLE para concentrações de SST $> 350 \text{ mg/l}$, em todos os pontos de amostragem, bem como os de CBO_5 , novamente. Concluindo, a partir desta segunda amostra, podem ser detetadas várias desconformidades em relação aos valores dos parâmetros analisados, em comparação com os VLE, para as águas residuais domésticas.

Após uma análise célere, verifica-se, também, o incumprimento do VLE em todos os parâmetros avaliados, referentes ao controlo analítico efetuado às amostras de água residual, na estação elevatória das Fontainhas (amostras A_3 e A_4), como já seria de esperar. De referir ainda que, parâmetros como a condutividade com teores superiores a $1000 \mu\text{S/cm}$ e de cloretos superiores a 100mg/l , estas amostras encontram-se acima dos VLE exigidos pelas Simarsul.

Contudo, estas análises apenas permitem uma análise expedita da qualidade das águas residuais transportadas ao longo dos vários troços pertencentes ao subsistema Lagoa/Meco, sendo que as duas amostras pontuais efetuadas não são suficientes para uma representação fidedigna da situação real.

A biodegradabilidade, em águas residuais, é um dos parâmetros que define a aptidão de um substrato para ser degradado, por via biológica, dependendo esta da qualidade do efluente, face às condições hidráulicas e físico-químicas existentes. É através do processo de biodegradação que os microrganismos transformam compostos orgânicos em produtos inorgânicos estabilizados, sendo por isso desejável que a fácil biodegradabilidade seja um dos parâmetros que caracteriza os efluentes. Por recurso a valores de CBO_5 e de CQO obtidos na análise às amostras de águas residual, é possível retirar conclusões quanto à rápida ou difícil e/ou demorada biodegradabilidade dos efluentes, comparando-os com a Tabela 2.1.

Na Tabela 4.3, apresentam-se as relações CBO_5/CQO referentes a cada amostra recolhida em cada seção de amostragem.

Tabela 4.3 – Razão CBO₅/CQO, para uma avaliação da biodegradabilidade das águas residuais.

Estações Elevatórias	CBO₅/CQO (A₁)	CBO₅/CQO (A₂)
Pinhal St. António	0,7	0,6
Santo António	0,5	0,5
Carrasqueira	0,6	0,6
Fontainhas	0,6	0,5

Através da análise aos resultados obtidos, e comparando-os com os valores teóricos, pode-se constatar que a fração biodegradável é significativa, dada a relação CBO₅/CQO superior a 0,5. Posto isto, confirma-se uma boa biodegradabilidade do efluente transportado.

A biodegradabilidade das águas residuais domésticas, em condições de anaerobiose, está intrinsecamente associada à formação de sulfuretos, com a criação de zonas sépticas. Para tal, considera-se essencialmente a potencial contribuição das concentrações de CQO observadas no controlo analítico. No entanto, na presença de substâncias inorgânicas passíveis de serem oxidadas, tal como os sulfatos, como é o caso, as determinações dos teores de CQO, podem possuir interferências. Estas interferências podem resultar em erradas concentrações de CQO, determinando valores erróneos de relações CBO₅/CQO.

Deste modo, foram avaliadas as condições de competição entre bactérias por substrato, em ambientes sépticos para a formação de sulfureto de hidrogénio, através da relação CQO/SO₄²⁻. Os valores referentes à relação CQO/SO₄²⁻, para cada amostra (A₁ e A₂) apresentam-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Razão CQO/SO₄²⁻.

Estações Elevatórias	CQO/SO₄²⁻ (A₁)	CQO/SO₄²⁻ (A₂)
Pinhal St. António	9,1	10,2
Santo António	9,6	14,5
Carrasqueira	9,1	11,9
Fontainhas	13,3	8,9

Os valores obtidos através da razão CQO/SO₄²⁻, revelam-se conclusivos de que os valores de biodegradabilidade possuem interferências pela presença da concentração de sulfatos. A razão CQO/SO₄²⁻ superior a 7,5 revela a existência de condições favoráveis à formação de sulfureto de hidrogénio, com a preferência das BRS na competição pelo substrato.

Adicionalmente, no que concerne à avaliação qualitativa dos compostos presentes nas águas residuais, foi efetuada uma campanha pontual de amostragem para a determinação da carga de sulfatos presente nos efluentes. Esta campanha resultou na recolha de amostras em todas as estações elevatórias em estudo, bem como nos locais críticos identificados como fontes de libertação de odores.

Através dos valores obtidos para as cargas de sulfatos nos diversos pontos de

amostragem ao longo do sistema de drenagem, tentou-se, de forma expedita, comparar os teores de gás sulfídrico libertados entre a Rua Pinhal de Cima e a Rua das Flores. Para tal, efetuou-se um balanço de massas com as concentrações obtidas de sulfatos. A análise baseia-se na comparação entre o valor obtido através da amostra pontual, recolhida na Rua da Flores (PA₂), aquando dos restantes valores obtidos em A₂ e o valor da concentração de sulfatos, que seria expetável obter em resultado do balanço de massa.

A amostra recolhida na Rua das Flores apresenta uma carga de fração solúvel de sulfatos de 16 kg/d, resultando numa concentração de 7,9 mg/l.. Posto isto, efetuou-se o balanço de massa à concentração de sulfatos e obteve-se em valores teóricos uma concentração em PA₂ de 79,8 mg/l. Na análise a estes valores verifica-se uma redução de 90% na concentração de sulfatos solúveis no efluente em relação ao que seria expetável, decorrente do balanço de massa.

Concluindo que a diferença entre as concentrações obtidas pode resultar da ocorrência de processos durante o transporte das águas residuais ao longo do sistema de drenagem. Estes processos pressupõem a formação de sulfuretos, verificando que cerca de 90% dos sulfatos presentes em solução aquosa reagem de modo a formar sulfuretos. No entanto, outras reações paralelas também podem ocorrer, decaindo a percentagem de sulfatos que através de certas reações podem formar sulfuretos. Os dados referentes ao balanço de massa apresentam-se na Tabela A 7.

Analisadas as características em termos de qualidade das águas residuais, efetuou-se uma análise aos parâmetros hidráulicos do sistema de drenagem de águas residuais em estudo.

Os dados referentes ao volume de efluente associado a cada estação elevatória e, conseqüentemente, transportado pelas condutas constam na Tabela A 8. Nesta tabela, a alusão aos caudais escoados por cada estação elevatória, considera-se meramente representativa da realidade existente, tendo em conta que se aborda os caudais médios diários, num tipo de escoamento sob pressão. Estes dados, no entanto, permitem verificar a existência de volumes de caudais escoados bastante inferiores ao que seria expetável em horizonte de projeto.

Na Tabela A 9 apresentam-se os períodos de funcionamento das bombas associadas a cada estação elevatória, permitindo aferir que todas as bombas têm um período de funcionamento real, bastante inferior ao teórico. Estes dados permitem deduzir que elevados tempos de retenção ocorrem nos poços de bombagem, podendo conduzir à criação de ambientes sépticos e, posteriormente, à formação de sulfureto de hidrogénio na massa líquida.

Em consequência dos baixos volumes de caudal escoado ao longo do sistema, bem como de curtos períodos de funcionamento das bombas nas estações elevatórias, pressupõem-se a existência de elevados tempos de retenção hidráulicos, ao longo do sistema

Para uma análise efetiva aos tempos de retenção hidráulicos em cada ponto do sistema de drenagem, seriam necessários dados referentes aos eventos de bombagem em cada elevatória, bem como as características construtivas em cada uma delas. No entanto, dada a

inexistência de registo referentes aos eventos de bombagem e à dificuldade em obter as dimensões dos poços de bombagem, não foi possível obter os dados que se pretendiam. Assim, para ser possível ter uma noção dos tempos de retenção no sistema, calcularam-se os tempos de retenção hidráulicos nas condutas associadas a cada troço em estudo, baseados nos caudais médios diários afluentes a cada elevatória. Os valores calculados para o TRH em cada troço estão representados na Tabela A 10.

A Figura 4.1 conduz a uma representação gráfica de evolução do tempo de retenção do efluente nas condutas, referente aos caudais de 2018, ao longo da conduta elevatória principal, com início na estação elevatória de Santo António e término na caixa de visita, localizada na Rua das Flores (PA₂).

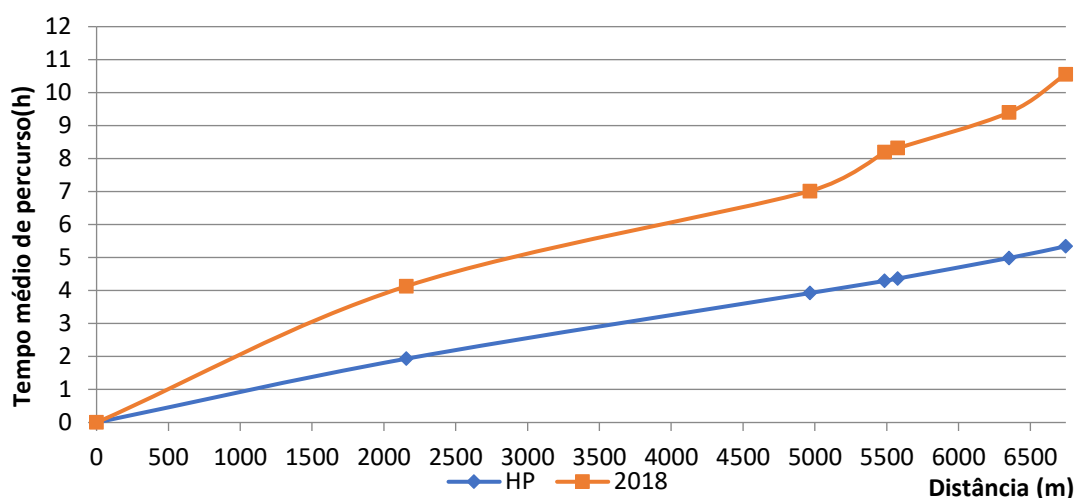


Figura 4.1 - Tempo médio de percurso (h) em função da distância entre a estação elevatória de Pinhal St António e a Rua das Flores.

Esta avaliação incidiu na procura da origem do problema da presente dissertação, consistindo numa análise meramente representativa, que permite constatar a existência de longos períodos de retenção hidráulicos no sistema, pois quando comparados com os tempos de retenção de horizonte de projeto, estes são bastante superiores.

Evidenciadas as condições de funcionamento do subsistema Lagoa/Meco, verifica-se que este sistema funciona em subcarga. Com uma elevada aptidão para a criação de condições de septicidade, devido à estagnação dos efluentes durante períodos elevados, associados a longos períodos entre eventos de bombagem.

Por conseguinte, de modo a extrapolar a análise efetuada à qualidade das águas residuais e dos parâmetros hidráulicos, efetuou-se uma caracterização dos processos que induzem à formação de sulfureto de hidrogénio em solução aquosa. Deste modo, através do cálculo da taxa de formação de sulfuretos, obteve-se uma estimativa da concentração teórica de sulfuretos dissolvidos em solução aquosa, associado a cada estação elevatória.

