



Rita Rocio Viana

Licenciada em Ciências de Engenharia do Ambiente

**Valorização de lamas de ETA com
carvão ativado na operação de
decantação primária assistida em ETAR**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente – Perfil de Engenharia Sanitária

Orientador: António P.M.C. Mano, Professor Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral
Arguente: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral
Vogal: Prof.^a Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa



Junho de 2019

Valorização de lamas de ETA com carvão ativado na operação de decantação primária assistida em ETAR

Copyright © Rita Rocio Viana, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Ao Professor Pedro Mano, pela oportunidade e orientação da presente dissertação, pelo saber partilhado, pela sua disponibilidade e paciência e pelas palavras de apoio e motivação.

À FCT-UNL pelo conhecimento e pelas amizades que me proporcionou ao longo deste percurso.

Ao Eng.^o Pedro Fontes, pela oportunidade da dissertação.

À Professora Rita Maurício, pela disponibilidade e atenção que sempre teve para comigo, e à Eng.^a Sónia Mexias pela informação que me disponibilizou.

À Dona Luísa, pela sua amizade, apoio, paciência e pela sua companhia no laboratório.

Aos meus amigos académicos e não académicos, em especial à Joana, à Madalena, ao André e ao Rodolfo, pela amizade e pelo enorme apoio que me deram nos momentos de desespero.

À minha madrinha e tia, Teresa Paula, pela sua presença e amizade.

À minha querida avó, ao meu irmão e aos meus tios pelo apoio e paciência.

Aos meus pais, pelo esforço que fizeram, pela confiança nas minhas capacidades, pelo amor e carinho que sempre me deram, pela enorme paciência, pelo apoio, por tudo. Um grande obrigado.

Resumo

A presente dissertação pretende avaliar o desempenho de lamas com carvão ativado, produzidas na estação de tratamento de água (ETA) de Penha Garcia, como coagulante na operação de decantação primária assistida (DPA) em estações de tratamento de água residual (ETAR).

Neste sentido, foram realizados ensaios laboratoriais de coagulação, floculação e decantação, simulados em baterias *jar-test*, com a água residual que aflui às ETAR de Fernão Ferro e Santa Cita. Complementarmente, desenvolveu-se uma estação piloto com o objetivo de simular estes processos de forma contínua, procurando obter, com maior aproximação, resultados que seriam expectáveis à escala real.

Este estudo foi suportado pelas determinações dos parâmetros carência química de oxigénio (CQO), fósforo total (P_t), sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) quer na água residual como nos sobrenadantes resultantes, tendo sido igualmente estimada a quantidade de carbono presente na lama em estudo.

Com os ensaios realizados, foi verificado que as lamas em estudo levam a um aumento significativo de remoção de fósforo, atingindo valores de 74 % para uma concentração de 5,0 g/L de lama, correspondente a 228 mg C/L. Contudo, relativamente aos outros parâmetros, não se constatou nenhum incremento de remoção, tendo sido verificado um decréscimo na remoção de SST.

Foi possível concluir que a lama em estudo pode constituir uma boa opção para a remoção de fósforo, com a ressalva de provocar um incremento significativo na concentração de SST no efluente. Este facto leva à necessidade de proceder a mais estudos, de forma a avaliar a remoção deste parâmetro, a jusante do tratamento primário, com vista a satisfazer os limites exigidos pela legislação em vigor.

Abstract

The present work intends to evaluate the performance of sludge with activated carbon, produced at the water treatment plant (WTP) of Penha Garcia, as a coagulant in the chemical enhanced primary treatment (CEPT) operation, in wastewater treatment plants (WWTP).

In this sense, laboratory tests of coagulation, flocculation and decantation, simulated in jar-test batteries, were carried out with the residual water that flows to the WWTP of Fernão Ferro and Santa Cita. In addition, a pilot station was developed with the objective of simulating these processes in a continuous way, trying to obtain, with greater approximation, results that would be expected at a real scale.

This study was based on determinations of the chemical oxygen demand (COD), total phosphorus (TP), total solids (TS), volatile solids (VS), total suspended solids (TSS) and volatile suspended solids (VSS) residual as in the resulting supernatants, and the amount of carbon present in the sludge was also estimated.

With the tests carried out, it was verified that the sludges under study lead to a significant increase of phosphorus removal, reaching values of 74 % for a concentration of 5,0 g/L of mud, corresponding to 228 mg C/L. However, with respect to the other parameters, no increase in removal was observed, with a decrease in the removal of TSS.

It was possible to conclude that the sludge under study may constitute a good option for the removal of phosphorus, apart from causing a significant increase in the concentration of TSS in the effluent. This leads to the need for further studies to assess the removal of this parameter, downstream of the primary treatment, to meet the limits required by the legislation in force.

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Enquadramento	1
1.2.	Objetivo	3
1.3.	Organização da dissertação	3
2.	Revisão da literatura	5
2.1.	Processos de coagulação-floculação-adsorção	5
2.1.1.	Fatores que afetam a coagulação-floculação	5
2.1.2.	Coagulação	8
2.1.3.	Floculação	10
2.1.4.	Adsorção	11
2.2.	Decantação primária assistida	15
2.2.1.	Principais características	15
2.2.2.	Implementação em ETAR	16
2.2.3.	Influência nos processos subsequentes	17
2.3.	Lamas de ETA	19
2.3.1.	Quantificação e qualificação da produção	20
2.3.2.	Deposição e potenciais utilizações	21
3.	Plano experimental	25
4.	Caso de Estudo	27
4.1.	ETA Penha Garcia	27
4.2.	ETAR Fernão Ferro	28
4.3.	ETAR de Santa Cita	29
5.	Materiais e Métodos	31
5.1.	Determinação dos parâmetros	31
5.2.	<i>Jar-test</i>	31
5.3.	Procedimento faseado	32

5.3.1.	Fase I – Caracterização de LETA e de água residual	32
5.3.2.	Fase II – Identificação do intervalo de doses a testar.....	36
5.3.3.	Fase III – Ensaio <i>jar-test</i>	36
5.3.4.	Fase IV – Ensaio em estação piloto.....	38
6.	Resultados e discussão.....	45
6.1.	Fase I	45
6.1.1.	Caracterização de LETA	45
6.1.2.	Caracterização da água residual	46
6.2.	Fase II – Identificação do intervalo de doses a testar	47
6.3.	Fase III – Ensaio <i>jar-test</i>	50
6.3.1.	Fase III.a – Ensaio com LETA triturada e não triturada	50
6.3.2.	Fase III.b – Ensaio com água residual acidificada.....	53
6.3.3.	Fase III.c – Ensaio com água residual acidificada e LETA triturada.....	58
6.3.4.	Fase III.d – Ensaio com LETA acidificada	60
6.3.5.	Fase III.e – Análise comparativa de todos os ensaios realizados na Fase III	62
6.4.	Fase IV – Ensaio em estação piloto	67
7.	Conclusões	71
8.	Considerações finais	73
9.	Referências Bibliográficas	75
	Anexo I – Metodologia para determinação da CQO	79
	Anexo II – Metodologia para determinação do pH (método potenciométrico).....	81
	Anexo III – Metodologia para determinação de sólidos	83
	Anexo IV – Metodologia para determinação do Fósforo Total.....	87
	Anexo V – Resultados da análise da LETA (REQUIMTE).....	89
	Anexo VI – Eficiências de remoção da Fase II	91
	Anexo VII – Caracterização de sobrenadantes dos ensaios <i>jar-test</i> da Fase III	92

Anexo VIII – Caracterização do sobrenadante e eficiências de remoção do ensaio piloto 97

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Dimensão de poros presentes no carvão ativado (Metcalf & Eddy, 2014).....	13
Tabela 2.2 Comparação das eficiências de remoção entre a DPC e a DPA (valores teóricos). 16	
Tabela 2.3 Valores limite dispostos no DL n.º 276/2009	21
Tabela 2.4 Aplicações de LETA: vantagens e desvantagens.....	22
Tabela 3.1 Plano experimental sintetizado	26
Tabela 5.1 Fase II – Dose de LETA a aplicar em cada copo para cada ensaio.....	36
Tabela 5.2 Fase IV – Critérios de dimensionamento da estação piloto.....	40
Tabela 5.3 Fase IV – Caudais e volumes estimados.....	41
Tabela 6.1 Fase I – Humidade da LETA.....	45
Tabela 6.2 Fase I – Caracterização da LETA (solução 1 g/L)	45
Tabela 6.3 Fase I – Quantidade de carbono presente na LETA	45
Tabela 6.4 Fase I – Caracterização da água residual bruta utilizada em cada ensaio	46
Tabela 6.5 Fase II – Caracterização de sobrenadantes recuperados nos ensaios <i>jar-test</i>	47
Tabela 6.6 Fase II – Satisfação dos critérios estabelecidos para identificação do intervalo a testar	49
Tabela 6.7 Fase III.e – Declives das retas de tendência referentes à eficiência de remoção de fósforo.....	63
Tabela 6.8 Fase III.e – Declives das retas de tendência referentes à eficiência de remoção de ST	65
Tabela 6.9 Fase III.e – Declives das retas de tendência referentes à eficiência de remoção de SV	65
Tabela 6.10 Fase III.e – Declives das retas de tendência referentes à eficiência de remoção de SST.....	66
Tabela 6.11 Fase III.e – Declives das retas de tendência referentes à eficiência de remoção de SSV	67

Índice de Figuras

Figura 2.1 Modelo de Stern da dupla camada	6
Figura 2.2 Mecanismo de coagulação: compressão da dupla camada.....	8
Figura 2.3 Influência da dosagem de contra iões na carga superficial da partícula e na turvação	9
Figura 2.4 Macrofloculação por indução de um gradiente de velocidade (à esquerda); macrofloculação através de sedimentação diferenciada (à direita).....	10
Figura 2.5 Estrutura porosa de um adsorvente.....	12
Figura 2.6 Modo operativo da DPA em ETAR.....	17
Figura 4.1 Diagrama esquemático da linha de tratamento da ETA de Penha Garcia.....	28
Figura 4.2 ETAR de Fernão Ferro.....	28
Figura 4.3 Diagrama esquemático da linha de tratamento da ETAR de Fernão Ferro	29
Figura 4.4 ETAR de Santa Cita.....	30
Figura 4.5 Diagrama esquemático da linha de tratamento da ETAR de Santa Cita	30
Figura 5.1 Aparelho <i>jar-test</i> utilizado nos ensaios (modelo FC6S da <i>Velp Scientifica</i>).....	32
Figura 5.2 Fase I – Aglomerados formados na LETA após secagem da mesma em estufa a 105 °C.....	33
Figura 5.3 Fase I – LETA pesada antes de diluir (A) trituração de lamas (B) e solução-mãe preparada (C)	34
Figura 5.4 Fase I – Obra de entrada da ETAR de Fernão Ferro (à esquerda) e recolha de uma amostra de 25 L dessa água (à direita)	35
Figura 5.5 Fase IV – Estação piloto	38
Figura 5.6 Fase IV – Materiais utilizados na montagem da estação piloto	39
Figura 5.7 Fase IV – Ligação em T ao decantador.....	40
Figura 5.8 Fase IV – Vaso comunicante entre os dois balões volumétricos de água acidificada	41
Figura 5.9 Fase IV – Acumulação de sólidos na tubagem de alimentação do decantador.....	42
Figura 5.10 Fase IV – Decantador <i>à priori</i> da purga (A); decantador <i>à posteriori</i> da purga (B). 43	

Figura 6.1 Fase I – a) Leitura em cone <i>Imhoff</i> da solução de LETA não triturada e b) Leitura em cone <i>Imhoff</i> da solução de LETA triturada.....	46
Figura 6.2 Fase II – Influência do doseamento de LETA na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, P_t , ST, SV, SST e SSV da água residual.....	47
Figura 6.3 Fase II – Influência do doseamento de LETA no pH da água residual	48
Figura 6.4 Fase III.a – Influência da concentração de LETA não triturada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, P_t , ST, SV, SST e SSV da água residual.....	50
Figura 6.5 Fase III.a – Influência da concentração de LETA triturada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, P_t , ST, SV, SST e SSV da água residual.....	50
Figura 6.6 Fase III.a – Comparação entre a influência de LETA não triturada e triturada na eficiência de remoção de P_t	52
Figura 6.7 Fase III.a – Comparação da influência do doseamento de LETA não triturada e triturada no pH.....	52
Figura 6.8 Fase III.b – Influência do doseamento de LETA não triturada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, P_t , ST, SV, SST e SSV da água residual acidificada a pH 7,0.....	53
Figura 6.9 Fase III.b – Influência do doseamento de LETA não triturada no pH de uma água residual acidificada a pH 7,0	54
Figura 6.10 Fase III.b – Influência do doseamento de LETA não triturada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, P_t , ST, SV, SST e SSV da água residual acidificada a pH 6,5.....	55
Figura 6.11 Fase III.b – Influência do doseamento de LETA não triturada no pH de uma água residual acidificada a pH 6,5	56
Figura 6.12 Fase III.b – Influência do doseamento de LETA não triturada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, P_t , ST, SV, SST e SSV da água residual acidificada a pH 6,0.....	56
Figura 6.13 Fase III.b – Influência do doseamento de LETA não triturada no pH de uma água residual acidificada a pH 6,0	57
Figura 6.14 Fase III.b – Eficiências de remoção de P_t na água residual, para as diferentes concentrações de LETA doseadas, considerando o pH a que foi acidificada a água residual bruta	58
Figura 6.15 Fase III.c – Influência do doseamento de LETA triturada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, P_t , ST, SV, SST e SSV da água residual acidificada a pH 6,0.....	59
Figura 6.16 Fase III.c – Influência do doseamento de LETA triturada no pH de uma água residual acidificada a pH 6,0.....	60

Figura 6.17 Fase III.d – Influência do doseamento de LETA não triturada acidificada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, P_t , ST, SV, SST e SSV da água residual	61
Figura 6.18 Fase III.d – Variação de pH ao longo do doseamento de LETA no ensaio com LETA acidificada.....	62
Figura 6.19 Fase III.e – Compilação dos resultados de CQO decorrentes dos ensaios efetuados na Fase III.....	62
Figura 6.20 Fase III.e – Compilação dos resultados de P_t decorrentes dos ensaios efetuados na Fase III.....	63
Figura 6.21 Fase III.e – Compilação dos resultados de ST decorrentes dos ensaios efetuados na Fase III.....	64
Figura 6.22 Fase III.e – Compilação dos resultados de SV decorrentes dos ensaios efetuados na Fase III.....	64
Figura 6.23 Fase III.e – Compilação dos resultados de SST decorrentes dos ensaios efetuados na Fase III.....	65
Figura 6.24 Fase III.e – Compilação dos resultados de SSV decorrentes dos ensaios efetuados na Fase III.....	66
Figura 6.25 Fase III.e – Compilação da variação de pH decorrente dos ensaios efetuados na Fase III.....	67
Figura 6.26 Fase IV – Eficiências de remoção relativas ao ensaio em estação piloto	68
Figura 6.27 Fase IV – Variação de pH ao longo do doseamento de LETA no ensaio em estação piloto	69

Lista de abreviaturas

CAG – Carvão Ativado Granular

CAP – Carvão Ativado em Pó

CBO – Carência Bioquímica de Oxigênio

CQO – Carência Química de Oxigênio

DPA – Decantação Primária Assistida

DPC – Decantação Primária Convencional

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETAR – Estação de Tratamento de Água Residual

LETA – Lamas geradas em ETA

P_t – Fósforo total

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

ST – Sólidos Totais

SV – Sólidos Voláteis

1. Introdução

1.1. Enquadramento

A água é um bem essencial para a subsistência dos ecossistemas e para o Homem. A disponibilidade dos recursos hídricos é cada vez mais reduzida, devido à poluição e à deterioração da qualidade da água.

O crescimento demográfico promove uma expansão e intensificação da área urbanizada, industrial bem como da área agrícola, gerando um aumento significativo na procura de água potável, já que estas atividades estão associadas a um grande consumo da mesma. Esta procura tem vindo a crescer cerca de 1 % todos os anos (WWAP, 2018), o que corrobora a necessidade de reforçar o planeamento e execução de estratégias governamentais para a gestão sustentável deste recurso, a nível global (Bhaduri *et al.*, 2013).

A acrescentar ao crescimento demográfico, a baixa disponibilidade de origens de água e a sua deterioração devido ao uso do solo, as alterações climáticas, a hidrologia e as variações da qualidade da água, provocam uma pressão nas Estações de Tratamento de Água (ETA), que ficam sujeitas a maiores desafios em otimizar as suas tecnologias de tratamento, com vista a prevenir a proliferação de doenças e de garantir a sustentabilidade (Teodosiu, Gilca, Barjoveanu, & Fiore, 2018).

Em Portugal, a percentagem de água segura subiu de 50% para quase 100% desde 1993, sendo 73% da água captada de origem superficial, no ano de 2017 (ERSAR, 2018). As águas de origem superficial estão associadas a grandes variações de qualidade, nomeadamente no que se refere à presença de partículas coloidais, sólidos e matéria orgânica (Ahmad, Ahmad, & Alam, 2016; Babatunde & Zhao, 2007), suscitando uma maior complexidade no tratamento. Aquando da implementação de tecnologias de tratamento, há vários fatores a ter em consideração, nomeadamente: a qualidade da água desejada, a viabilidade, o modo operatório, as tecnologias alternativas e os custos associados (Muzenda, 2012).

Os processos de coagulação-floculação-decantação são muito utilizados em tratamento de água com o objetivo de remover partículas em suspensão. Aqueles processos destabilizam as partículas, potenciando a sua colisão e agregação em flocos de maiores dimensões, facilitando a sua sedimentação. Por norma, são adicionados químicos – coagulantes ou floculantes (especialmente polímeros) – com o intuito de acelerar este processo (Matilainen, Vepsäläinen, & Sillanpää, 2010). Importa referir que geralmente se segue uma etapa de filtração que pretende remover as partículas que não sedimentaram nos processos anteriores.

Com uma menor incidência, a adsorção é um processo de extrema relevância já que permite a remoção de inúmeros compostos indesejados, mesmo em quantidades residuais, que podem conferir cor e odor à água (Mailler *et al.*, 2016; Tech, 2016). Neste processo, o adsorvente mais utilizado é o carvão ativado (Bonilla-petriciolet & Aguascalientes, 2019), podendo este ser utilizado num filtro, recorrendo ao carvão ativado granular (CAG), ou doseado na forma de carvão ativado em pó (CAP).

Estes processos estão associados à produção de resíduos, designados de lamas de ETA (LETA). Segundo Ahmad *et al.* (2016), as LETA englobam todos os resíduos produzidos na instalação. Dadas as suas propriedades químicas, regra geral, o seu destino final é o aterro sanitário (PENSAAR 2020, 2015), sendo consideradas normalmente um resíduo industrial não-perigoso e designadas pelo código LER 19 09.

Neste contexto, e considerando o aumento da procura de água potável bem como o conseqüente acréscimo de produção de LETA, o seu encaminhamento para aterros sanitários constitui uma solução insustentável do ponto de vista tanto económico como ambiental (ERSAR, 2018). Atualmente, já existem algumas soluções que visam a valorização destes resíduos, sendo utilizados, por exemplo, na produção de cimento e produtos cerâmicos, como adjuvante ao tratamento de águas residuais ou como composto em agricultura (Ahmad *et al.*, 2016).

Por outro lado, a crescente taxa demográfica também proporciona uma pressão nas infraestruturas das Estações de Tratamento de Água Residual (ETAR) existentes, sendo que a expansão das mesmas requer um grande investimento de capital. Existem três parâmetros comumente utilizados para avaliar o desempenho de uma ETAR: a quantificação de sólidos, a carência química de oxigénio (CQO) e a carência bioquímica de oxigénio (CBO). O método mais recorrente na quantificação de sólidos é a medição de sólidos suspensos totais (SST), sendo um parâmetro muito relevante no sentido de controlar tanto a matéria orgânica como a matéria inorgânica presente na água residual (Muzenda, 2012).

Com o objetivo de cumprir os valores-limite de descarga regulamentados pelo Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de agosto, as ETAR incluem, na sua linha de tratamento, processos físicos, químicos e biológicos. O processo biológico mais utilizado é o das lamas ativadas, onde ocorre um consumo de carbono orgânico na presença de biomassa e de oxigénio (processo aeróbio) que, por sua vez, é introduzido no tanque de arejamento. Este arejamento está associado a um elevado consumo energético que constitui cerca de 40 a 65 % dos custos totais das ETAR (FCT-UNL & Águas de Lisboa e Vale do Tejo, 2016).

Com o objetivo de procurar contribuir para a redução destes custos, começa a suscitar interesse a possibilidade de reduzir a carga afluyente ao tratamento biológico, recorrendo à otimização dos processos anteriores, nomeadamente a decantação primária. Neste sentido, surge a decantação primária assistida (DPA) que engloba os processos de coagulação-floculação-decantação, com a aplicação de reagentes, promovendo a agregação e precipitação de partículas suspensas, de matéria orgânica, de fósforo e de metais pesados e tendo a capacidade de operar com grandes variações de cargas hidráulicas (Chagnon & Harleman, 1992; Poon & Chu, 1999).

Estima-se que a redução de carga afluyente ao tratamento biológico possa contribuir para uma redução de custos energéticos na ordem dos 25 % e de produção de lamas biológicas em cerca de 30 %, comparativamente a uma ETAR com decantação primária convencional (DPC)(De Feo, De Gisi, & Galasso, 2012). De salientar que o acréscimo na eficiência de remoção, por parte da implementação da DPA, auxilia as ETAR cuja capacidade máxima já foi excedida, no sentido de cumprir os objetivos de qualidade do efluente à saída, com especial foco nas ETAR sem possibilidade de expansão (Muzenda, 2012).

Neste sentido, surge, como objeto da presente dissertação, a oportunidade de avaliar a valorização das lamas de ETA como um potencial coagulante na operação de DPA em ETAR, aliando-se à necessidade de incremento de eficiências de remoção nesta e constituindo ainda uma alternativa bastante económica.

1.2. Objetivo

A presente dissertação tem como objetivo avaliar o potencial de valorização de LETA, com uma forte componente de carvão ativado, na otimização da operação de DPA no tratamento de efluentes urbanos. Os parâmetros sobre os quais incide o estudo incluem os SST, CQO e o fósforo total (P_t).

No âmbito do estudo, foi disponibilizada uma amostra de lamas da ETA de Penha Garcia, que se utilizou em ensaios laboratoriais de coagulação, floculação e decantação, simulados em baterias de *jar-test*, recorrendo à água residual da ETAR de Fernão Ferro. Complementarmente, realizaram-se ensaios numa instalação piloto com o intuito de simular, em contínuo, o funcionamento das operações e processos referidos.

1.3. Organização da dissertação

Este documento está organizado em oito capítulos, integrando-se no primeiro capítulo o enquadramento geral da problemática do estudo realizado.

No segundo capítulo é apresentada uma breve revisão de literatura, que inclui três subcapítulos referentes à descrição dos processos relevantes para o estudo, nomeadamente da decantação primária assistida e, por fim, é abordado o tema das lamas originadas nas ETA.

O terceiro capítulo refere-se ao plano experimental delineado e, no quarto capítulo, descreve-se, de um modo sucinto a ETAR de Fernão Ferro e a ETAR de Santa Cita, de onde provém a água residual utilizada e a ETA de Penha Garcia, onde é produzida a lama em estudo.

Os materiais e métodos utilizados são referidos no capítulo quinto, que se divide igualmente em três subcapítulos. No primeiro subcapítulo identificam-se os parâmetros estudados, e o subcapítulo seguinte descreve o ensaio *jar-test*. Considerou-se relevante esta divisão devido ao facto de serem procedimentos que se referem na maioria das etapas da fase experimental deste estudo. Por fim, no último subcapítulo são descritas detalhadamente as diferentes fases do plano experimental, bem como os problemas decorrentes e as soluções adotadas.

O capítulo sexto diz respeito aos resultados obtidos na fase experimental e à sua discussão, seguindo-se o capítulo sétimo com as conclusões, e o oitavo refere algumas considerações finais do estudo.

2. Revisão da literatura

2.1. Processos de coagulação-floculação-adsorção

Os processos de coagulação-floculação são muito utilizados em tratamento de água com o objetivo de remoção da turvação, cor e microrganismos patogênicos. Neste tipo de operação/processo, potencia-se a agregação das partículas em suspensão em flocos de maiores dimensões de forma a possibilitar a sua sedimentação, em órgãos comumente designados por decantadores, e posterior remoção de lamas, utilizando ou não adjuvantes ao processo (Matilainen *et al.*, 2010).