Para o cálculo da taxa de formação de sulfuretos $\left(\frac{d[S]}{dt}\right)$, com o objetivo de avaliar a concentração de sulfuretos em solução aquosa, recorreu-se aos pressupostos hidráulicos

associados a cada conduta. Uma vez calculados os tempos de retenção hidráulicos, calculou-se também a velocidade média de escoamento em cada troço. Para além dos pressupostos hidráulicos, devido à imprevisibilidade e dificuldade de quantificação dos processos que influenciam a formação de sulfuretos, procedeu-se à utilização dos parâmetros qualitativos das águas residuais.

Utilizando as expressões empíricas presentes na Tabela 2.7, proposta por diferentes autores, calcularam-se as taxas de formação de sulfuretos nas condutas, com escoamento em pressão. Neste cálculo, recorreu-se aos valores de concentração da CBO₅, CQO e ao SO₄²⁻, referentes ao controlo analítico das amostras presentes na Tabela 4.1, representadas como A₁ e A₂. De modo a obterem-se as concentrações de cada um destes parâmetros, efetuou-se um balanço de massas, considerando as concentrações e caudais médios diários referentes ao ano de 2018, associados a cada troço.

Na Tabela 4.5 apresentam-se os valores das taxas de formação de sulfuretos expressas em termos da variação da concentração na massa líquida (mg/l.h), para uma temperatura referenciada de 21°C.

Tabela 4.5 - Taxa de formação de sulfuretos expressa em termos da variação na massa líquida (mg/l.h), segundo as expressões que constam na

Troços	Pomeroy		Matos		Boon		Thistlethwayte	
	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂
1 a 3	6,4	8,8	5,4	7,5	3,1	4,2	12,3	14,6
2 a 3	8,5	9,5	6,3	7,1	3,0	3,5	32,1	31,4
3 a 5	9,8	12,4	7,7	9,8	4,1	5,3	29,7	31,6
4 a 5	15,5	13,1	13,6	11,6	6,1	5,8	25,7	32,1
7 a 5	5,5	9,4	3,9	5,5	4,0	4,6	7,6	9,9
5 a 6	27,1	35,7	17,3	20,7	12,3	12,7	84,4	90,9

Os resultados obtidos para as taxas de formação de sulfuretos ($\frac{d[S]}{dt}$), variam de acordo com as expressões empíricas utilizadas. Cada expressão avalia a formação de sulfuretos, segundo os parâmetros requeridos em cada uma delas, referidos no subcapítulo 2.2.3. Contudo, devido à divergência de resultados obtidos no cálculo das taxas de formação de sulfuretos, adotou-se os valores calculados através da expressão proposta por Pomeroy (2.14). Destaca-se que este cálculo é comumente utilizado para a avaliação da formação de sulfuretos em condutas com escoamento sob pressão. Esta expressão avalia o potencial de redução do ião sulfato, considerando a existência de proporcionalidade direta entre a concentração de CBO₅ e a formação de sulfuretos.

Deste modo, foram obtidas taxas de formação, $\frac{d[S]}{dt}$ que variam de troço para troço, entre 6,4 e 35,7 mg/l.h, confirmando a existência de uma proporcionalidade entre a variação da concentração de CBO₅ na massa líquida e a taxa de formação de sulfuretos. Este pressuposto

é assumido devido ao aumento das taxas, associado à estação elevatória das Fontainhas que, como já foi referido, recebe um efluente líquido com elevadas concentrações de CBO_5 , provenientes de um efluente industrial, como é exemplo o troço 4-5. Por conseguinte, todos os troços a jusante deste são influenciados por esta condicionante, como é exemplo o troço 5-6 que apresenta uma taxa de 27,1 e 35,7mg/l.h, para cada amostra, respetivamente.

Uma vez avaliada a taxa de formação de sulfuretos em solução aquosa, pretendeu-se estimar a concentração de sulfuretos presentes na massa líquida de cada efluente, tendo em conta a proporcionalidade direta existente entre a presença de sulfuretos e a sua taxa de formação. Posto isto, calcularam-se as concentrações estimadas de sulfuretos nos efluentes, através das taxas de formação associadas a cada troço e do seu tempo de retenção hidráulico. Tendo em conta a falta de dados base, estas concentrações foram utilizadas como base para o estudo. No entanto, estes valores não são representativos da realidade. Na Tabela 4.6 apresentam-se os resultados referentes à concentração de sulfuretos [S] mg/l, associada a cada troço.

Tabela 4.6 – Resultado da concentração de sulfuretos [S] em mg/l, associada a cada troço referido.

Troços	A₁	A₂
1 a 3	26,3	36,5
2 a 3	1,4	1,5
3 a 5	26,8	33,7
4 a 5	18,2	15,4
7 a 5	7,8	10,9
5 a 6	32,2	38,5

Posto isto, com base na reação presente na expressão 2.5, admite-se uma razão de 3:1 em termos de massa, para o rácio entre a concentração de sulfatos e a concentração de sulfuretos, isto é, a razão $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{S}]$ assume um valor de 3. Desta relação pretendeu-se averiguar a potencial origem da formação de sulfuretos nas condutas, através da redução bioquímica do ião sulfato e, conseqüentemente, a formação de sulfureto de hidrogénio dissolvido em solução aquosa.

Analizadas as relações estequiométricas, foi obtido um rácio igual a 3 apenas no efluente bruto associado ao troço 1 a 3. Em todas as outras relações efetuadas, os rácios apresentam valores mais elevados, o que pode ser indicativo da presença de substâncias precursoras, suscetíveis à formação de H_2S , ainda que seja possível a ocorrência de outras reações paralelas.

Através do registo de condições para a formação de H_2S durante o transporte do efluente bruto, torna-se inevitável a libertação de gás sulfídrico para a atmosfera. Esta libertação ocorre, principalmente, em locais de queda livre, como acontece nos pontos críticos assinalados no estudo, onde existe transição no regime de escoamento. Nestes pontos, existe a alteração do tipo de escoamento com a passagem do escoamento sob pressão para o escoamento com superfície livre. Posto isto, reúnem-se todas as condições para a potencial dissociação do H_2S ,

da fase líquida para a gasosa, com a alteração da capacidade máxima de transporte de caudal, sob pressão, para um transporte em que existe um volume não ocupado pela veia líquida. Contudo, não foi possível calcular a taxa de libertação de gás sulfídrico para a atmosfera, nos pontos críticos, por falta de dados que caracterizem este regime de transição.

A aplicação do cloreto férrico (FeCl_3) e a administração de uma dose ótima não é simples em redes de drenagem urbanas, devido à imprevisibilidade de vários fatores e parâmetros que ocorrem nos processos de transporte das águas residuais, bem como as reações paralelas que daí advêm. No entanto, para a implantação deste processo experimental efetuou-se o cálculo de doses “ótimas” a serem administradas, através da estequiometria das reações apresentadas no subcapítulo 2.2.6. Este cálculo incidiu nas zonas de receção do sistema em baixa, as estações elevatórias, dada a dificuldade de acesso a outros pontos na rede de drenagem.

Para o cálculo das concentrações de cloreto férrico a aplicar no efluente líquido, teve-se por base as concentrações estimadas de sulfuretos presentes em solução aquosa, bem como os pressupostos estequiométricos referidos no subcapítulo 2.2.6. Uma vez calculadas as concentrações de FeCl_3 , foi estimado um fator de correção de 5, ou seja, o intervalo de valores finais de concentração é até 5 vezes superior ao valor calculado. Este facto permite garantir um residual, admitindo que possam ser registadas interferências de outras substâncias em reações paralelas. Neste cálculo foram também utilizados os caudais de registo histórico. Deste modo, os intervalos de dosagem considerados no presente caso de estudo aplicados nos poços de bombagem das seguintes estações elevatórias foram:

- Estação elevatória de Santo António: [50 – 150] mg/l
- Estação elevatória da Carrasqueira : [5 – 50] mg/l
- Estação elevatória das Fontainhas : [25 – 75] mg/l

Os intervalos de concentrações apresentados representam apenas uma estimativa das quantidades de cloreto férrico a serem doseadas nos diversos pontos, devido à falta de dados que sustentem estes valores. As variações de caudal, ao longo do dia, associadas à ocorrência de eventos de bombagem, e as concentrações de sulfuretos são exemplos desses dados em falta e que apresentam especial importância na medida em que influenciam o doseamento de cloreto férrico.

Seguidamente, procedeu-se ao desenvolvimento do trabalho de campo, com a aplicação de várias doses de FeCl_3 em simultâneo ou isoladamente em três das elevatórias do subsistema de Lagoa/Meco. Para uma avaliação do efeito da aplicação do cloreto férrico, com o auxílio do detetor de gases localizado no interior da caixa de visita da Rua das Flores, foi registado em contínuo os valores de H_2S , aos quais era possível aceder online

Na Tabela 4.7 constam as estratégias adotadas para o doseamento de FeCl_3 , bem como o período de aplicação (em dias) deste composto de sais metálicos nos diversos locais.

Tabela 4.7 – Pontos de doseamento de FeCl₃, e respetiva duração

Ponto de doseamento de FeCl ₃	Períodos amostragem (dias)
E.E Carrasqueira	29
E.E Carrasqueira + E.E Santo António	57
E.E Santo António	8
E.E Carrasqueira + E.E Santo António + Fontainhas	5

Numa primeira fase, de modo a verificar a formação de sulfuretos em solução aquosa, através da libertação de gás sulfídrico, na Rua das Flores, foi efetuado um primeiro ensaio de doseamento de FeCl₃ no poço de bombagem da estação elevatória da Carrasqueira. A escolha por este local, para um primeiro ensaio, consistiu no elevado caudal afluente a esta estação elevatória, quando comparado com as outras.

O doseamento de concentrações de cloreto férrico, no poço de bombagem da estação elevatória da carrasqueira, variou ao longo do tempo, na tentativa de estimar qual a concentração que resultaria num maior efeito de atenuação na libertação de gás sulfídrico. O doseamento de FeCl₃ variou em termos de caudal doseado num intervalo de 100 a 650 l/d, para uma concentração no efluente líquido de [40 – 330] mg/l. Estas doses, no entanto, não resultaram na demonstração de grandes eficiências no controlo de sulfuretos, verificando valores médios de H₂S na ordem dos 37 ppm. De salientar que estes valores se referem a valores registados no interior da caixa de visita, em atmosfera confinada, onde a sonda foi instalada e que não traduzem os valores que seriam registados na atmosfera exterior em campo livre.

Na Figura 4.2 apresentam-se as variações das concentrações médias diárias H₂S, registadas no interior da caixa de visita na Rua das Flores, em função das concentrações de FeCl₃ administradas no poço de bombagem na elevatória da Carrasqueira. De salientar que o valor anormal para a concentração de FeCl₃, ocorrido no dia 17, resultou de uma avaria na bomba doseadora.