O processo de adsorção é muito relevante no tratamento de água de abastecimento já que é muito eficiente e tem uma boa relação custo-eficiência, desde que o adsorvente aplicado possua uma elevada porosidade e superfície específica, esteja disponível em quantidades suficientes e seja facilmente manobrado e gerado (Mailler *et al.*, 2016).

2.1.1. Fatores que afetam a coagulação-floculação

Existem diferentes fatores que influenciam a eficiência da coagulação-floculação, nomeadamente, o tipo e dose de coagulante, as condições de mistura, o pH, a temperatura e alcalinidade da água, assim como as propriedades das partículas que incluem o tamanho, a natureza, a carga e a hidrofobicidade (Matilainen *et al.*, 2010).

a) *Propriedades das partículas*

A turvação inclui toda a matéria sólida que reduz a transparência da água, designadamente a matéria orgânica suspensa, bactérias, protozoários e microrganismos que podem estar adsorvidos a partículas ou coloides, potenciando riscos para a saúde pública (Davis & Edwards, 2014)

Por norma, os coloides estão associados a uma carga elétrica negativa que atrai os iões de carga oposta para a superfície dos mesmos, resultando a camada de Stern (camada rígida de iões). Esta, por sua vez, atrai iões positivos e negativos numa segunda camada mais dispersa, formando uma dupla camada de onde resulta a repulsão entre partículas coloidais numa solução (Metcalf & Eddy, 2014). A figura 2.1 representa o modelo de Stern descrito.

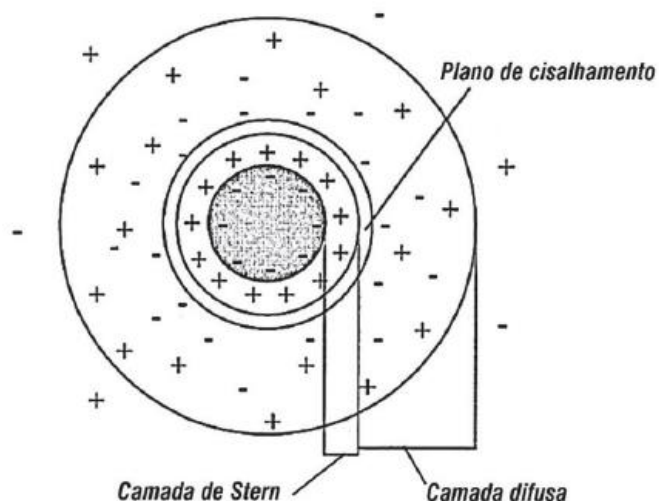


Figura 2.1 Modelo de Stern da dupla camada (Daltin, 2011)

As forças de repulsão entre partículas cujas dimensões estão compreendidas entre 0,01 e 1 μm são predominantes relativamente às forças de atração de *Van der Waals*, dada a sua reduzida dimensão. Estas partículas encontram-se estáveis e mantêm-se em suspensão devido ao movimento Browniano (i.e. movimento térmico aleatório), conferindo turvação à água (Metcalf & Eddy, 2014). De salientar que a matéria sólida com maiores dimensões sedimenta por ação da gravidade, sendo facilmente removida – como no caso das areias e argilas – ao contrário das partículas com dimensões reduzidas (inferiores a 1 μm) que se consideram não sedimentáveis (Droste & Gerh, 2018).

b) *Propriedades e dose de coagulante*

A natureza e a dose de coagulante são fatores importantes que afetam os processos de coagulação-floculação. Existe uma dose ótima para cada adjuvante a estes processos, considerando sempre a eficiência do tratamento e os custos associados ao seu doseamento.

Uma dose insuficiente resulta numa baixa eficiência nos mecanismos de coagulação que se referem à neutralização da carga e à formação de pontes entre partículas (Wei, Gao, Ren, Li, & Yang, 2018) e que são descritos no ponto 2.1.2 relativo à coagulação. Já uma sobredosagem resulta na abundância de cargas positivas podendo reverter as cargas superficiais das partículas, estabilizando-as novamente e conferindo, de novo, turvação à água (Ghernaout & Ghernaout, 2012; Wei *et al.*, 2018).

Existe uma grande variedade de coagulantes disponíveis que são utilizados consoante as necessidades de tratamento. Os mais utilizados são os sais inorgânicos, nomeadamente os sais de alumínio, como o sulfato de alumínio, e os sais férricos, como o cloreto férrico (Muzenda, 2012; Wei *et al.*, 2018). Os flocos resultantes são, por norma, caracterizados por terem uma baixa compressibilidade, serem compostos por estruturas compactas e por conterem uma grande percentagem de sólidos (Wei *et al.*, 2018).

c) *pH da água*

O pH do meio é fundamental, no que respeita ao desempenho deste tipo de processo. As cargas superficiais das partículas coloidais da água e dos adjuvantes variam com o pH, refletindo-se na neutralização de cargas. As cargas negativas das partículas coloidais, por norma, aumentam em função do maior valor de pH da água. De salientar que o intervalo de pH ótimo varia em função do adjuvante a utilizar (Wei *et al.*, 2018).

d) *Temperatura da água*

Wei *et al.*, (2018) refere que alguns estudos demonstraram que a temperatura ambiente afeta os processos de coagulação-floculação e pode alterar as propriedades da água. Geralmente, as doses ótimas de adjuvantes aumentam com a diminuição da temperatura sendo que, para determinados adjuvantes, este doseamento pode mesmo chegar ao dobro no inverno quando comparado com as doses administradas no verão. Este facto pode ser justificado por dois fatores: por um lado, o facto da viscosidade do líquido aumentar com a diminuição da temperatura impede os movimentos Brownianos das partículas coloidais e, conseqüentemente, diminui a aglomeração das mesmas. Por outro lado, as temperaturas mais altas normalmente aumentam a solubilidade de polímeros, resultando numa formação estendida de macromoléculas o que beneficia a formação de pontes no processo de floculação. De salientar que as temperaturas demasiado elevadas não favorecem este processo.

e) *Condições de mistura*

Uma mistura demasiado rápida pode afetar negativamente o processo de floculação no sentido de haver a possibilidade de desagregação dos flocos já formados (Muzenda, 2012).

A complexidade do processo bem como o elevado número de variáveis envolvidas obriga a que se efetue, na maioria dos casos, uma simulação laboratorial através de *jar-test*, considerando que não é possível prever qual o melhor coagulante a aplicar, a dose ajustada ou o pH ótimo. Esta simulação permite uma gestão eficiente da utilização dos coagulantes, evitando a sua sobredosagem (Wang, Hung, & Shammas, 2005).

2.1.2. Coagulação

A coagulação é o processo de destabilização das partículas coloidais, proporcionando uma maior probabilidade de colisão das mesmas para posterior aglomeração (Metcalf & Eddy, 2014; Muzenda, 2012). Este processo pode ocorrer através dos seguintes mecanismos:

a) Compressão de dupla camada

Aquando da adição de coagulantes a uma água, há uma introdução de contra iões que por sua vez se infiltram na dupla camada tornando-a mais densa e fina. Desta forma, a partícula destabilizada reduz a repulsão electrostática entre coloides, favorecendo a sua colisão. Se os contra iões em questão possuírem uma carga elétrica elevada (i.e. iões bivalentes e trivalentes) a velocidade de compressão da dupla camada aumenta, acelerando o processo de coagulação (Wang *et al.*, 2005)

A figura 2.2 apresenta esquematicamente este mecanismo de coagulação, representando a imagem à esquerda o coloide no momento de adição de um coagulante e a imagem à direita a compressão da dupla camada, destabilizando o coloide e favorecendo a colisão entre partículas (Daltin, 2011).

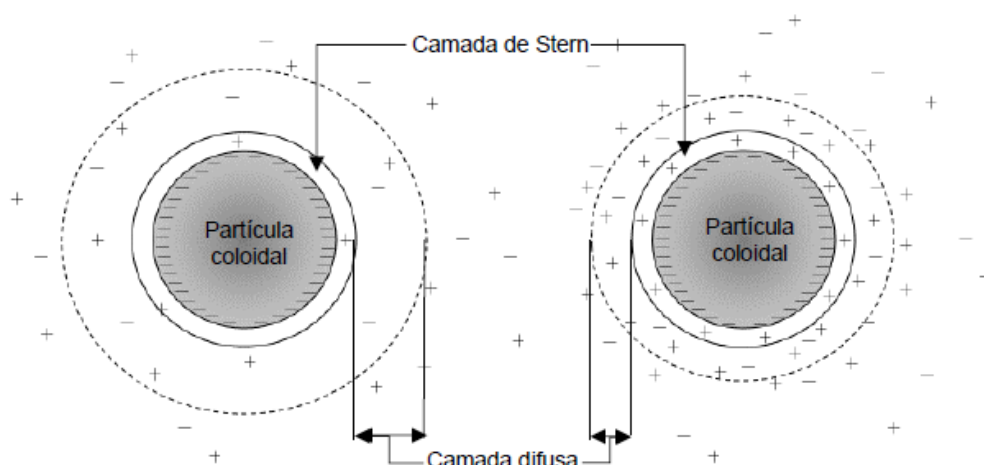


Figura 2.2 Mecanismo de coagulação: compressão da dupla camada (Daltin, 2011)

b) Adsorção e neutralização de carga

A destabilização de partículas coloidais depende da carga do coagulante doseado. Os coagulantes com contra iões de carga positiva neutralizam as partículas de forma rápida adsorvendo-as à superfície, a qual tem uma carga negativa. Esta neutralização de cargas gera a redução ou mesmo eliminação da energia de repulsão dos coloides, destabilizando-os e favorecendo a sua colisão (Gheraout & Gheraout, 2012).

A figura seguinte permite visualizar a influência da dosagem de coagulante na carga superficial dos coloides e, conseqüentemente, na turvação da água.

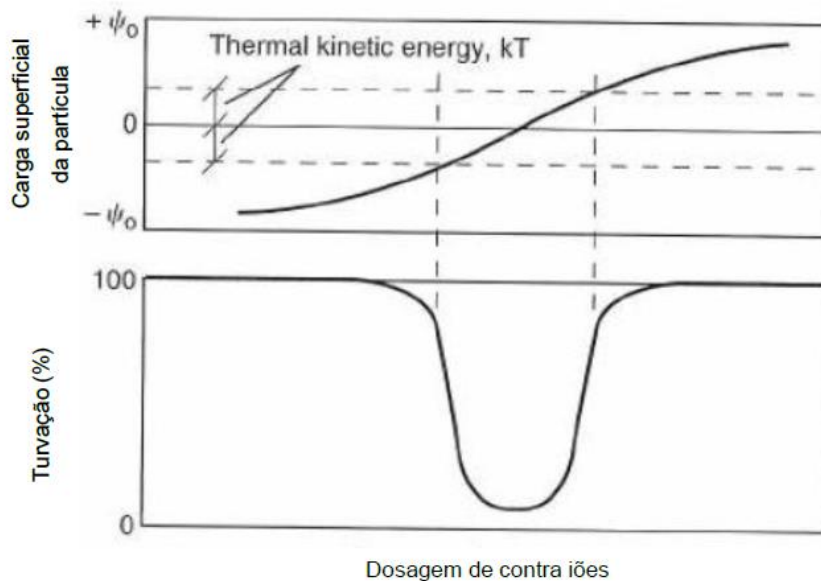


Figura 2.3 Influência da dosagem de contra iões na carga superficial da partícula e na turvação (Metcalf & Eddy, 2014)

c) Precipitação por arrastamento

A introdução de doses excessivas de coagulante à água leva à produção de quantidades significativas de agregados de hidróxidos que sedimentam e arrastam a matéria suspensa presente na água (Metcalf & Eddy, 2014). Este arrastamento deve-se ao facto de os hidróxidos terem uma carga positiva, ao contrário da maioria dos colóides encontrados na água, formando uma agregação eletrostática (Ghernaout & Ghernaout, 2012).

Este mecanismo, por norma, promove uma maior remoção de partículas quando comparado com a remoção por destabilização e neutralização de colóides. Este facto deve-se ao aumento da concentração de sólidos na água que proporciona um maior raio de colisão, possibilitando ainda a formação de pontes entre hidróxidos o que confere uma maior rigidez nos agregados formados (Duan & Gregory, 2003).

De salientar que ultrapassando uma determinada dose de coagulante, mantendo as condições de pH e temperatura, o acréscimo na remoção de turvação é mínimo, havendo apenas um incremento na formação de lamas (Duan & Gregory, 2003).

d) Adsorção e formação de pontes entre partículas

Os grupos reativos presentes nos polímeros conectam-se em pontos específicos da superfície do colóide, formando pontes entre eles e destabilizando a partícula coloidal. Aquando da ligação da primeira partícula a restante cadeia molecular do polímero estende-se pela água, ligando-se a uma nova partícula pelo mesmo mecanismo (Ghernaout & Ghernaout, 2012).

Importa referir que a sobredosagem de polímero pode levar à estabilização do coloide sendo que a porção livre da cadeia molecular se envolverá em torno da partícula inicial (Ghernaout & Ghernaout, 2012). A estabilização do coloide também se pode justificar pela quebra das pontes de ligação entre o polímero e as partículas devido a uma agitação prolongada ou demasiado rápida no processo de coagulação (Wang et al., 2005).

2.1.3. Floculação

O processo de floculação consiste na agregação de partículas finas e partículas destabilizadas quimicamente. Caracteriza-se como uma fase de transporte que leva as partículas destabilizadas a colidirem formando flocos de maiores dimensões que podem ser facilmente removidos por processos de sedimentação ou filtração (Metcalf & Eddy, 2014). De salientar que este processo ocorre naturalmente durante a sedimentação em águas cujas concentrações de sólidos suspensos são relativamente reduzidas (Muzenda, 2012)

A floculação divide-se em dois tipos: a microfloculação e a macrofloculação. A microfloculação, ou floculação pericinética, consiste na agregação de partículas, cujo diâmetro é inferior a 1 μm , através do seu movimento Browniano. A macrofloculação, ou floculação ortocinética, é a agregação de partículas com diâmetro superior a 1 μm , podendo ser alcançada através da indução de um gradiente de velocidade ou de uma sedimentação diferenciada. Estes mecanismos estão representados na figura 2.4 (Metcalf & Eddy, 2014).

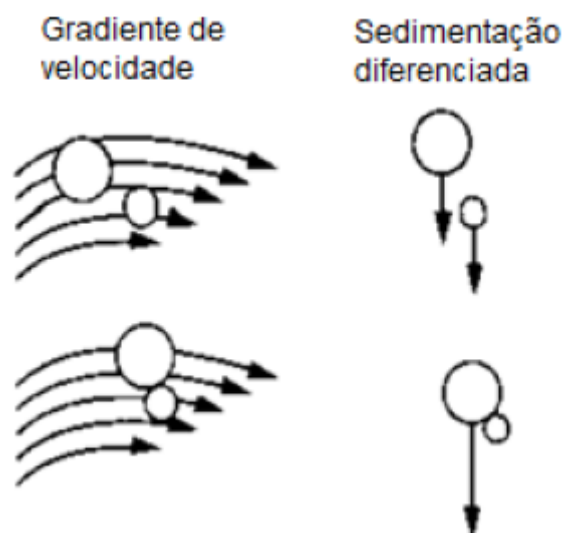


Figura 2.4 Macrofloculação por indução de um gradiente de velocidade (à esquerda); macrofloculação através de sedimentação diferenciada (à direita) (Metcalf & Eddy, 2014)

A floculação ortocinética é o mecanismo mais utilizado no tratamento de água. A macrofloculação por indução de um gradiente de velocidade, representada na figura 2.4, é a técnica geralmente associada ao tratamento de água de abastecimento. A indução de velocidade leva à colisão das partículas de maior dimensão, que se movimentam a maior velocidade, com as partículas de menor dimensão e velocidade, agregando-se (Metcalf & Eddy, 2014).

A macrofloculação por sedimentação diferenciada é mais comumente associada ao tratamento de água residual. Neste processo, as partículas de maior dimensão sedimentam mais rapidamente que as partículas de menor dimensão colidindo ao assentarem (Metcalf & Eddy, 2014).

De forma a acelerar este processo, é comum a utilização de floculantes, sendo normalmente polímeros orgânicos, que podem ser sintéticos, naturais ou biofloculantes (Wei *et al.*, 2018).

2.1.4. Adsorção

A adsorção é uma operação de separação que tem como objetivo contribuir para melhorar a qualidade da água ou ar, reduzindo a presença de vários micropoluentes no meio. Este processo é baseado na transferência de massa de um certo componente da fase líquida ou gasosa para a fase sólida. À substância que é removida dá-se o nome de adsorbato. À substância que acumula o adsorbato denomina-se de adsorvente (Çeçen & Aktas, 2011; Metcalf & Eddy, 2014).

Em tratamento de água, o processo de adsorção consiste na aplicação de um sólido poroso, o adsorvente, que interage com os compostos químicos (adsorbatos) dissolvidos. A estrutura do adsorvente é composta por vários poros: macroporos (com largura superior a 50 nm), mesoporos (de 2 a 50 nm) e microporos (inferior a 2 nm), responsáveis pela acumulação dos adsorbatos. O adsorvente possui ainda uma área superficial significativa, normalmente de 100 a 1000 m²/g, constituindo grupos funcionais que permitem interações físicas e químicas com os adsorbatos, acumulando-os. A figura que se segue representa a estrutura porosa do adsorvente (Bonilla-petriciolet & Aguascalientes, 2019).

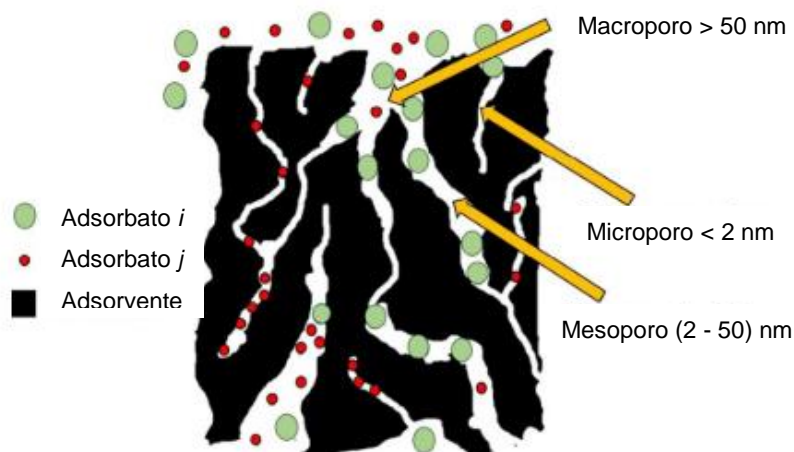


Figura 2.5 Estrutura porosa de um adsorvente (Bonilla-petriciolet & Aguascalientes, 2019)

Por norma, a adsorção é proporcional à área superficial. Segundo Bonilla-petriciolet & Aguascalientes (2019) é esperado que a distribuição e dimensão dos poros de adsorventes com uma reduzida área superficial afete a adsorção de moléculas maiores, o que corrobora a utilização de carvão ativado com áreas superficiais superiores a 1000 m²/g para a descoloração da água.

A adsorção permite a remoção da cor, odor e a redução significativa de micropoluentes presentes quer em águas subterrâneas, quer em águas residuais urbanas e industriais, através do doseamento de um adsorvente com as características físico-químicas apropriadas (Bonilla-petriciolet & Aguascalientes, 2019). É, normalmente, um processo de aprimoramento da água que já sofreu outros tratamentos. Em águas residuais, este processo é utilizado para remoção de constituintes orgânicos refratários; constituintes residuais inorgânicos, como o azoto, sulfetos e metais pesados; e componentes que conferem odor à água residual. Em condições ótimas, este processo pode reduzir a CQO para valores abaixo dos 10 mg/L (Metcalf & Eddy, 2014).

De salientar que, em águas residuais, a adsorção é aplicada quando se quer remover em contínuo compostos orgânicos ou quando se pretende criar barreira ao avanço dos mesmos para outros processos unitários. Em alguns casos pode ser ainda uma forma de controlar precursores que podem formar componentes tóxicos durante a desinfecção (Metcalf & Eddy, 2014).

Este processo tem um desempenho muito versátil, uma vez que possibilita a regeneração e recuperação tanto do adsorvente como do adsorbato (Bonilla-petriciolet & Aguascalientes, 2019).

2.1.4.1. Adsorventes

A produção de adsorventes baseia-se em tratamentos químicos ou térmicos dos precursores, dependendo, por norma, da disponibilidade e das características físico-químicas da matéria-prima, dos custos relativos à extração da mesma, bem como dos processos e tecnologias de produção do adsorvente e da sua aplicação final (Bonilla-petriciolet & Aguascalientes, 2019).

As biomassas lignocelulósicas (e.g. resíduos agrícolas e florestais) têm sido consideradas importantes precursoras para a preparação de adsorventes que se destinam ao tratamento de água, por serem materiais renováveis e estarem disponíveis em grande quantidade. Acresce que os custos associados à sua obtenção são muito baixos. De salientar ainda, que cerca de 50 % da produção comercial de carvão ativado é obtida a partir destes materiais, contribuindo para uma economia circular. Neste sentido, importa referir que têm sido feitos esforços para valorizar resíduos e subprodutos na obtenção de potenciais adsorventes. Exemplos disso são a preparação de adsorventes baseados em lamas ou a utilização de resíduos para obter materiais ricos em carbono para desfluorização da água (Bonilla-petriciolet & Aguascalientes, 2019).

A capacidade de remoção dos adsorventes depende da densidade, da porosidade, da área superficial interna e externa, da dimensão e distribuição dos poros, da química da superfície e dos parâmetros operacionais (temperatura, pH, tempo de contacto)(Teodosiu *et al.*, 2018). Acrescentar que, a solubilidade do adsorvente e a adsorção do soluto são inversamente proporcionais (Çeçen & Aktas, 2011).

Existe uma grande variedade de adsorventes que podem ser utilizados no tratamento de água, nomeadamente os carvões ativados, nano-adsorventes, materiais baseados em grafeno, materiais magnéticos, estruturas orgânicas de metal, zeólitos, biomassas e compósitos (Bonilla-petriciolet & Aguascalientes, 2019; Teodosiu *et al.*, 2018). No entanto, segundo Metcalf & Eddy (2014), os principais adsorventes utilizados são o carvão ativado, hidróxidos de ferro granular e alumina ativa.

2.1.4.2. Carvão ativado

Da procura estimada a nível mundial, em 2018, de 2,1 milhões de toneladas de carvão ativado (equivalente a um valor de 3 biliões de dólares americanos) cerca 45% destinou-se ao tratamento de água (Bonilla-petriciolet & Aguascalientes, 2019). O carvão ativado é conhecido por ser o adsorvente mais utilizado no tratamento de água residual e por ter um custo relativamente reduzido, em comparação com outros adsorventes (Metcalf & Eddy, 2014).

Este adsorvente pode ser obtido a partir de materiais orgânicos como a madeira, biomassas lignocelulósicas, carvão, cascas de coco, amêndoa, alguns resíduos industriais (Bonilla-petriciolet & Aguascalientes, 2019; Çeçen & Aktas, 2011; Metcalf & Eddy, 2014), entre outros, que são sujeitos a um processo de pirólise, seguido da sua ativação por exposição a gases como o vapor de água ou dióxido de carbono a altas temperaturas (Metcalf & Eddy, 2014). A natureza e a preparação do material usado para a obtenção do carvão ativado têm influência nas propriedades morfológicas, na dimensão e distribuição dos poros, tal como nas características de regeneração resultantes (Bonilla-petriciolet & Aguascalientes, 2019; Çeçen & Aktas, 2011; Mailler *et al.*, 2016; Metcalf & Eddy, 2014).

A estrutura resultante deste processo é porosa com uma área superficial significativa (500-1500 m²/g) e com um volume poroso entre 0,7 e 1,8 cm³/g (Çeçen & Aktas, 2011). A dimensão dos poros é definida na tabela seguinte (Metcalf & Eddy, 2014).