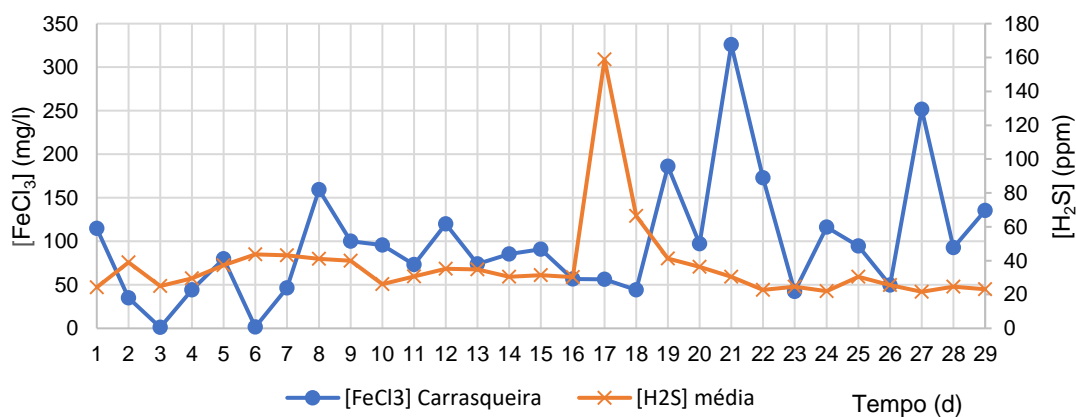


Figura 4.2 – Concentração estimada de FeCl₃ (mg/l) no efluente bruto da elevatória da Carrasqueira versus concentração média diária H₂S (ppm).

Analisando a Figura 4.2, é possível verificar que não existe qualquer tipo de correlação entre as concentrações de FeCl_3 e de H_2S . Assim, de modo a validar este pressuposto, na Figura 4.3, apresenta-se uma correlação linear entre as concentrações no efluente líquido de FeCl_3 doseadas na carrasqueira e as concentrações de gás sulfídrico registados na Rua das Flores.

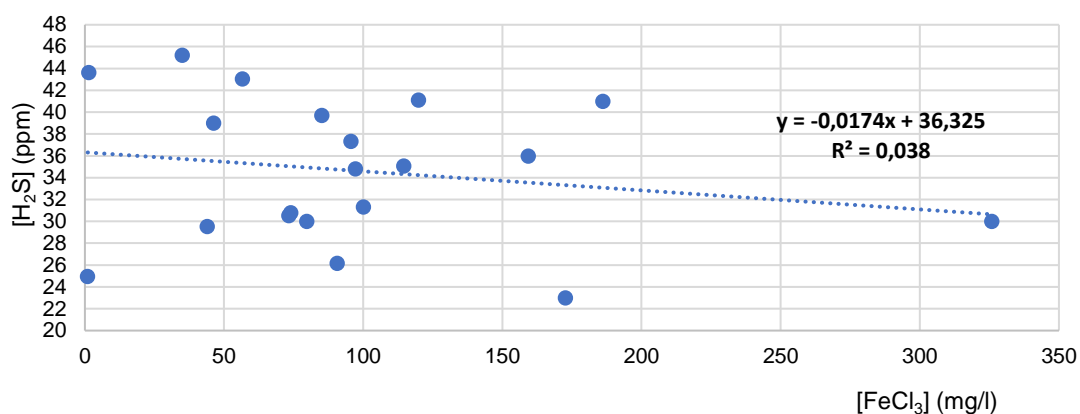


Figura 4.3 - Correlação entre o doseamento de FeCl_3 (mg/l) na estação elevatória da Carrasqueira e a concentração média diária H_2S (ppm).

Através da análise da Figura 4.3, verifica-se que a correlação linear entre as variáveis é mínima, não representando qualquer tipo de relação causa-efeito, no controlo de sulfuretos em função da aplicação de FeCl_3 . Salientando, que na Figura 4.3 se encontram os dados de registo depurados de alguns *outliers*.

Numa fase seguinte, decidiu-se ensaiar a aplicação de cloreto férrico, em dois locais distintos, em simultâneo. Para este efeito, consideraram-se as estações elevatórias da Carrasqueira e de Santo António, como locais para a aplicação de FeCl_3 . A escolha destes dois locais, teve em consideração, mais uma vez os caudais que lhes estão associados e o seu peso relativo no conjunto do Subsistema, sendo que em conjunto chegam a representar 85% do caudal que aflui à caixa de visita na Rua das Flores (PA₂). Por conseguinte, com as concentrações aplicadas nestes locais, pretendeu-se que de forma conjugada resultassem na maior redução da concentração de H_2S registado em PA₂.

A aplicação de cloreto férrico, passou pela verificação da administração de várias concentrações de um modo conjugado, com o seu doseamento a variar no intervalo de concentrações no efluente líquido de [25 – 450] mg/l, para um somatório dos caudais das bombas doseadoras variar entre os 70 e 1200 l/d. Contudo, apesar do doseamento ter sido efetuados em simultâneo, nos dois locais, as concentrações administradas de FeCl_3 foram distintas, com o doseamento de concentrações nas águas residuais de [10 – 375]mg/l e [40 – 1200] mg/l na Carrasqueira e em Santo António, respetivamente. No que se refere à concentração média de gás sulfídrico, obteve-se uma média de 24 ppm. Estes resultados evidenciam melhores índices de eficiência no controlo da formação sulfuretos, quando comparados com os valores obtidos no ensaio anterior, embora se tenha obtido um valor máximo de 144 ppm, em termos de

concentrações efetivas registadas de gás sulfídrico

Na Figura 4.4 apresentam-se as concentrações médias diárias de H_2S em função das concentrações conjugadas de $FeCl_3$, nas estações elevatórias da Carrasqueira e de Santo António. De salientar que os picos de concentrações registados, foram o resultado de algumas avarias nas bombas doseadoras.

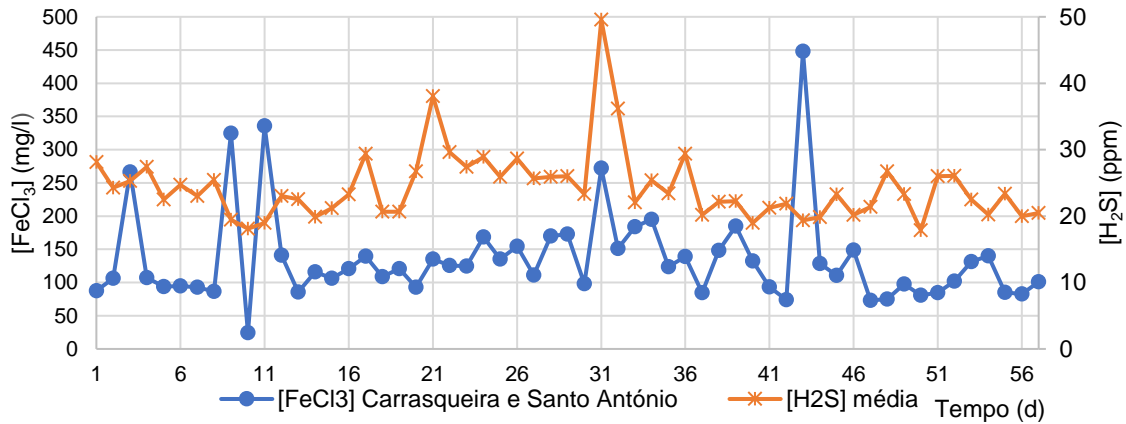


Figura 4.4 – Concentração estimada e conjugada de $FeCl_3$ (mg/l) no efluente bruto da elevatória da Carrasqueira e de Santo António versus concentração média diária H_2S (ppm).

Como se pode observar na Figura 4.4, não foi possível verificar qualquer tipo de tendência ou correlação entre o doseamento de cloreto férrico e as concentrações médias de gás sulfídrico. Deste modo, tentou-se avaliar separadamente a eficiência do doseamento de $FeCl_3$, no controlo da formação de sulfuretos, em cada uma das estações elevatórias e verificar se alguma delas, exercia uma maior influência nos resultados obtidos

A Figura 4.5 representa a concentração média diária de gás sulfídrico em função das concentrações de cloreto férrico doseadas em cada estação elevatória.

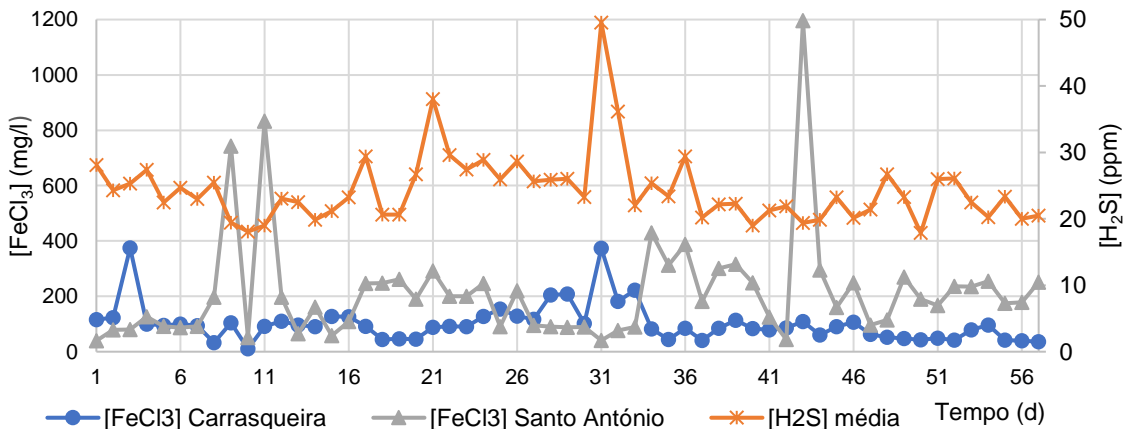


Figura 4.5 – Concentração estimada de $FeCl_3$ (mg/l) no efluente bruto da elevatória da Carrasqueira e de Santo António versus concentração média diária H_2S (ppm).

Como se pode observar na Figura 4.5, não é possível evidenciar, se algum dos pontos de dosagem de cloreto férrico, consubstancia uma maior eficiência na estratégia de controlo da formação de sulfuretos. Contudo, efetuou-se uma correlação linear entre os valores obtidos de

gás sulfídrico e as concentrações aplicadas de cloreto férrico (Figura 4.6).

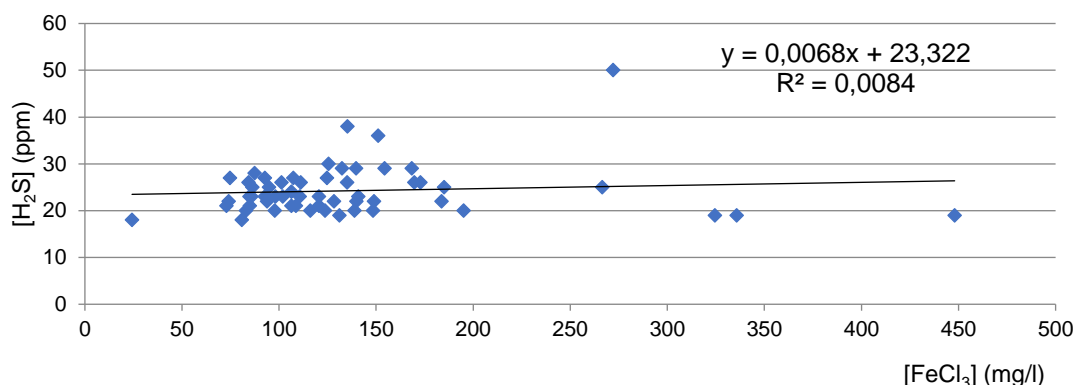


Figura 4.6 - Correlação entre o doseamento conjugado de FeCl₃ (mg/l) na elevatória da Carrasqueira e Santo António e a concentração média diária H₂S (ppm).

A correlação entre o doseamento conjugado nas duas estações elevatórias permite evidenciar que esta estratégia pode ainda não ser suficientemente eficiente ou robusta. Apesar das duas variáveis não deterem qualquer tipo de linearidade na sua aplicabilidade, tentou-se averiguar se algum dos pontos de aplicação exercia uma maior influência nos resultados obtidos. Assim, na Figuras 4.7 e 4.8 apresentam-se as correlações entre o doseamento de cloreto férrico nas estações elevatórias de Santo António e da Carrasqueira, respetivamente, em função das concentrações de gás sulfídrico, de forma separada.

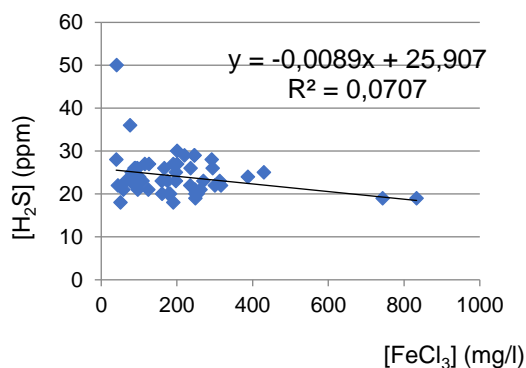


Figura 4.7 - Correlação entre o doseamento de FeCl₃ (mg/l) na estação elevatória de Santo António, em função da concentração média diária H₂S (ppm).

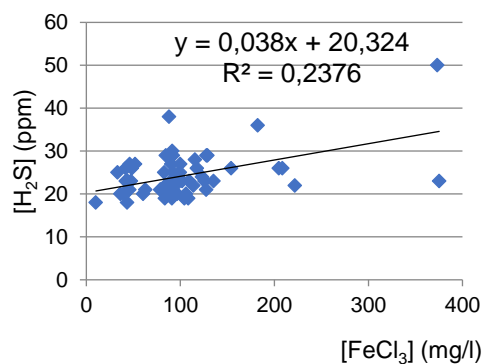


Figura 4.8 - Correlação entre o doseamento de FeCl₃ (mg/l) na estação elevatória da Carrasqueira, em função da concentração média diária H₂S (ppm).

Verifica-se, com a aplicação de FeCl₃ em dois pontos, que durante o mesmo intervalo de tempo, os resultados obtidos são diferentes. É possível concluir que as concentrações doseadas na estação elevatória da Carrasqueira exercem uma maior eficiência na atenuação da libertação de gás sulfídrico, apresentando uma maior linearidade em relação aos dados referentes à estação elevatória de Santo António.

Na procura da estratégia que mais se adequa ao controlo da formação de sulfuretos, foi efetuada a uma nova campanha através do doseamento de FeCl₃, no poço de bombagem da estação elevatória de Santo António. Nesta campanha, selecionou-se apenas um ponto de

dosagem, sendo este o ponto mais distante do local de deteção de gás sulfídrico - Rua das Flores. Para um caudal escoado inferior ao da elevatória da Carrasqueira, considerou-se que dado o elevado tempo de retenção, bem como um considerável caudal, comparativamente com as restantes elevatórias, este seria um bom local para a aplicação do FeCl_3 .

Nesta campanha os caudais doseados de cloreto férrico variaram entre os 100 e 200 l/d, para concentrações no efluente líquido de [100 – 270] mg/l. No que diz respeito à concentração média de gás sulfídrico, foi registado um valor de 40 ppm, já a concentração máxima efetiva foi de 150 ppm.

Na Figura 4.9 apresentam-se as variações das concentrações de cloreto férrico, em função das concentrações médias diárias de gás sulfídrico.

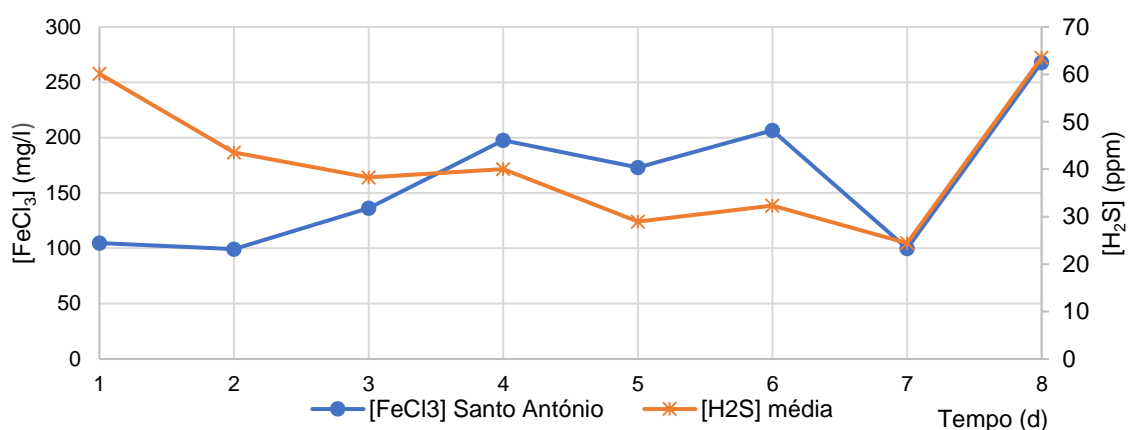


Figura 4.9 – Concentração estimada de FeCl_3 (mg/l) no efluente bruto da elevatória de Santo António versus concentração média diária H_2S (ppm).

Como se pode observar na Figura 4.9, mais uma vez, não é possível verificar se existe algum tipo de correlação entre o doseamento de FeCl_3 e a libertação H_2S . No entanto, entre o dia 3 e 7, com o aumento da concentração de FeCl_3 doseada, verifica-se um decréscimo na concentração de H_2S . Por conseguinte, por forma a validar o pressuposto da existência de uma relação entre o FeCl_3 doseado e o H_2S libertado, foi efetuada uma correlação linear entre estes dois parâmetros.

Na Figura 4.10 apresenta-se a correlação entre o doseamento de cloreto férrico e os valores médios diários de concentração de gás sulfídrico. De referir, que para uma análise coerente com o que se procura evidenciar, os dados de registo encontram-se depurados de alguns *outliers*, tendo por base a possível ocorrência de algumas interferências. Acresce que, por complicações no doseamento (principalmente, devido ao funcionamento da bomba doseadora), os dados recolhidos para a representatividade desta campanha são reduzidos e a homogeneização dos mesmos pode resultar numa análise cujos resultados possam ser extrapolados.

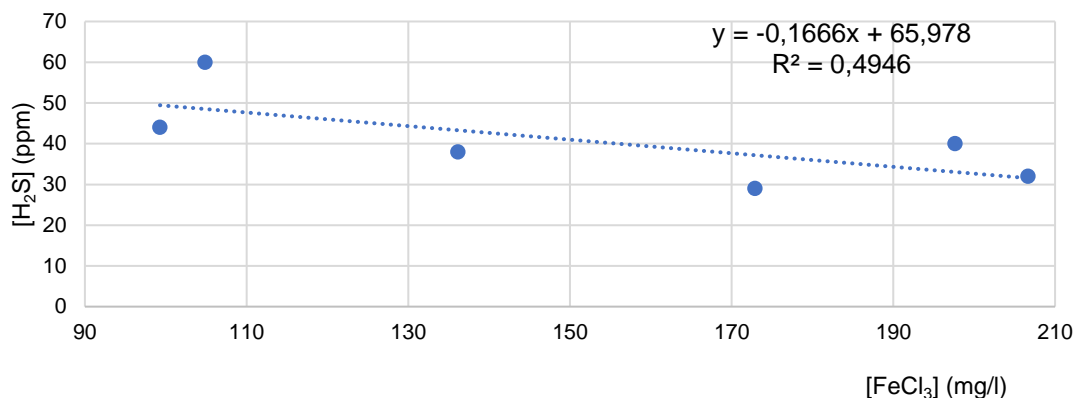


Figura 4.10 - Correlação entre o doseamento de FeCl₃ (mg/l) na elevatória de Santo António, em função da concentração média diária H₂S (ppm).

A Figura 4.10 apresenta, em termos de correlação, uma maior afinidade entre os parâmetros avaliados. Deste modo, a linearização dos resultados permite pressupor que o doseamento de cloreto férrico, no poço de bombagem da estação elevatória de Santo António, revela uma maior eficiência em termos de controlo da formação de sulfuretos, quando comparado com os locais adotados nos ensaios anteriores. Contudo, e apesar do doseamento de FeCl₃ revelar melhores índices de eficiência neste local, este pressuposto é sustentado por um curto intervalo de tempo, podendo indiciar uma análise pouco robusta ou mesmo errónea.

Por fim, realizou-se uma última campanha adotando a estratégia de doseamento de cloreto férrico nas três estações elevatória a montante da Rua das Flores, com os maiores volumes de efluentes escoados. Através desta estratégia pretendeu-se aferir se através de um doseamento conjugado nas elevatórias da Carrasqueira, Santo António e Fontainhas, os resultados obtidos em termos de controlo da formação de sulfuretos apresentavam uma maior eficiência e, conseqüentemente, uma diminuição dos valores de H₂S registados. Para tal, as concentrações de FeCl₃ no efluente líquido administradas em cada ponto de aplicação variaram no intervalo de [20 – 815]mg/l, com o doseamento de FeCl₃ na Carrasqueira a variar no intervalo de [20 – 190] mg/l e, nos intervalos de [140 – 215] mg/l e [200 – 815] mg/l, nas elevatórias de Santo António e Fontainhas, respetivamente. Ao passo que a conjugação do doseamento das concentrações de FeCl₃ nos três pontos de aplicação verificaram uma concentração de FeCl₃ dissolvido no efluente líquido de [90 – 240]mg/l, tendo-se por base a junção dos três caudais, para um somatório dos caudais doseados pelas bombas doseadoras de 350 e 750 l/d.

A aplicação destas concentrações, revelaram em termos de concentrações médias diárias de gás sulfídrico um valor médio de 29 ppm e um valor máximo de 36 ppm, para além de de um valor máximo efetivo de 107 ppm. Estes valores, evidenciam valores concentrações de H₂S mais baixas do que os nos restantes ensaios, apresentando uma maior eficiência no controlo da formação de sulfuretos.

Na Figura 4.11 apresentam-se as concentrações médias diárias de gás sulfídrico, em função das concentrações conjugadas de cloreto férrico doseadas, nas estações elevatórias da Carrasqueira, Santo António e Fontainhas. Salientando-se, que a concentração de FeCl₃, se

obteve através de um balanço de massas.