Tabela 2.1 Dimensão de poros presentes no carvão ativado (Metcalf & Eddy, 2014)

Macroporos	> 500 nm
Mesoporos	> 20 nm e < 500 nm
Microporos	< 20 nm

O carvão ativado é classificado em carvão ativado granular (CAG) e carvão ativado em pó (CAP), tendo, respetivamente, um diâmetro mínimo de 0,1 mm e um diâmetro máximo de 0,074 mm. Por norma, o CAG é usado como meio filtrante enquanto o CAP é adicionado diretamente ao processo de lamas ativadas (Metcalf & Eddy, 2014), podendo atuar também como coagulante (Altmann, Sperlich, & Jekel, 2015; Çeçen & Aktas, 2011).

As dosagens de carvão ativado estão, regra geral, dentro do intervalo 20 a 200 mg/L. O tempo de retenção de sólidos é essencial para a eficiência de remoção de matéria orgânica (Metcalf & Eddy, 2014).

Teleman *et al.* (2004) refere que o equilíbrio isotérmico de adsorção tem sido investigado, comprovando que o CAP pode ser aplicado com o fim de promover uma maior eficiência de remoção de CQO. No estudo levado a cabo pelos mesmos autores, constatou-se uma capacidade de adsorção de 9,3 mg CQO/g CAP com uma eficiência de remoção de 98 %.

Este adsorvente consegue remover uma vasta lista de contaminantes, incluindo metais pesados, solventes, pesticidas e herbicidas, hidrocarbonetos, produtos farmacêuticos, entre outros (Bonilla-petriciolet & Aguascalientes, 2019; Mailler *et al.*, 2016; Metcalf & Eddy, 2014). De referir que, na década de 80, o doseamento de CAP no reator de lamas ativadas foi proposto como uma forma de remoção de fenóis (Streicher, Ruhl, Gnirß, & Jekel, 2016). De acordo com Teodosiu *et al.* (2018), a adsorção por carvão ativado é uma das melhores tecnologias usadas para a remoção de poluentes emergentes da água superficial.

A combinação de processos microbiológicos e de adsorção com CAP tem algumas vantagens para as bactérias, como promover a eliminação de substâncias tóxicas, a formação de superfícies adicionais para a fixação e ainda a proteção contra as forças de cisalhamento. Esta técnica não só remove adsorbatos orgânicos halogenados como melhora a sedimentação de lamas (Streicher *et al.*, 2016).

No sentido de avaliar o local mais vantajoso para a aplicação de CAP objetivando a remoção de micropoluentes, Streicher *et al.* (2016) procederam a ensaios, em efluentes recolhidos em diferentes pontos da linha de tratamento, doseando 20, 50 e 100 mg/L de CAP. A recolha de efluente efetuou-se em cinco momentos: (1) clarificado do decantador primário; (2) à entrada do reator anaeróbio; (3) após o reator anóxico; (4) após o reator aeróbio; e (5) clarificado do decantador secundário.

Os autores constataram que um tempo de contacto de algumas horas no reator biológico melhora a eficiência do CAP quando comparado com menores tempos de contacto em reatores adicionais. O autor refere que adição de CAP no reator anóxico poderá ser uma boa opção para a remoção de poluentes emergentes numa ETAR já existente. Contudo, são necessários mais estudos relativamente aos impactos do CAP nas recirculações do processo de lamas ativadas.

Num outro estudo (Altmann *et al.*, 2015) realizado à escala piloto foi aplicado CAP (10 a 50 mg/L) a montante de uma filtração, com o objetivo de remover, simultaneamente, micropoluentes orgânicos e fósforo do efluente secundário, seguindo-se o doseamento de 50 mg/L de cloreto férrico. Os autores constataram que o incremento de sólidos proporcionado pelo doseamento de CAP não influencia a velocidade de filtração, ficando este retido nos filtros. A concentração de micropoluentes orgânicos diminui com o aumento da velocidade de filtração, sendo que quanto maior a dose aplicada de CAP, maior a remoção de compostos. As concentrações de fósforo e de SST estabilizaram para valores inferiores a 0,1 mg/L e 1 mg/L, respetivamente.

Importa referir que existe a possibilidade de regenerar e reativar o carvão depois da sua capacidade de adsorção ser alcançada. No entanto, há perdas na capacidade de adsorção durante o processo de regeneração e ativação, sendo esta alternativa pouco usada quando aplicada em tratamento de água, pela possibilidade de contaminação causada pela libertação de constituintes que não foram removidos pelo processo de regeneração (Metcalf & Eddy, 2014).

2.2. Decantação primária assistida

2.2.1. Principais características

A decantação primária assistida (DPA) consiste na adição de reagentes à água residual, promovendo processos de coagulação, floculação e sedimentação da matéria em suspensão e dissolvida, com o objetivo de melhorar a eficiência da decantação primária convencional (DPC) (Chagnon & Harleman, 1992; De Feo *et al.*, 2012; Muzenda, 2012).

O objetivo desta técnica é acelerar o processo natural de floculação através da introdução de coagulantes e, conseqüentemente, melhorando a sedimentação e as eficiências de remoção de sólidos, de matéria orgânica e de nutrientes (Chagnon & Harleman, 1992; Muzenda, 2012). Os químicos utilizados em DPA, por norma, são os mesmos que os aplicados em tratamento de água de abastecimento (íões metálicos), não deixando praticamente resíduos dos mesmos no sobrenadante (Chagnon & Harleman, 1992).

Segundo a lei de Stokes, a velocidade de sedimentação é proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula, i.e., quanto maior a dimensão dos flocos mais rápida a sua precipitação. De salientar que os flocos, ao sedimentarem arrastam consigo partículas mais pequenas (Muzenda, 2012). Quando comparada com a DPC, a DPA acelera a operação de sedimentação para cerca do dobro. Por esta razão a infraestrutura destinada à decantação poderá ter um volume útil significativamente menor, o que reduz bastante os custos destinados à construção do decantador (Chagnon & Harleman, 1992).

A tabela 2.2 apresenta uma comparação de eficiências de remoção entre a DPA e a DPC, de acordo com vários autores.

Tabela 2.2 Comparação das eficiências de remoção entre a DPC e a DPA (valores teóricos)

Tipo de decantação	Eficiências de remoção (%)				Referência
	CBO ₅	CQO	SST	P _t	
DPC	25 – 40	–	50 – 70	–	(Metcalf & Eddy, 2014)
	25 – 40	–	50 – 70	5 – 10	(De Feo et al., 2012)
	30	–	55	10	(Poon & Chu, 1999)
	30	–	50	–	(Ødegaard, 1998)
	35	–	55	–	(Chagnon & Harleman, 1992)
DPA	50 – 80	–	80 – 90	–	(Metcalf & Eddy, 2014)
	40 – 80	30 – 70	60 – 90	65 – 95	(Teleman et al., 2004)
	55 – 80	–	70 – 90	65 – 95	(Poon & Chu, 1999)
	57	–	85	–	(Chagnon & Harleman, 1992)

A adição de adjuvantes permite o aumento de remoção de fósforo, de sólidos suspensos, de CBO e de metais pesados. Este acréscimo permite à ETAR operar com variações significativas de carga orgânica, de carga hidráulica e, conseqüentemente, de caudal afluente, mantendo a eficiência do tratamento através do ajustamento da dose de reagente a aplicar (Chagnon & Harleman, 1992; De Feo *et al.*, 2012; Ødegaard, 1998). Chagnon & Harleman (1992) mencionam que o incremento de carga hidráulica em DPA pode chegar ao dobro relativamente à DPC.

A DPA é utilizada em inúmeras ETAR, em grande parte com o objetivo de remover fósforo, complementando a remoção deste nutriente no tratamento biológico (Chagnon & Harleman, 1992). Muzenda (2012) estudou a DPA recorrendo ao cloreto férrico, constatando ser bastante eficiente na remoção de fosfatos (cerca de 50 %) com uma dosagem de 50 mg/L. Relativamente à remoção de CQO, constatou que há uma remoção em média de 30 %. O autor conclui que a DPA mostrou ser uma mais valia no sentido de promover a sedimentação das lamas e as suas propriedades de desidratação, o que diminui o custo de tratamento.

2.2.2. Implementação em ETAR

A implementação da DPA em ETAR é relativamente simples, quer em ETAR já existentes quer em novos sistemas (Chagnon & Harleman, 1992; Muzenda, 2012), oferecendo uma alternativa de baixo custo e de elevada eficiência (Chagnon & Harleman, 1992).

Em ETAR existentes, por norma, é introduzida a DPA quando um sistema se encontra sobrecarregado ou subdimensionado. Devido ao incremento nas eficiências de remoção, a sua aplicação permite aumentar a capacidade da ETAR, sem alterar significativamente a estrutura preexistente e a linha de tratamento. Neste sentido, uma ETAR que já incluía DPC, e onde se pretenda implementar a DPA, só será necessária a adição de reagentes, como demonstra a figura 2.6, sendo apenas obrigatória a instalação dos silos de armazenamento e do equipamento necessário à injeção dos adjuvantes (Chagnon & Harleman, 1992; De Feo *et al.*, 2012).

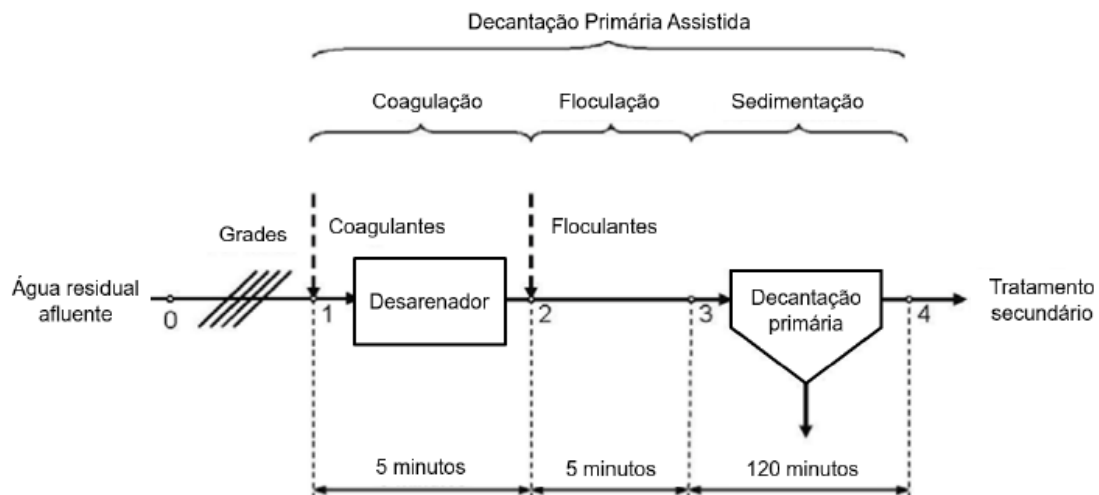


Figura 2.6 Modo operativo da DPA em ETAR (De Feo et al., 2012)

Na construção de novas ETAR, os acréscimos nas eficiências de remoção associados à DPA levam a uma redução significativa da dimensão dos órgãos subsequentes à mesma, reduzindo consideravelmente os custos associados à construção da instalação (Chagnon & Harleman, 1992). Muzenda (2012) refere que a aplicação desta técnica pode mesmo reduzir a área de implantação para quase metade, continuando a atender à capacidade pretendida e a cumprir os objetivos de qualidade estipulados na legislação.

Os custos de operação e manutenção também são mais reduzidos comparativamente com uma ETAR a funcionar com a DPC, apesar do custo acrescido dos reagentes. Este facto deve-se principalmente ao decréscimo nas necessidades de arejamento, já que há uma maior remoção em DPA dos parâmetros que se pretendem remover através do tratamento biológico (Chagnon & Harleman, 1992; De Feo *et al.*, 2012).

A aplicação da DPA poderá ser muito útil em localidades com elevadas variações sazonais, sendo um exemplo as zonas costeiras. No entanto, apesar desta técnica ser utilizada há mais de 100 anos, é, considerando as eficiências já referidas, pouco implementada (Chagnon & Harleman, 1992).