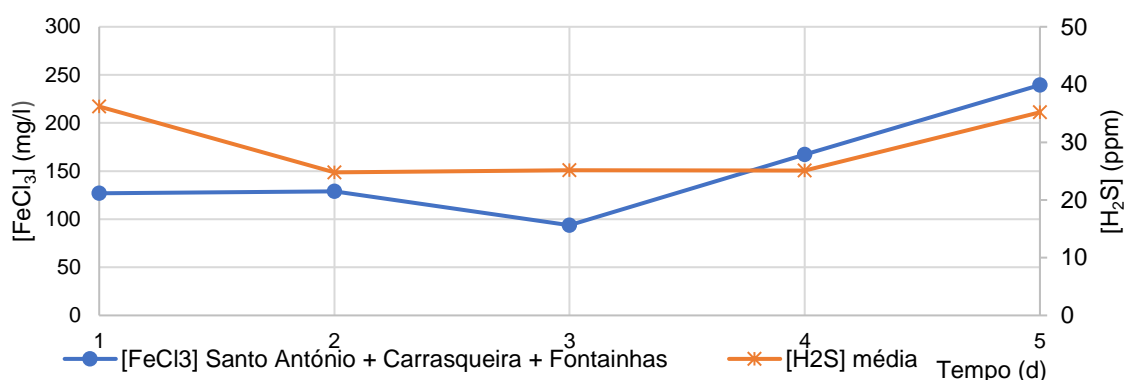


Figura 4.11 - Concentração conjugada estimada de FeCl₃ (mg/l) no efluente bruto da elevatória de Santo António, Carrasqueira e Fontainhas versus concentração média diária H₂S (ppm).

A análise da Figura 4.11 não evidencia qualquer tipo de relação explícita entre as concentrações de FeCl₃ e a concentração de H₂S. Desta forma, de modo a averiguar se algum dos pontos de aplicação surtia numa maior eficiência no controlo da formação de sulfuretos, tentou-se avaliar as concentrações de FeCl₃ aplicadas separadamente em cada local. Assim, na Figura 4.12 apresentam-se as concentrações de cloreto férrico presentes em cada efluente bruto associados às estações elevatórias consideradas nesta campanha, como caso de estudo, em função das concentrações médias diárias registadas na Rua das Flores.

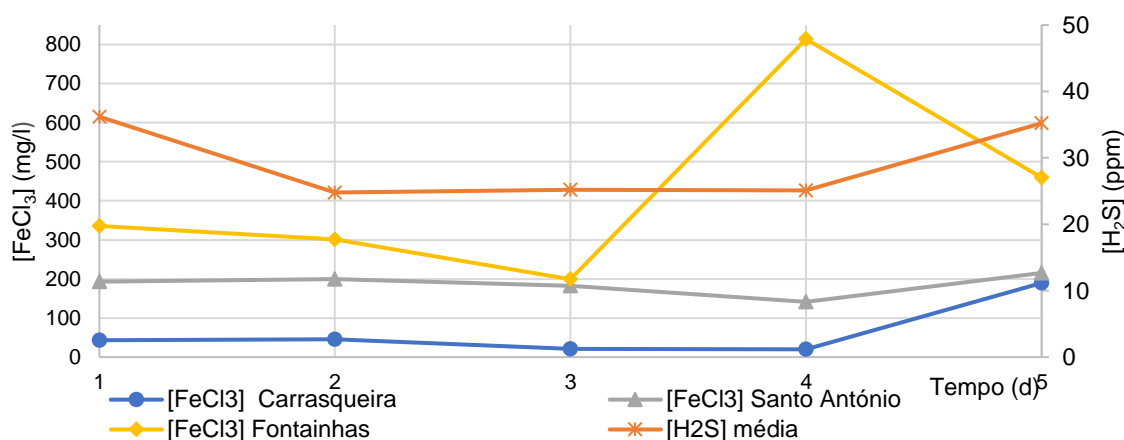
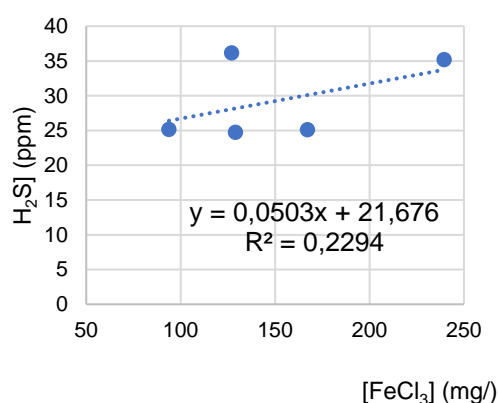


Figura 4.12 - Concentração estimada de FeCl₃ (mg/l) no efluente bruto da elevatória de Santo António, Carrasqueira e Fontainhas versus concentração média diária H₂S (ppm).

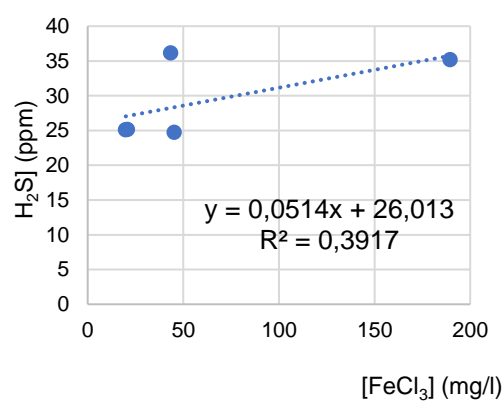
Verifica-se, através de uma análise expedita da Figura 4.12, que apenas as concentrações administradas no poço de bombagem da elevatória de Santo António, revelam alguma afinidade com os valores obtidos para as concentrações de gás sulfídrico. Este pressuposto é assumido, na medida em que para uma estabilização das concentrações administradas, neste local, a concentração de H₂S decresce e, conseqüentemente, com a diminuição da concentração de FeCl₃ os valores de H₂S aumentam. No entanto, devido ao curto período de doseamento e amostragem desta campanha, esta análise pode induzir a resultados pouco credíveis ou até erróneos. Com isto quer-se dizer, que seria de esperar, por exemplo, um

decréscimo na libertação de gás sulfídrico aquando do aumento exponencial de FeCl_3 nas Fontainhas, apesar de não ter revelado qualquer tipo de diminuição da libertação de H_2S .

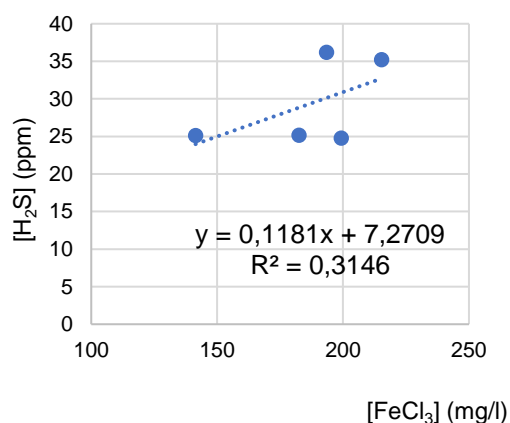
Assim, para uma melhor análise aos resultados obtidos efetuou-se uma correlação linear entre as concentrações estimadas de FeCl_3 aplicadas em cada ponto, apresentadas na Figura 4.13. Em A), verifica-se a correlação entre as concentrações de FeCl_3 diluídas no caudal do efluente bruto elevado pelas estações elevatórias da Carrasqueira, Santo António e Fontainhas, em função das concentrações de gás sulfídrico. Com o cálculo das concentrações conjugadas efetuado com base num balanço de massas. E em B), C), e D) apresentam-se as correlações efetuadas entre os valores médios de H_2S registados e as concentrações aplicadas separadamente em cada estação elevatória. Estas correlações permitem aferir, se algum dos pontos de aplicação de FeCl_3 , na presente campanha, exibe uma maior eficiência no controlo dos sulfuretos dissolvidos.



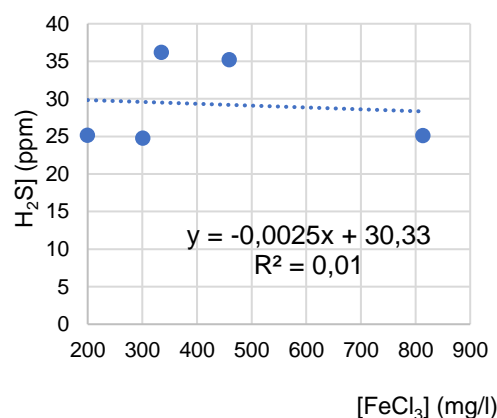
A) – Conjugação das estações elevatória da Carrasqueira, Santo António e Fontainhas.



B) – Estação elevatória da Carrasqueira.



C) – Estação elevatória de Santo António.



D) – Estação elevatória das Fontainhas

Figura 4.13 - Correlação entre o doseamento de FeCl_3 (mg/l) na elevatória de Santo António, Carrasqueira e Fontainhas em função da concentração média diária de H_2S (ppm).

Validadas as correlações existentes entre o doseamento de cloreto férrico, em função da concentração de gás sulfídrico, registada na Rua das Flores (Figura 4.13), verifica-se uma baixa correlação entre o doseamento conjugado de FeCl_3 e as concentrações de H_2S registadas,

Figura A). No entanto, apesar da correlação ser baixa, verifica-se a existência de uma maior dependência nos resultados das variáveis associadas ao doseamento de FeCl_3 na elevatória da Carrasqueira e Santo António, Figuras B) e C) respetivamente. Ao passo que o doseamento de FeCl_3 nas Fontainhas, Figura D), não apresenta uma grande correlação com os dados de registo de H_2S , sendo a relação quase nula.

Neste estudo de campo, pretendeu-se verificar o comportamento dos sulfuretos com a aplicação de cloreto férrico nos efluentes brutos transportados pelas condutas até ao local associado à ocorrência de odores desagradáveis, situado na Rua das Flores. No entanto, os dados de registo de H_2S , reportam às concentrações existentes deste mesmo gás numa atmosfera confinada, isto é, no interior de uma caixa de visita, onde foi alojada uma sonda para a deteção de gases. Posto isto, de modo a aferir sobre as concentrações de H_2S presentes numa atmosfera em campo livre, efetuaram-se medições no local, perto da coluna cavan existente no local.

Durante este período de amostragem, verificou-se que as concentrações registadas no interior da coluna cavan, eram inferiores às analisadas no interior da caixa de visita, registando concentrações médias na ordem dos 20 ppm, chegando a atingir, em casos extremos, um máximo de 50 ppm. Em todo o caso, ao contrário do que se verifica no interior da caixa de visita, através de uma medição contínua numa atmosfera em campo livre, os valores detetados apresentam picos, consoante a chegada de caudal ao local, não se mantendo constantes as concentrações de H_2S ao longo do tempo.

5. Conclusões

A presente dissertação insere-se num histórico de colaboração entre a FCT NOVA e a Simarsul S.A. e pretende contribuir para a resolução do problema de libertação de odores indesejáveis no Subsistema Lagoa/Meco.

Em sistemas de drenagem de águas residuais, a formação de sulfuretos surge como uma das maiores problemáticas enfrentadas devido à imprevisibilidade e dificuldade de quantificação dos processos e fatores que influenciam a sua formação, sobretudo na exploração dos sistemas. Por conseguinte, alguns estudos sobre a formação e controlo dos seus efeitos foram levados a cabo por diversos autores ao longo dos anos.

Todavia, o conhecimento sobre a formação de sulfuretos e posterior libertação de gás sulfídrico em condutas elevatórias com escoamento sob pressão, ainda é reduzido. Em resultado desta problemática, o objetivo da presente dissertação foi contribuir para um melhor entendimento sobre a temática referente à formação de sulfuretos, nomeadamente, em condutas elevatórias, bem como avaliar o efeito e eficácia da aplicação de medidas entendidas como potenciais mitigadoras dos efeitos adversos sentidos atualmente.

Neste contexto, para estudar as possíveis estratégias de mitigação do problema, a estratégia adotada passou pela atuação na origem do problema e, para isso, foi necessário identificar os pontos críticos no sistema de drenagem.

Na avaliação dos parâmetros de qualidade das águas residuais, constatou-se que existem descargas não apenas de águas residuais domésticas no sistema de drenagem urbano de águas residuais domésticas, podendo este ser um dos fatores que potenciam a formação de sulfuretos. Concluindo, que existe a necessidade de diálogo entre a entidade gestora, o Município e as potenciais indústrias que estejam associadas a incumprimentos dos regulamentos vigentes.

Em termos das características hidráulicas, verificou-se que os registos para o período de funcionamento das bombas associadas a cada elevatória apresentam curtos períodos de funcionamento, comparativamente com os dados de horizonte de projeto. Foram ainda verificados caudais escoados, por cada elevatória, bastante abaixo dos espectáveis para o horizonte de projeto. Deste modo, conclui-se a existência de elevados tempos de retenção hidráulicos nas infraestruturas de elevação, principalmente, nos poços de bombagem, implicando a ocorrência de condições de septicidade.

Posteriormente a análise comportamental das águas residuais em condições de formação de sulfuretos, com base nos parâmetros hidráulicos e qualitativos das águas residuais no sistema, foi aplicada uma estratégia de controlo de sulfuretos. Esta baseou-se na utilização de um método de natureza química, através da dosagem de cloreto férrico.

Os ensaios de doseamento de cloreto férrico foram acompanhados por campanhas de medição de gás sulfídrico, no local, por uma sonda com aquisição de dados online. Estas campanhas permitiram o registo das concentrações de cloreto férrico administrado e das

concentrações de gás sulfídrico libertadas, com a finalidade de aferir sobre a correlação de causa-efeito, e retirar conclusões sobre a fiabilidade do método adotado.

Na análise aos dados obtidos resultaram baixas correlações lineares, não permitindo aferir com precisão qual a concentração ótima ou o ponto de aplicação que contribui para um melhor resultado na diminuição dos teores de gás sulfídrico libertados na Rua das Flores.

Ainda assim, é importante referir que a aplicação de cloreto férrico nos diversos pontos decorreu de um doseamento em contínuo. Este fator pode ter implicação na fiabilidade dos dados obtidos, tendo em conta que a aplicação de cloreto férrico incidiu em pontos de aplicação integrados em estações elevatórias e, daí decorrendo eventos de bombagem. Deste modo, o doseamento deveria ser ajustado aos eventos de bombagem e com isso permitia tempos de contato idênticos, ao longo do tempo. No entanto, existiram algumas dificuldades operacionais, como por exemplo os ajustes e controlo das bombas doseadoras. Dadas essas dificuldades, foram administradas diferentes concentrações ao longo dos dias, não tendo sido possível fixar intervalos de tempo de referência para efeitos de comparação.

As imprevisibilidades dos caudais, com a conjugação de inúmeros fatores, condicionam a capacidade de prever eficazmente a formação de sulfuretos, bem como as concentrações ótimas de reagentes químicos a dosear nas mais diversas situações, dificultando as estratégias de prevenção no controlo de sulfuretos em águas residuais.

Para trabalhos futuros os aspetos anteriormente referidos mostram a importância de elaborar estratégias que integrem os diferentes processos inerentes. Na aplicação de uma estratégia de resolução do problema, no processo de formação de gás sulfídrico, será necessário a aplicação de uma metodologia que integre um maior número de variáveis. Com a obtenção de mais dados experimentais que caracterizem o efluente bruto transportado ao longo das condutas, localmente.

Para além da caracterização qualitativa das águas residuais, as análises às características das infraestruturas deverão ser estudadas, principalmente no que concerne aos eventos de bombagem associados às estações elevatórias.

Em termos de estratégia de controlo na formação de sulfuretos, o método de natureza químico deverá ser considerado para um período de referência mais longo, com a aplicação de concentrações de cloreto férrico constantes, durante intervalos de tempo consideráveis. A aplicação desta metodologia deverá ainda considerar os constituintes das águas residuais, bem como os caudais escoados.

Para além do método de aplicação de cloreto férrico, outras medidas de natureza química deverão ser estudadas, por forma a comparar os resultados obtidos, bem como soluções estruturais de intervenção nas infraestruturas.

Referências Bibliográfica

- Almeida, M., Butler, D. & Davies, J. (1999). Modelling in-sewer changes in wastewater quality under aerobic conditions. *Water Science and Technology*, 39(9), 63–71. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00217-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00217-6)
- ASCE, A. S. of C. E. (1989). *Sulfide in Wastewater Collection and Treatment Systems*. United States: ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice No. 69. United States.
- Boon, A. G. (1995). Septicity in sewers: Causes, consequences and containment. *Water Science and Technology*, 31(7), 237–253. [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(95\)00341-J](https://doi.org/10.1016/0273-1223(95)00341-J)
- Butler, D. & Davies, J. (2004). *Urban Drainage*, 2nd Edition, CRC Press.
- Davydov, A., Chuang, K. T., & Sanger, A. R. (1998). Mechanism of H₂S oxidation by ferric oxide and hydroxide surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(24), 4745–4752. <https://doi.org/10.1021/jp980361p>
- Degrémont. (1989). *Memento Technique de L'eau*, Tome I et II. Neuvième Édition. LAVOISIER. Paris. France.
- EPA. (1985). *Design Odor and Corrosion Control in Sanitary Systems and Treatment Plants*. Design Manual, Washington.
- Erdirencelebi, D., & Kucukhemek, M. (2018). Control of hydrogen sulphide in full-scale anaerobic digesters using iron (Iii) chloride: Performance, origin and effects. *Water SA*, 44(2), 176–183. <https://doi.org/10.4314/wsa.v44i2.04>
- Firer, D., Friedler, E., & Lahav, O. (2008). Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts: Comparison between theoretical and experimental results, and practical implications. *Science of the Total Environment*, 392(1), 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.11.008>
- Flamink, C., Langeveld, J. & Clemens, F. (2005). Aerobic transformations in sewer systems: Are they relevant? *Water Science and Technology*, 52(3), 163–170.
- Ganigue, R., Gutierrez, O., Rootsey, R. & Yuan, Z. (2011). Chemical dosing for sulfide control in Australia: An industry survey. *Water Research*, 45(19), 6564–6574. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.054>
- Goulart, E. V., & Costa, E. D. A. (2012). Impact assessment of odours emitted by a wastewater treatment plant Sandra P. Beghi, Jane Méri Santos, Neyval Costa Reis Jr, Leandro Melo de. (1), 2223–2229. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.409>
- Gutierrez, O., Park, D., Sharma, K. R., & Yuan, Z. (2010). Iron salts dosage for sulfide control in sewers induces chemical phosphorus removal during wastewater treatment. *Water Research*, 44(11), 3467–3475. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.023>
- Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J. E. S., & Arvin, E. (1996). *Wastewater treatment:*

- biological and chemical processes. In *Choice Reviews Online* (2nd editio, Vol. 33). <https://doi.org/10.5860/choice.33-4531>
- Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J. & Matos, J. S. (2002). The sewer as a bioreactor - A dry weather approach. *Water Science and Technology*, 45(3), 11–24.
- Hvitved-jacobsen, T., Vollertsen, J., & Nielsen, P. H. (2013). *Sewer processes microbial and chemical process engineering of sewer networks*. CRC press.
- Jameel, P. (1989). The Use of Ferrous Chloride to Control Dissolved Sulfides in Interceptor Sewers. *Water Pollution Control Federation*, 61(2), 230–236.
- Jiang, G., Sun, J., Sharma, K. R., & Yuan, Z. (2015). Corrosion and odor management in sewer systems. *Current Opinion in Biotechnology*, 33, 192–197. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2015.03.007>
- Lahav, O., Binder, A. & Friedler, E. (2006). A Different Approach for Predicting Reaeration Rates in Gravity Sewers and Completely Mixed Tanks. *Water Environment Research*, 78(7), 730–739. <https://doi.org/10.2175/106143006x101764>
- Laplace, D., Bachoc, A., Sanchez, Y., & Dartus, D. (1992). Trunk sewer clogging development - Description and solutions. *Water Science and Technology*, 25(8), 91–100.
- Lee, K. H., Park, K. Y., Khanal, S. K., & Lee, J. W. (2013). Effects of household detergent on anaerobic fermentation of kitchen wastewater from food waste disposer. *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.073>
- Li, H., Liu, L., Li, M., & Zhang, X. (2013). Effects of pH, temperature, dissolved oxygen, and flow rate on phosphorus release processes at the sediment and water interface in storm sewer. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/104316>
- Malina, J., Pohland, F., Eckenfelder, W., & Patterson, J. (1992). *Design of Anaerobic Processes for The Treatment of Industrial and Municipal Wastes* (ed. lit.; G. Frederick, Ed.). GB - United Kingdom of Great Britain & N. Ireland.: Lancaster, US, Basel : Technomic, cop. 1992.
- MAOT. (2000). *Plano Estratégico de Abastecimento de Água e Saneamento de Águas Residuais. PEAASAR (2000-2006)*. Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Portugal.
- MAOT. (2014). *Plano Estratégico de Abastecimento de Água e Saneamento de Águas Residuais 2020. PENSAR (2014-2020)*. Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Portugal.
- Marleni, N., Gray, S., Sharma, A., Burn, S., & Muttill, N. (2012). Impact of water source management practices in residential areas on sewer networks - A review. *Water Science and Technology*, 65(4), 624–642. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.902>
- Marsalek, J., Cisneros, J., Karamouz, M., & Malmquist, P. (2008). *Urban Water Cycle Processes and Interactions : Urban Water Series* (C. Press., Ed.).
- Matias, Matos, J. S., & Ferreira, F. (2014). Hydrogen sulfide gas emission under turbulent