2.2.3. Influência nos processos subsequentes

a) Tratamento biológico

A aplicação da DPA e o conseqüente aumento de eficiência conferem duas grandes vantagens ao tratamento biológico: a redução da carga orgânica afluyente ao reator biológico e, por outro lado, as partículas que afluem possuem uma dimensão mais reduzida (Neupane, Riffat, Murthy, Peric, & Wilson, 2008)

A redução de carga afluyente ao tratamento biológico leva a um decréscimo das necessidades de oxigénio dos microrganismos aeróbios (Metcalf & Eddy, 2014), permitindo uma diminuição nos custos energéticos associados aos compressores em cerca de 24 %. De referir que, quanto menor a carga afluyente ao reator biológico, menor a produção de lamas biológicas, sendo que uma elevada remoção de matéria orgânica no tratamento primário pode conduzir a um eventual défice de carbono, indispensável ao processo de desnitrificação (De Feo *et al.*, 2012).

Como já referido, é frequente a utilização da DPA para remover fósforo (Chagnon & Harleman, 1992), porém, a presença de fósforo influencia as comunidades microbiológicas no reator biológico, sendo crucial a sua presença para a degradação da matéria orgânica (Metcalf & Eddy, 2014).

A implementação desta operação poderá introduzir variações significativas no pH, em consequência do doseamento do coagulante, o que poderá limitar a atividade dos microrganismos, diminuindo as eficiências de remoção (De Feo *et al.*, 2012). A maioria das bactérias não tolera valores de pH superiores a 9,5 ou inferiores a 4, sendo o pH ótimo de crescimento entre 6,5 e 7,5 (Metcalf & Eddy, 2014).

Teleman *et al.* (2004) e Poon & Chu (1999) referem que a DPA, pelas elevadas eficiências de remoção, pode constituir uma alternativa de tratamento dispensando o processo biológico.

b) Produção de lamas

O aumento de eficiência de remoção que advém da adição de adjuvantes ao tratamento primário provoca um incremento significativo na produção de lamas primárias, o que constitui um inconveniente da DPA (Chagnon & Harleman, 1992; De Feo *et al.*, 2012), podendo aumentar cerca de 43 % (De Feo *et al.* 2012). Em contrapartida, estes autores verificaram um decréscimo da razão F/M o que diminui a produção de lamas biológicas aproximadamente em 30 %. De igual forma, Poon & Chu (1999) constataram um aumento de produção de lamas primárias em DPA.

As lamas geradas na DPA têm um elevado valor energético que pode ser recuperado através da digestão anaeróbia ou outros processos térmicos de conversão (Metcalf & Eddy, 2014). Alguns autores referem que o aumento de eficiência no tratamento primário pode reduzir a totalidade de lamas produzidas numa ETAR (Metcalf & Eddy, 2014; Neupane *et al.*, 2008; Poon & Chu, 1999).

c) Digestão anaeróbia

A excessiva produção de lamas primárias produzidas pela introdução de adjuvantes leva ao aumento da produção de biogás na digestão anaeróbia. Este fenómeno é explicado pela fixação de sulfitos que é potenciada pela presença de sais metálicos. A maior vantagem da implementação da DPA em ETAR está, pois, associada a instalações que contemplem não só um decantador primário, como um digestor anaeróbio com aproveitamento de biogás (De Feo *et al.*, 2012).

A constituição das lamas geradas pela DPA está associada a um baixo teor de matéria orgânica e a um elevado teor de coagulantes inorgânicos. No entanto, é possível a utilização de adjuvantes orgânicos ao invés de sais metálicos, aumentando a matéria orgânica constituinte e, conseqüentemente, potenciando a produção de biogás (De Feo *et al.*, 2012). Muzenda (2012) refere que a DPA ajuda a direcionar parte da CQO do efluente para os digestores anaeróbios.

Há a possibilidade de tratamento de lamas mistas, recorrendo a digestores, ou tratamento separativo de lamas, encaminhando as lamas primárias para o digestor anaeróbio e as lamas biológicas para composto destinado a fins agrícolas (De Feo *et al.*, 2012). Os autores avaliaram as diferenças destas duas vertentes comparando, em simultâneo, com a digestão de lamas provenientes da DPC. Constataram que na primeira situação (tratamento de lamas mistas) há um incremento de aproximadamente 11 % na produção de biogás, ao contrário do tratamento separativo de lamas, onde há uma redução de cerca de 17 %. De Feo *et al.* (2012) associaram o decréscimo da segunda situação à diminuição do fluxo de lamas que afluem ao digestor, já que foi verificado um aumento da produção de biogás por m³ de lama afluente, sugerindo que a digestão de lamas primárias é mais vantajosa para a produção de biogás relativamente à digestão de lamas mistas.

2.3. Lamas de ETA

O termo LETA (lamas geradas em ETA) define todos os resíduos produzidos durante os processos de tratamento numa ETA (Ahmad *et al.*, 2016). Uma ETA produz quantidades consideráveis de lama como resultado de processos de tratamento como a coagulação, floculação e filtração (Adekunle, Badejo, Olusola, & Adeyemo, 2017).

Como qualquer resíduo, as LETA encontram-se no código LER no subcapítulo 19 09, designado por “Resíduos do tratamento de água para consumo humano ou de água para consumo industrial” e, por norma, são classificadas como resíduos industriais não perigosos.

2.3.1. Quantificação e qualificação da produção

A quantidade de lama gerada depende da quantidade de água produzida e da qualidade a atingir. Em 2017, a quantidade de água fornecida em alta em Portugal foi de 1 328 203 m³/dia, sendo a percentagem de água segura de 99 %, à semelhança dos últimos anos (ERSAR, 2018). Uma ETA geralmente inclui processos de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. As propriedades da lama resultante desses processos dependem não só da qualidade da água bruta, mas do tipo de tratamento aplicado e dos químicos utilizados para obter a qualidade pretendida. A maioria das ETA recorre a sais de alumínio e sais férricos como coagulantes (Ahmad *et al.*, 2016; Babatunde & Zhao, 2007).

A origem da água é um fator igualmente importante na quantificação e qualificação de lamas. Caso se trate de água subterrânea, por norma, a sua qualidade praticamente não varia, resultando em alterações muito pouco significativas na qualidade e quantidade de lamas geradas. Já no caso de uma água superficial, verifica-se precisamente o contrário: há uma grande variação da qualidade da água bruta o que provoca variações consideráveis na quantidade e qualidade de lamas produzidas (Ahmad *et al.*, 2016). Em Portugal, no ano 2017, cerca de 73 % das águas captadas foram de origem superficial (ERSAR, 2018).

Regra geral, a lama gerada é uma estrutura amorfa particulada ou gelatinosa constituída por microrganismos, matéria orgânica e suspensa, coagulantes e algumas substâncias químicas (Babatunde & Zhao, 2007).

Muzenda (2012) menciona que a disponibilidade de fósforo representa um fator preponderante ao desenvolvimento de eutrofização em águas superficiais. Babatunde & Zhao (2007) apontam que as causas deste fenómeno estão associadas a descargas de águas residuais com a presença deste nutriente. Consequentemente, as necessidades de tratamento de água para consumo aumentam, tal como a quantidade de reagentes a aplicar, o que leva à produção acrescida de lamas, acarretando maiores custos.

Estima-se que, mundialmente, são produzidas cerca de 10 000 toneladas por dia de LETA (Babatunde & Zhao, 2007). Contudo, não existem dados relativos à evolução de produção destas em Portugal. Ainda assim, é expectável que, com o aumento de exigências de qualidade impostas e face ao acréscimo de reagentes aplicados, a quantidade de lamas tenha aumentado, tendo em consideração que só a partir do ano 2005 é que o indicador de água segura ultrapassou os 90 % (ERSAR, 2018).

O Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro, estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas. Apesar das lamas referidas terem características diferentes das LETA, considera-se que os valores-limite expressos no DL e dispostos na tabela 2.3 podem constituir uma referência para eventuais leis futuras relativas ao aproveitamento deste tipo de lamas.

Tabela 2.3 Valores limite dispostos no DL n.º 276/2009

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor limite (mg/kg)</i>
Zn total	2 500
Cu total	1 000
Ni total	300
Pb total	750
Cr total	1 000
Cd total	20
Hg total	16

2.3.2. Deposição e potenciais utilizações

O risco associado às concentrações de alumínio e de ferro que estão presentes nas LETA bem como a incoerência da legislação ou falta dela, leva a que a maioria destas lamas seja depositada em aterros sanitários. Exemplos disso são países como a Irlanda (Dassanayake, Jayasinghe, Surapaneni, & Hetherington, 2015); Itália, onde o custo desta deposição é de 70€/tonelada (Verlicchi & Masotti, 2000) e a Austrália que além de depositar em aterros, com um custo de 110€/tonelada, por vezes encaminha as LETA para a rede de saneamento (Dassanayake *et al.*, 2015). Na Índia e noutros países em desenvolvimento, as LETA são depositadas em águas superficiais, sem sofrer qualquer tratamento (Ahmad *et al.*, 2016).

Face aos elevados custos associados à deposição das LETA em aterros sanitários, as entidades gestoras de serviços de abastecimento de água tentam cada vez mais procurar soluções alternativas para este resíduo (Dassanayake *et al.*, 2015). Resumem-se alguns exemplos de aplicações das lamas.

- Agricultura: como composto em todos os tipos de solos, desde que em conformidade com a legislação;
- Cerâmica: como matéria prima no fabrico de produtos cerâmicos como telhas, tijolos, vasos, porcelanas entre outros, substituindo em parte a argila utilizada;
- Indústria cimenteira: como matéria prima no fabrico de cimentos e argamassas;
- Lagoas de macrófitas: como substrato;
- DPA em ETAR: como coagulante e/ou adsorvente;
- Recuperação de reagentes.

A tabela 2.4 refere algumas vantagens e desvantagens da aplicação de LETA relativamente às atividades descritas.

Tabela 2.4 Aplicações de LETA: vantagens e desvantagens

Agricultura	Vantagens	<p>Podem melhorar as características do solo no que se refere à agregação, porosidade, estrutura, condutividade hidráulica e capacidade de retenção de água.</p> <p>As lamas de amaciamento têm boa capacidade de remediar solos ácidos.</p>	(Ahmad <i>et al.</i> , 2016; Dassanayake <i>et al.</i> , 2015; Verlicchi & Masotti, 2000)
	Desvantagens	<p>As lamas provenientes de processos de coagulação não têm capacidade de remediar os solos ácidos.</p> <p>Os hidróxidos de alumínio e de ferro presentes nas lamas provocam a fixação de fósforo no solo, ficando menos disponível para as plantas (limitante para o seu crescimento).</p> <p>Potencial acumulação de metais e consequente lixiviação dos meios recetores.</p>	
Cerâmica	Vantagens	<p>A incorporação de 5 a 20% de lamas melhoram a qualidade do produto final e não mostram efeitos negativos.</p> <p>As lamas férricas possibilitam o decréscimo dos gastos energéticos e aumentam a coloração do produto.</p> <p>A presença de matéria orgânica nas lamas também pode reduzir os gastos energéticos da cozedura do produto.</p>	(Ahmad <i>et al.</i> , 2016; Babatunde & Zhao, 2007)
	Desvantagens	<p>A incorporação de doses de lama superiores requer maior temperatura de cozedura.</p> <p>Quanto maior a percentagem de lama adicionada, menor a resistência ao congelamento e menores as forças mecânicas e de tração.</p> <p>Pode haver um decréscimo significativo da dimensão do produto final.</p>	
Indústria cimenteira	Vantagens	<p>As propriedades das LETA são muito semelhantes aos materiais utilizados na produção de cimento.</p> <p>Os metais pesados são incorporados no clínquer não se constatando lixiviados ao longo de 28 dias de cura.</p> <p>Possuem um bom poder calorífico.</p>	(Ahmad <i>et al.</i> , 2016; Babatunde & Zhao, 2007)
	Desvantagens	<p>A presença de concentrações elevadas de fósforo e sulfatos podem interferir na qualidade do produto final.</p> <p>Aumento do tempo de secagem.</p> <p>As forças de compressão diminuem com o aumento de incorporação de lamas.</p> <p>Possível corrosão das estruturas de aço devido à presença de cloro.</p>	

Tabela 2.4 Aplicações de LETA: vantagens e desvantagens (continuação)

Lagoas de macrófitas	Vantagens	As LETA constituem um excelente adsorvente (remoção de poluentes em concentrações vestigiais). Promove a remoção de fósforo.	(Babatunde & Zhao, 2007)
	Desvantagens	É necessário submeter a lagoa a arejamento para que haja remoção de azoto. São necessários mais estudos.	
DPA em ETAR	Vantagens	Aumento das eficiências de remoção (turvação, fósforo, SST e CQO). As LETA têm a capacidade de adsorver metais pesados. Aumento das eficiências da decantação secundária (transporte de partículas com um maior tempo de sedimentação para o reator biológico). Aumento de produção de biogás na digestão anaeróbia. Aumento de eficiência na desidratação de lamas.	(Ahmad <i>et al.</i> , 2016; Babatunde & Zhao, 2007; Guan, Chen, & Shang, 2005)
	Desvantagens	Existe a possibilidade de libertação de substâncias para a água.	
Recuperação e reutilização de reagentes	Vantagens	Redução da quantidade de lama. Redução dos metais presentes nas LETA (a lama restante poderá constituir uma boa solução para a agricultura já que o principal inconveniente desta aplicação está associado aos metais pesados).	(Ahmad <i>et al.</i> , 2016; Babatunde & Zhao, 2007; Kyncl, 2008).
	Desvantagens	Os custos associados à recuperação são elevados (a aplicação de novos reagentes constitui uma alternativa mais económica). Os processos de recuperação são complexos. A pureza alcançada é limitada e existe a possibilidade de contaminação do reagente recuperado.	