- conditions - An experimental approach for free-fall drops. *Water Science and Technology*, 69(2), 262–268. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.702>
- Matias, N., Matos, R. V., Ferreira, F., Vollertsen, J., & Matos, J. S. (2017). Release of hydrogen sulfide in a sewer system under intermittent flow conditions: The Ericeira case study, in Portugal. *Water Science and Technology*, 75(7), 1702–1711. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.040>
- Matos, J. S. (1992). *Aerobiose e Septicidade em Sistemas de Drenagem de Águas Residuais*. Dissertação de Doutoramento em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico, Lisboa. Portugal.
- Matos, J. S. (2000). *Saneamento Ambiental II. Textos de apoio à disciplina de Saneamento II*, Instituto Superior Técnico. Lisboa. Portugal.
- Matos, J. S., & Sousa, E. R.. (1992). THE FORECASTING OF HYDROGEN SULPHIDE GAS BUILD-UP IN SEWERAGE COLLECTION SYSTEMS. 26(3), 915–922.
- Metcalf & Eddy. (2014). *Wastewater Engineering – Treatment and Resource Recovery*. 5th editio. McGraw-Hill Education. New York, USA.
- Monteny, J., Belie, N. De, Vincke, E., Verstraete, W., & Taerwe, L. (2001). Chemical and microbiological tests to simulate sulfuric acid corrosion of polymer-modified concrete. 31, 1359–1365.
- Nielsen, P. H. (2018). Sulfur Sources for Hydrogen Sulfide Production in Biofilms from Sewer Systems. *Water Science and Technology*, 23(7–9), 1265–1274. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0578>
- Nielsen, A. H., Vollertsen, J., & Hvitved-Jacobsen, T. (2006). Kinetics and Stoichiometry of Aerobic Sulfide Oxidation in Wastewater from Sewers-Effects of pH and Temperature. *Water Environment Research*, 78(3), 275–283. <https://doi.org/10.2175/106143005x94367>
- Nielsen, A. H., Vollertsen, J., Jensen, H. S., Wium-Andersen, T., & Hvitved-jacobsen, T. (2008). Influence of pipe material and surfaces on sulfide related odor and corrosion in sewers. 42, 4206–4214. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.013>
- Nielsen, P. H., & Hvitved-jacobsen, T. (1998). Effect the of sulfate and filled hydrogen of biofilms matter organic sulfide formation sanitary sewers on in. 60(5), 627–634.
- Nielsen, A. H., Lens, P., Vollertsen, J., & Hvitved-Jacobsen, T. (2005). Sulfide-iron interactions in domestic wastewater from a gravity sewer. *Water Research*, 39(12), 2747–2755. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.048>
- Nielsen, P. H., Raunkjær, K., & Hvitved-jacobsen, T. (1998). Sulfide production and wastewater quality in pressure mains. 37(1), 97–104. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00758-0](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00758-0)
- Nielsen, P. H., Raunkjær, K., Norsker, N. H., Jensen, N. A., & Hvitved-Jacobsen, T. (1992). TRANSFORMATION OF WASTEWATER IN SEWER SYSTEMS - A REVIEW Per Halkjær

- Nielsen, Kamm, Raunkjær, Niels Henrik Norsker, Niels Aagaard Jensen and Thorkild Hvitved-Jacobsen. *Wat. Sci. Tech.*, 25(6), 17–31.
- Padival, N. A., Kimbell, W. A., & Redner, J. A. (1995). Use of Iron Salts to Control Dissolved Sulfide in Trunk Sewers. *Journal of Environmental Engineering*, 121(11), 824–829. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(1995\)121:11\(824\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(1995)121:11(824))
- Park, K., Lee, H., Phelan, S., Liyanaarachchi, S., Marleni, N., Navaratna, D., Jegatheesan, V., & Shu, L. (2014). Mitigation strategies of hydrogen sulphide emission in sewer networks - A review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 95(PA), 251–261. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.02.013>
- Pomeroy, R. D., & Bowlus, F. D. (1946). Progress Report on Sulfide Control Research. *Choice Reviews Online*, 43(08), 43-4692-43–4692. <https://doi.org/10.5860/choice.43-4692>
- Quintela, A. (1981). *Hidráulica. 4ª Edição*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, Portugal
- Rickard, D., & Luther, G. W. (2007). Chemistry of Iron Sulfides. *Chemical Reviews*, 107(2), 514–562. <https://doi.org/10.1021/cr0503658>.
- Sharma, K. R., Yuan, Z., De Haas, D., Hamilton, G., Corrie, S., & Keller, J. (2008). Dynamics and dynamic modelling of H₂S production in sewer systems. *Water Research*, 42(10–11), 2527–2538. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.02.013>
- Sousa, J., & Marques, J. (2014). *Hidráulica Urbana – Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais. 3ª Edição*. Imprensa da Universidade de Coimbra. Coimbra, Portugal.
- Sperling, M. (2007). *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal, Vol I series Biological Wastewater Treatment*. IWA Publishing, 2007.
- Su, J., & Puertas, J. (2005). Determination of COD, BOD, and suspended solids loads during combined sewer overflow (CSO) events in some combined catchments in Spain. 24, 201–219. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2004.11.005>
- Sun, J., Hu, S., Sharma, K. R., Bustamante, H., & Yuan, Z. (2015). Impact of reduced water consumption on sulfide and methane production in rising main sewers. *Journal of Environmental Management*, 154, 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.041>
- Tomar, M., & Abdullah, T. (1994). Evaluation of Chemical to Control The Generation of Malodorous Hydrogen Sulfide in Wastewater. *Methods*, 28(12), 2545–2552.
- UNFPA. (2002). *The State of the World Population, 2001. UNESCO 2004, Setting the Scene*. United Nations Population Fund, New York.
- Vollertsen, J. & Hvitved-Jacobsen, T. (2000). Sewer quality modeling - a dry weather approach. *Urban Water*, 2(4), 295–303.
- Vollertsen, J., & Hvitved-Jacobsen, T. (2002). Biodegradability of wastewater – a method for COD-fractionation. *Water Science and Technology*, 45(3), 25–34.

- Vollertsen, J., & Tanaka, N. (2000). An integrated aerobic / anaerobic approach for prediction of sulfide formation in sewers. (September), 107–116.
- WEF. (2003). Wastewater Treatment Plant Design. Alexandria. United States of America.
- WEF. (2004). Control of Odors and Emissions From Wastewater Treatment Plants. Alexandria. United States of America.
- Yongsiri, C., Vollertsen, J., & Hvitved-jacobsen, T. (2005). Influence of wastewater constituents on hydrogen sulfide emission in sewer network. *Journal of environmental engineering*, 1676–1683.
- Zhang, L., De Schryver, P., De Gusseme, B., De Muynck, W., Boon, N., & Verstraete, W. (2008). Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review. *Water Research*, 42(1–2), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.013>
- Zhang, L., Keller, J., & Yuan, Z. (2009). Inhibition of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms by ferric iron dosing. *Water Research*, 43(17), 4123–4132. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.013>
- Zhou, X., & Zhang, Q. (2003). Measurements of odour and hydrogen sulfide emissions from swine barns.

Anexos

Anexo I: Elementos de dimensionamento

A Tabela A 1 apresenta as condições para o regime de bombagem que estão estabelecidas nas memórias descritivas de cada estação elevatória, tais como o volume de efluente bombado e o período de funcionamento das bombas, em horas.

Tabela A 1 - Parâmetros dimensionais das estações elevatórias em estudo.

Estações Elevatórias	Q_{dim} (l/s)	Grupos Eletrobomba	Diâmetro Interno (mm)	Troço	Comprimento (m)
Santo António	60	2+1	277,6	1 a 3	2 157
Carrasqueira	70	2+1	277,6	2 a 3	167
	130		352,6	3 a 5	2 641
Fontainhas	60	2 + 1	220,4	4 a 5	520
Aiana	30	2+1	176,2	7 a 6	396
			445	5 a 6	866
Pinhal de Aiana	10	1+1	123,4		601

Na Tabela A 2 aparentam-se também os aspetos de dimensionamento associados a cada conduta das estações elevatórias.

Tabela A 2 - Regime de funcionamento de cada estação elevatória em estudo.

Estações Elevatória	Q_{ponta} (l/s)	fp	Q_m (l/s)	Q_{md} (m ₃ /dia)	Q_{unit bb} (l/s)	Q_{unit bb} (m ₃ /h)	Período funcionamento (horas)
Fontainhas	60	4	15,00	1296	30	108	12,00
Santo António	75	4	18,75	1620	30	108	15,00
Pinhal da Aiana	10	4	2,50	216	10	36	6,00
Pinhal de Santo António	30	4	7,50	648	13	45	14,40
Aiana	30	4	7,50	648	15	54	12,00
Carrasqueira	80	4	20,00	1728	35	126	13,71

Anexo II: Parâmetros qualitativos do efluente

Na Tabela A 3, constam alguns dos valores parametrizados para a qualificação das águas residuais domésticas.

Tabela A 3 – Valores de concentrações para alguns parâmetros característicos de águas residuais domésticas (Butler and Davies, 2004).

Parâmetro	Valores
pH (escala Sorensen)	7,2 – 7,8
Temperatura (°C)	15 – 20 °C (verão) 10 °C (Inverno)
Sólidos Suspensos Totais (SST) (mg SST/l)	180 - 450
CBO₅ (mg/l)	200 – 400
CQO (mg/l)	350 – 750
Azoto amoniacal (mg N/l)	40
Azoto total (N_t) (mg N/l)	30 – 85
Sulfatos (SO₄²⁻) (mg S/l)	100

A Figura A 1 apresenta distribuição das espécies H₂S e HS⁻ em função do pH igual ao pK₁, assumindo pK = 7,0, em função do pH

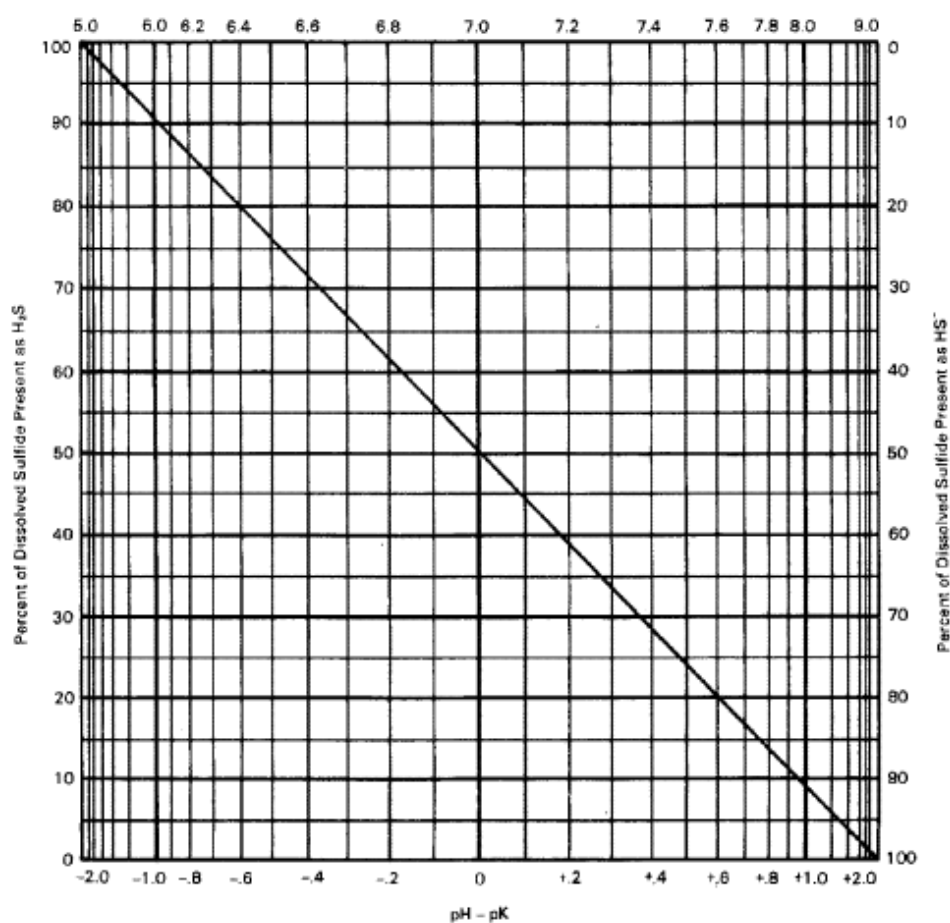


Figura A 1 – Proporção de H₂S e HS⁻ nos sulfuretos dissolvidos (EPA, 1985).