Como já referido, a qualidade das LETA depende fortemente da qualidade da água a tratar, nomeadamente no que se refere à água superficial cuja composição pode apresentar grandes discrepâncias, resultando em lamas com características algo diferentes. Este aspeto pode ser relevante na dependência da utilização consecutiva deste resíduo em setores industriais, dado o possível comprometimento da qualidade do produto final. Assim, é importante a realização de análises às LETA com uma certa periodicidade, o que acarreta mais custos.

Existem inúmeros estudos relativos à utilização de LETA na operação de DPA em ETAR, com especial foco em LETA férrica e de alumínio. Ahmad *et al.* (2016) e Babatunde & Zhao (2007) mencionam um aumento de eficiência de remoção de CQO e SST de cerca de 15% e 20%, respectivamente, aquando a adição de LETA de alumínio (18 a 20 mg Al/L). Num outro estudo referido por Ahmad *et al.* (2016), onde se acertou o pH para 9 e além de 15 g/L de LETA se adicionava 4,2 mg Al/L de policloreto de alumínio (PACl), constatou-se uma remoção de turvação (89 %), de CQO (74 %), de fósforo (79 %), de CBO (78 %), de SST (84 %) e de coliformes fecais (99,7 %).

De salientar que o pH ótimo para remoção de fósforo está entre 4 e 6, sendo que pH inferiores a 4 e superiores a 8 provocam impactos negativos derivados da dissolução de alumínio e de carbono orgânico (Ahmad *et al.*, 2016).

Não foram encontrados estudos relativos à utilização de LETA com componente de carvão ativado como adjuvante na operação de DPA em ETAR.

3. Plano experimental

Com o objetivo de avaliar o desempenho de LETA como coagulante na operação de DPA em ETAR, estudou-se a eficiência de remoção de matéria orgânica (expressa pela CQO), de sólidos e de fósforo numa água residual, recorrendo a ensaios *jar-test*. Estes foram concebidos de forma a identificar qual o intervalo de doses a testar deste potencial coagulante, bem como avaliar quais as melhores condições para o desempenho do mesmo, não comprometendo as etapas subsequentes do tratamento.

Foram realizados testes com lamas trituradas e não trituradas, e com a água residual acidificada e sem ser acidificada, com o objetivo de estabelecer o critério ou conjunto de critérios mais vantajosos. De forma a obter uma análise comparativa e aferir a fidedignidade dos resultados, foi efetuado um ensaio em branco (água residual sem adição de qualquer adjuvante à coagulação) para cada ensaio *jar-test*.

Numa fase final, foi realizado um ensaio em contínuo, numa estação piloto, com vista a simular a DPA numa ETAR com a LETA como coagulante.

O plano experimental referido está sintetizado, por fases, na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Plano experimental sintetizado

<i>Fase</i>	<i>Objetivo</i>	<i>Procedimento</i>
<i>Fase I</i>	Caracterização de LETA	Determinação dos parâmetros pH, CQO, carbono, granulometria, humidade e sedimentabilidade das soluções preparadas
	Caracterização da água residual bruta	Determinação dos parâmetros pH, CQO, sólidos e fósforo total para a água residual bruta
<i>Fase II</i>	Identificação do intervalo de doses a testar	Preparação da solução-mãe <i>Jar-test</i>
		Determinação dos parâmetros pH, CQO, sólidos e fósforo total para o sobrenadante Identificação do intervalo de dosagem
<i>Fase III</i>	<i>III.a</i> Ensaios com LETA triturada e não triturada	Trituração de LETA Preparação da solução-mãe <i>Jar-test</i> Determinação dos parâmetros pH, CQO, sólidos e fósforo total para o sobrenadante
	<i>III.b</i> Ensaios com água residual acidificada	Acidificação da água residual bruta Preparação da solução-mãe <i>Jar-test</i> Determinação dos parâmetros pH, CQO, sólidos e fósforo total para o sobrenadante Análise comparativa
	<i>III.c</i> Ensaios com água residual acidificada e LETA triturada	Acidificação da água residual bruta Trituração de LETA e preparação da solução-mãe <i>Jar-test</i> Determinação dos parâmetros pH, CQO, sólidos e fósforo total para o sobrenadante
	<i>III.d</i> Ensaios com LETA acidificada	Trituração de LETA e preparação da solução-mãe Acidificação da solução-mãe <i>Jar-test</i> Determinação dos parâmetros pH, CQO, sólidos e fósforo total para o sobrenadante
	<i>III.e</i> Análise comparativa de resultados	Análise comparativa referente aos ensaios executados nesta fase
<i>Fase IV</i>	Ensaio em estação piloto	Identificação da dose e das condições a testar Preparação da solução-mãe Montagem do sistema Ensaio em contínuo Caracterização periódica do efluente resultante (determinação dos parâmetros pH, CQO, sólidos e fósforo total)

4. Caso de Estudo

4.1. ETA Penha Garcia

A ETA Penha Garcia tem uma capacidade nominal de 250 m³/h e serve parte do concelho de Idanha-a-Nova, sendo a outra parte abastecida pela ETA de Sta. Águeda, em Castelo Branco. A água captada advém da albufeira da barragem de Penha Garcia.

O tratamento é constituído por uma linha da fase líquida, que se divide a montante da filtração, e cujos processos unitários são os seguintes:

- pré-oxidação, com recurso ao cloro e dióxido de cloro;
- doseamento de carvão ativado;
- remineralização e correção da agressividade, recorrendo ao doseamento de leite de cal e à injeção de dióxido de carbono;
- coagulação, utilizando WAC AB (coagulante pré-polimerizado de alumínio);
- decantação;
- filtração, onde parte do caudal é direcionado para filtros de areia fechados enquanto o restante é encaminhado para filtros do tipo *Aquazur* (filtros abertos);
- desinfecção, a montante do reservatório, recorrendo ao cloro.

No que se refere ao tratamento da fase sólida, a ETA de Penha Garcia é composta igualmente por uma linha de tratamento que integra os seguintes processos:

- espessamento gravítico das lamas provenientes da decantação e da lavagem dos filtros;
- desidratação das lamas espessadas recorrendo a uma centrífuga.

A figura 4.1 esquematiza o tratamento relativo à ETA de Penha Garcia e foi elaborado com base na informação disponibilizada pela EPAL.

A água residual que aflui à ETAR é maioritariamente de origem doméstica e o efluente tratado é direcionado para a bacia do Tejo. O Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de agosto de 1998, estabelece os valores limites de emissão dos parâmetros de CQO em 150 mg/L, de SST em 60 mg/L, de N_t em 15 mg/L e de P_t em 10 mg/L.

A figura 4.3 representa o esquema de tratamento relativo à ETAR de Fernão Ferro, elaborado com base na informação disponibilizada pela empresa SIMARSUL.

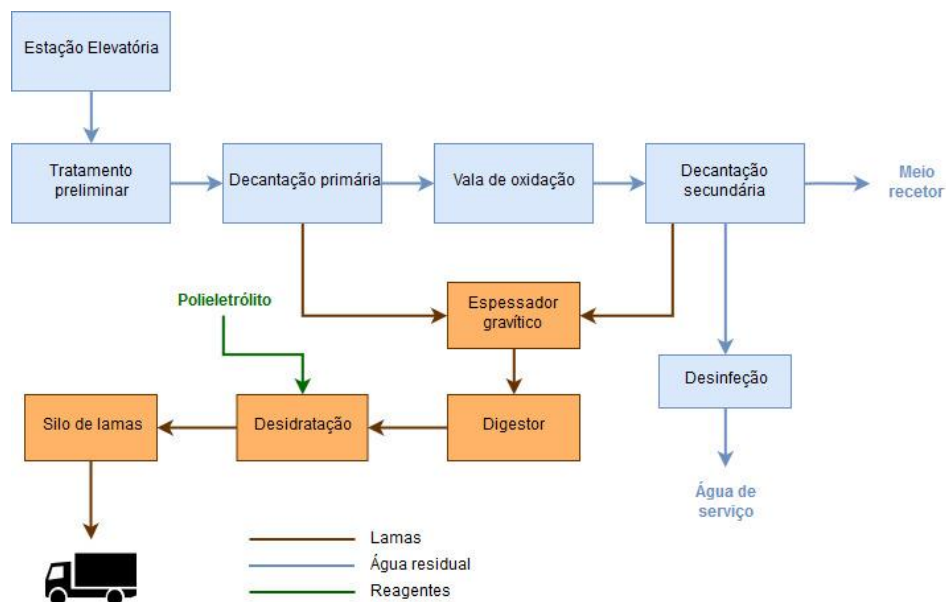


Figura 4.3 Diagrama esquemático da linha de tratamento da ETAR de Fernão Ferro

4.3. ETAR de Santa Cita

A ETAR de Santa Cita serve o município de Tomar e foi dimensionada para tratar um caudal médio de cerca de 2 986 m³/dia de efluentes domésticos e industriais (Águas de Portugal, n.d.)



Figura 4.4 ETAR de Santa Cita (Águas de Portugal, n.d.)

À semelhança da ETAR de Fernão Ferro, a ETAR de Santa Cita está abrangida pela mesma legislação que a ETAR de Fernão Ferro, sendo os valores limite de emissão os mesmos.

O esquema de tratamento referente à ETAR de Santa Cita está apresentado na figura 4.5.

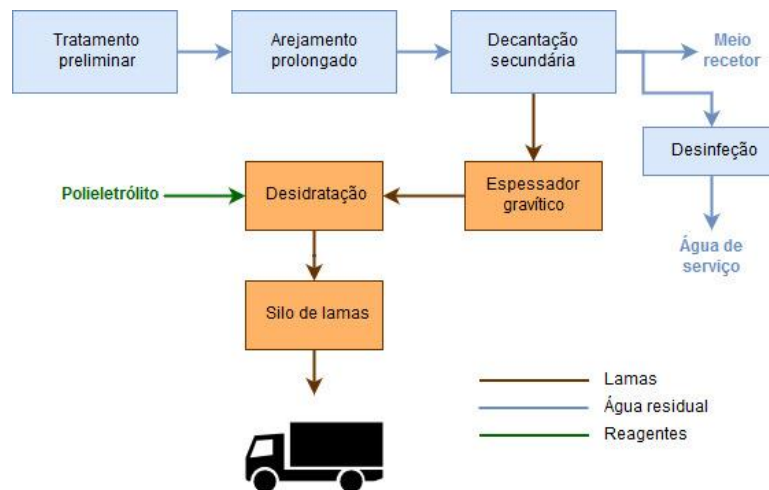


Figura 4.5 Diagrama esquemático da linha de tratamento da ETAR de Santa Cita

5. Materiais e Métodos

5.1. Determinação dos parâmetros

Com o objetivo de avaliar o desempenho de LETA na remoção de matéria orgânica, de sólidos e de fósforo, determinaram-se os seguintes parâmetros físico-químicos, tanto da água residual bruta como nos sobrenadantes resultantes dos ensaios *jar-test*:

- Carência Química de Oxigênio (CQO), por ser um teste mais simples e rápido (cerca de 3 horas) quando comparado com método de Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO), com uma duração mínima de 5 dias. De referir que o teste da CQO não permite distinguir a oxidação de matéria orgânica e inorgânica, constituindo uma limitação.
- Sólidos Totais (ST) e Sólidos Suspensos Totais (SST), permitindo quantificar a quantidade de matéria sólida presente na água, e complementarmente, Sólidos Voláteis (SV) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), possibilitando a quantificação da matéria orgânica.
- pH, constituindo um fator determinante no processo de coagulação e na subsistência dos microrganismos presentes no tratamento biológico.
- Fósforo Total, por se pretender estudar a quantidade presente deste nutriente na água residual, não sendo necessária a quantificação das suas diversas formas.