A Tabela A 4 e Tabela A 5 especifica os Valores Limite de Emissão (VLE) de descarga para o sistema de drenagem urbana, segundo o regulamento vigente pela camara municipal de Sesimbra e Simarsul, respetivamente.

Tabela A 4 - Valores Limite de Emissão (VLE) de parâmetros em águas residuais (Fonte : Regulamento camara de Sesimbra).

Parâmetro	VLE
pH (Escala Sorensen)	5,5 - 9,5
Temperatura (°C)	30
CBO₅ (20°C) (mg/l)	400 - 750
CQO (mg/l)	1000 - 1500
SST (mg SST/l)	1000
Azoto amoniacal (mg N/l)	60
Azoto total (mg N/l)	90
Cloreto (mg N/l)	1000
Coliformes fecais (NMP/100ml)	10 ⁸
Condutividade (µS/cm)	3000
Fósforo total (mg P/l)	20
Óleos e gorduras (mg/l)	100
Sulfatos (mg/l)	100

Tabela A 5 - Valores Limite de Emissão (VLE) de parâmetros em águas residuais (Fonte : Regulamento da Simarsul).

Parâmetros	VLE
pH (Escala Sorensen)	5,5 - 8,5
SST (mg SST/l)	350
CBO₅ (20°C) (mg/l)	400
CQO (mg/l)	1000
Óleos e gorduras (mg/l)	100
Azoto amoniacal (mg N/l)	50
Cloreto (mg /l)	100
Sulfatos (mg/l)	50
Condutividade (µS/cm)	1000

Na Tabela A 6 estão representados os parâmetros resultantes de amostras compostas, efetuadas ao efluente bruto à chegada da ETAR Lagoa/Meco.

Tabela A 6 - Caracterização do efluente bruto na ETAR Lagoa/Meco.

Parâmetros	pH	Conduct	SST	CBO ₅	CQO	Azoto Total	NO ₃	NH ₄	
	(-)	(mS/cm)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	
2016	Média	7,4	1243	364	371	649	56	69	-
	Máximo	7,6	7300	1230	950	1695	78	140	-
	Mínimo	7,3	483	62	46	66	39	29	-
2017	Média	7,4	1151	629	385	722	61	40	-
	Máximo	7,8	1744	1225	900	1767	92	64	-
	Mínimo	7,2	471	79	80	145	26	8	-
2018	Média	7,4	1174	347	389	725	66	< 4	56
	Máximo	7,8	4700	950	800	1622	86	< 4	88
	Mínimo	7,2	807	41	40	73	33	< 4	29
2019	Média	7,4	1119	334	342	605	54	< 4	48
	Máximo	7,4	1277	620	420	710	54	< 4	48
	Mínimo	7,4	884	200	200	340	54	< 4	48

A Tabela A 7 apresenta o balanço de massa efetuado da concentração de sulfatos, por forma a validar a formulação teórica e comparar com a situação real, que ocorre na Rua das Flores.

Tabela A 7 – Balanço de massa da concentração de sulfatos.

TROÇOS	Q (l/d)	REAL (mg/l)	TEÓRICO (mg/l)
1 A 3	534	71,2	71,2
2 A 3	1071	72,8	72,8
3 A 5	1605		72,3
4 A 5	274	131,4	131,4
PA ₁	1879		80,9
7 A PA ₂	144	66,7	66,7
5 A 6	1879		
PA ₂	2023	7,9	79,8

Anexo III: Características hidráulicas

A Tabela A 8, apresenta os dados referentes dos caudais médios diários (m³/h) afluentes a cada estação elevatória especificada, com base em dados históricos.

Tabela A 8 - Caudais médios afluentes a cada estação (m³/dia).

Estações Elevatórias	2015	2016	2017	2018	HP
Santo António	655	796	665	758	1620
Carrasqueira	1321	1516	1399	1516	1728
Fontainhas	273	298	362	405	1296
Aiana	104	174	163	200	648

Os dados de registo do tempo de funcionamento das bombas associados a cada estação elevatória descrita, constam na Tabela A 9.

Tabela A 9 - Tempo de funcionamento das bombas (h/dia).

Estações Elevatórias	2015	2016	2017	2018	HP
Santo António	3,00	3,81	3,19	3,73	15,00
Carrasqueira	5,56	7,63	6,84	6,46	13,71
Fontainhas	5,72	4,63	5,65	5,62	12,00
Aiana	1,38	2,65	2,65	2,85	12,00

A Tabela A 10, representa os tempos de retenção calculados para cada conduta, baseados nos caudais médio diários (m³/h) (Tabela A 8) e nas bases de dimensionamento (Tabela A 1). De referir, que todos os valores representam o tempo de percurso, isto, é o tempo de permanência do efluente nas condutas, salvo a exceção dos troço assinalado como PA₀. Neste ponto, verifica-se o tempo de retenção acumulado ao longo dos troços a montante.

Tabela A 10 - Tempo de retenção associado as condutas das estações elevatórias.

Troços	Tempo Retenção troço (h)				
	2015	2016	2017	2018	HP
1 a 3	4,79	3,94	4,71	4,13	1,93
2 a 3	0,18	0,16	0,17	0,16	0,14
3 a 5	3,13	2,68	3,00	2,72	1,85
4 a 5	1,74	1,60	1,32	1,18	0,37
PA₁	9,85	8,37	9,20	8,19	4,29
7 a PA₂	2,22	1,33	1,42	1,16	0,36
5 a 6	0,15	0,13	0,14	0,13	0,07
PA₂	13,50	10,94	11,95	10,56	5,34

Anexo IV: Características dos Equipamentos.

O OdaLog® RTx é um instrumento de medição e registo de dados referentes a concentrações de gases atmosféricos. Este é um modelo compacto que efetua os seus registos via wireless, projetado por um fabricante aprovado pela indústria - App-Tek International.

De entre as várias funcionalidades este instrumento é especializado na deteção de gases em ambientes agressivos, tal como o das águas residuais. Com uma elevada resistência à corrosão, configurando uma maior durabilidade e longevidade aquando do seu uso, bem como uma fácil instalação em locais confinados, nomeadamente, em zonas superiores este instrumento destaca-se pela fiabilidade dos dados obtidos.

Na Tabela A 11 apresentam-se algumas generalidades específicas do instrumento de medição OdaLog® RTx.

Tabela A 11 - Generalidades específicas do instrumento de medição de gases atmosféricos - OdaLog® RTx.

Instrument Temp Range	-20°C (-4°F) to 50°C (122°F)
Sensor Temp Range	-10°C to +40°C (14°F to 104°F)
Instrument Relative Humidity Range (RH)	15-90% non-condensing
Ingress Protection	IP66/68
External Dimensions	Diameter 76mm (3") x Height 260mm (10.24") [*without antenna]
Instrument Weight	980g (34.5oz) [with default battery type fitted]
Power Supply(s)	Replaceable D-Size 3.6 V Lithium Batteries x 2 (*See Table 4)
Battery Life/ Run Time	Greater than 12months (*depending on signal strength and server transmission interval)
Data Logging Capacity	Up to 42,000 readings in total (Local Memory, Unlimited server memory)
Logging Interval	Selectable from 1 second to 1 hour
Transmission Interval	Selectable from 30min to 24hr
Data Logging Duration Example	Capacity > Logging Interval of 1min = 29 days Capacity > Logging Interval of 5min = 6+ months
Communication Module	Internal Quad-band modem [*GPS optional]
Tri-Band Antenna	Water-proof (IP68) – Signal Range Capabilities (850-900/1800/1900MHz GSM/CDMA); External Dimensions: 99mm High

De referir, que o armazenamento do instrumento OdaLog®, com sensores instalados, devem ser limitados ao intervalo de temperatura dos 0 a 25°C e, entre os valores de humidade de relativa na gama dos 20% a 80%.

A seguir, nas Tabela A 12, apresentam-se as gamas de intervalos para a deteção de gás sulfídrico (H₂S), bem como a precisão dos dados obtidos, utilizados pelo sensor disponível para o OdaLog® RTx.

Tabela A 12 – Tipos de sensores utilizados pelo OdaLog® RTx na avaliação de gás sulfídrico (H₂S)

Model	Gas		Range	Resolution	Accuracy (Full Scale)	Accuracy (@ 20ppm gas, STP)
Long term Logger (LL)	H2S	Hydrogen Sulphide	0-200 ppm	0.1 ppm	1% Full Scale	± 2ppm
			0-1000 ppm	1 ppm	1% Full Scale	
NOTE: STP = Standard Temperature and Pressure: 20 °C (68 °F) @ absolute pressure 101.3 kPa (14.7 psi).						

Para a calibração do sensor utilizado são utilizados os dados de concentrações de H₂S e os intervalos de tempo para o fluxo do gás, presentes na Tabela A 13.

Tabela A 13 – Calibração do sensor de medição de gás sulfídrico

Gas		Model / Range	Recommended gas level	Minimum Flow Rate (ml/min)	Gas flow time
H2S	Hydrogen Sulphide	0-200 ppm	50ppm	250-500	15min.
		0-1000 ppm			

Anexo V : Especificações técnicas do cloreto férrico (FeCl₃) e da empresa fornecedora.

SECÇÃO 1: IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA/MISTURA E DA SOCIEDADE/EMPRESA

1.1. Identificador do produto

Nome do produto: CLORETO FÉRRICO 40%
Nome químico: Tricloreto de Ferro
Fórmula Molecular: FeCl₃
Nº CE 231-729-4
Nº de registo REACH 01-2119497998-05-0005
Nº CAS 7705-08-0
Nº Índice ---
Tipo de produto: Substância

1.2. Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Utilizações identificadas: Fabrico de formulações
Tratamento de água bruta: água potável e água industrial
Tratamento de águas residuais e lamas de depuração (desidratação de lamas)
Tratamento de biogás
Uso como reagente ou precursor no fabrico de outros produtos químicos
Tratamento de superfícies - fixação
Uso em laboratório
Uso em agro-químicos
Uso em adesivos selantes e revestimentos

1.3. Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

RIVAZ QUÍMICA, S.A.
Via Adelino Amaro da Costa, Lote 3
Moreira 4470 - 557 MAIA
Responsável pela FDS: E-mail: geral@rivaz.pt

Telefone: 229 479 560
Fax: 229 479 569