Os protocolos utilizados na determinação destes parâmetros estão disponibilizados nos anexos seguintes:

- Anexo I – Metodologia para determinação de CQO
- Anexo II – Metodologia para determinação de pH
- Anexo III – Metodologia para determinação de sólidos
- Anexo IV – Metodologia para determinação do Fósforo Total

5.2. *Jar-test*

A fase experimental do presente trabalho incidiu, na sua maioria, em ensaios *jar-test* de forma a avaliar a remoção de matéria orgânica, de sólidos e de fósforo utilizando LETA como coagulante. O *jar-test* é um aparelho constituído por pás giratórias, de velocidade regulável, e permite simular os processos de coagulação, floculação e decantação.

Este tipo de ensaio é comumente utilizado para identificar a dose ideal de reagente ou reagentes a adicionar ao tratamento de água, tanto de consumo como de água residual. Desta forma, aumenta-se a eficiência do processo e obtém-se o aproveitamento máximo do reagente em questão.

O modelo utilizado foi FC6S da *Velp Scientifica*, identificado na figura 5.1.

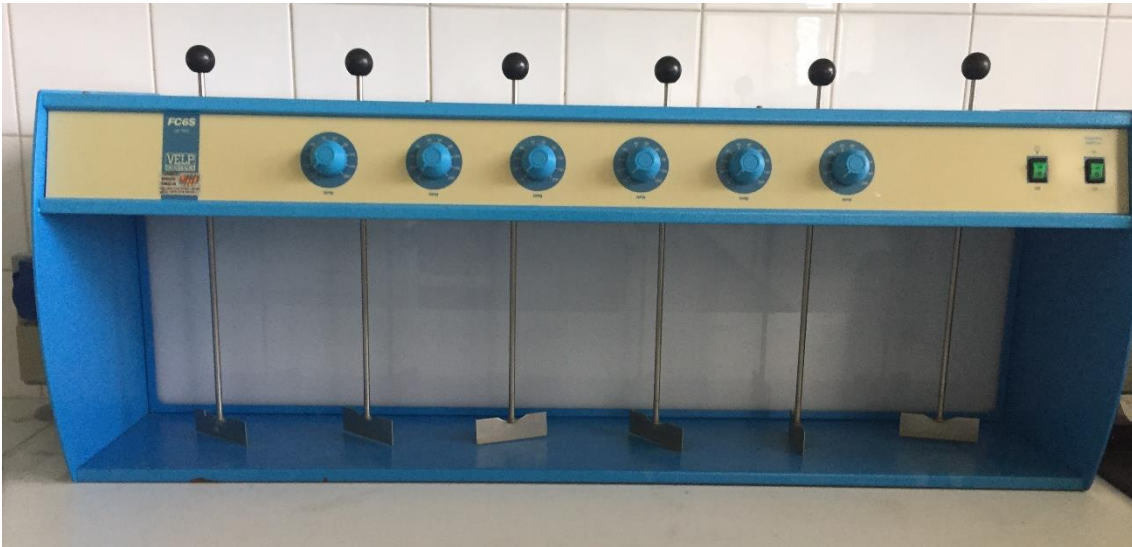


Figura 5.1 Aparelho *jar-test* utilizado nos ensaios (modelo FC6S da *Velp Scientifica*)

Para os ensaios *jar-test* realizados recorreu-se a um protocolo que consiste num período de 2 minutos em mistura rápida (120 rpm), seguido de 20 minutos em mistura lenta (45 rpm) e, por fim, um período de sedimentação de 30 minutos. Após este procedimento, foi retirada uma amostra de sobrenadante e procedeu-se à avaliação dos parâmetros estipulados.

Antes de proceder a qualquer ensaio deste tipo foi necessária a caracterização da água residual bruta que se vai testar.

5.3. Procedimento faseado

5.3.1. Fase I – Caracterização de LETA e de água residual

5.3.1.1. Caracterização de LETA

Para a caracterização da amostra de LETA foram determinados vários parâmetros físicos e químicos. Relativamente aos parâmetros físicos foram avaliadas a granulometria e a humidade. No que respeita aos parâmetros químicos, foram avaliados a CQO, o pH e a quantidade de carbono presente, admitindo-se que a quantificação de fósforo não é relevante.

Considerou-se relevante o estudo da granulometria de forma a conhecer a distribuição da dimensão dos sólidos presente na LETA, bem como para fazer uma comparação desta mesma distribuição entre a LETA triturada e a LETA não triturada. Contudo, não foi possível obter as conclusões pretendidas, devido ao facto de, quando seca (numa estufa a uma temperatura de 105°C), a LETA forma aglomerados com ligações muito fortes (figura 5.2), tornando-se inviável fazer uma correta avaliação da dimensão destes sólidos. Por esta razão, para a preparação da solução de LETA, aplicada nas fases seguintes, foi utilizada lama húmida ao invés de lama seca. Constatou-se, com recurso ao tato, que a LETA apresenta uma granulometria fina.



Figura 5.2 Fase I – Aglomerados formados na LETA após secagem da mesma em estufa a 105 °C

Face ao referido, o estudo da humidade é fundamental, tendo sido estimada em três fases diferentes e por métodos distintos: à saída da ETA, recorrendo à informação disponibilizada pela EPAL relativa ao valor da sicidade da lama; no início e no final do estudo, através da colocação de uma amostra de LETA numa estufa.

Relativamente aos parâmetros químicos, foi preparada uma solução de 1 g/L de LETA a partir da qual se determinou o pH e os sólidos (ST, SV, SST e SSV). Para estimar a CQO, foram preparadas soluções com diferentes concentrações (1–2–5–10 mg/L) e seguiu-se o protocolo disposto no Anexo I. Com os valores obtidos, avaliaram-se as diferenças nas distintas concentrações.

Considerou-se ainda fundamental estimar a quantidade de carbono presente na amostra de LETA, já que é este o principal componente em estudo. Esta análise encontra-se no Anexo V e foi efetuada pelo laboratório de análises REQUIMTE – Rede de Química e Tecnologia, localizado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

5.3.1.1.1. Preparação da solução de LETA

De forma a agilizar o processo de doseamento de lama nas fases seguintes, optou-se pela diluição de LETA, preparando-se uma solução de 1 L antes de proceder a cada ensaio. Desta forma, foi pesada uma quantidade de 200 g de lama húmida num copo (figura 5.3-A), ao qual se adicionou água destilada até formar uma solução homogénea, transferindo-a posteriormente para um balão volumétrico de 1 L, que foi perfeito com água destilada (figura 5.3-C).

A solução de lama triturada foi preparada da mesma forma, procedendo à sua trituração, com recurso a uma varinha mágica (figura 5.3-B), anteriormente à sua transferência para o balão volumétrico.

De notar que, considerando a humidade presente na LETA, a verdadeira concentração da solução se encontra na ordem dos 40 g/L. Contudo, importa salientar que o aumento desta concentração provocaria, não só dificuldade na mistura de água + LETA aquando da preparação da solução, mas também dificuldades na introdução da mesma nos copos utilizados no *jar-test*, devido ao entupimento das pipetas utilizadas.

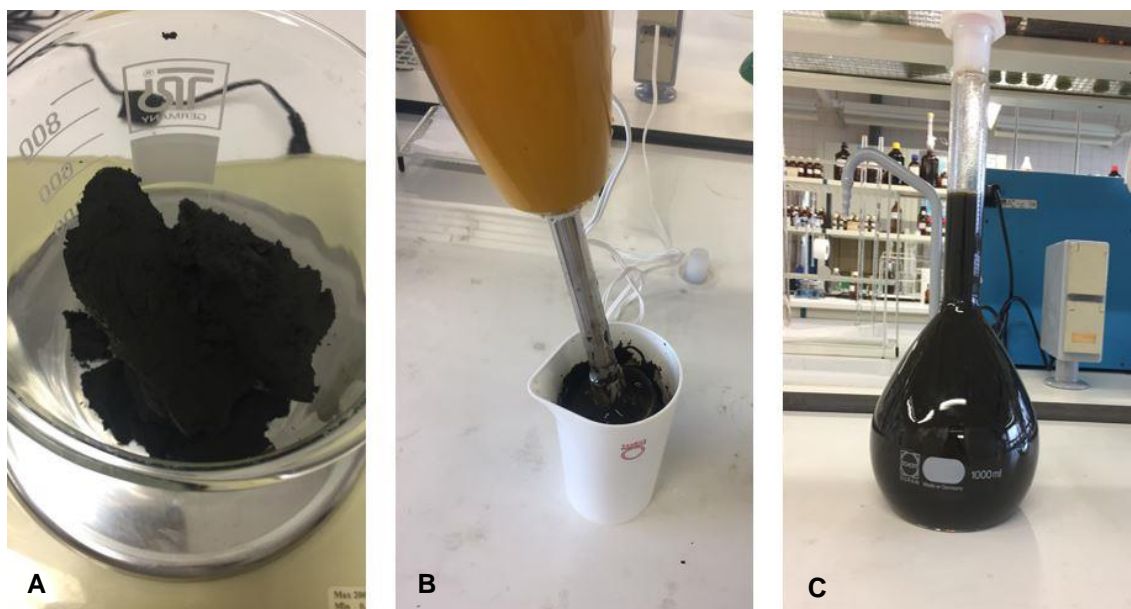


Figura 5.3 Fase I – LETA pesada antes de diluir (A) trituração de lamas (B) e solução-mãe preparada (C)

Com o intuito de comparar a sedimentabilidade das soluções de LETA preparadas (lama não triturada e lama triturada), recorreu-se a um cone *imhoff* para onde se transferiu a solução de LETA e se deixou sedimentar por 30 minutos, efetuando a leitura.

A aplicação das doses nos copos de *jar-test* foi efetuada com recurso a pipetas graduadas.

5.3.1.2. Caracterização da água residual bruta

Antes de proceder a qualquer ensaio, caracterizou-se a água residual bruta por forma a obter uma base de comparação de resultados. Neste sentido, recolheram-se amostras de água residual nas ETAR de Fernão Ferro e de Santa Cita avaliando, à semelhança dos ensaios *jar-test*, os parâmetros estipulados: CQO, sólidos (ST, SV, SST e SSV), pH e P_t .

A amostra de água residual bruta da ETAR de Fernão Ferro foi recolhida várias vezes ao longo da fase experimental na obra de entrada (figura 5.4), tendo sido armazenada numa arca frigorífica, localizada no laboratório onde teve lugar o estudo desenvolvido, a uma temperatura de 5 °C.



Figura 5.4 Fase I – Obra de entrada da ETAR de Fernão Ferro (à esquerda) e recolha de uma amostra de 25 L dessa água (à direita)

No início da fase experimental deste estudo, a água residual que se analisou, proveniente da ETAR de Fernão Ferro, incluía o contributo significativo de águas pluviais, o que reduziu a concentração da amostra e originou grandes oscilações nos resultados, inviabilizando conclusões fiáveis. Este facto levou à necessidade de testar uma água mais concentrada, sem a influência da precipitação, recorrendo à água residual da ETAR de Santa Cita, disponibilizada pela EPAL.

5.3.2.Fase II – Identificação do intervalo de doses a testar

Com o objetivo de identificar o intervalo de dosagem de LETA a testar, realizaram-se dois ensaios *jar-test*. Em cada ensaio, a água residual foi caracterizada e transferida para os seis copos de 1 L dispostos no aparelho de *jar-test*. De seguida, adicionou-se a cada copo a dose de LETA a testar, correspondente a uma determinada quantidade de carbono (tabela 5.1), a partir da solução-mãe, previamente preparada.

Tabela 5.1 Fase II – Dose de LETA a aplicar em cada copo para cada ensaio

Copo	<i>Ensaio I</i>		<i>Ensaio II</i>	
	[LETA] g/L	[C] mg/L	[LETA] g/L	[C] mg/L
1	0	0	0	0
2	0,5	23	3,0	137
3	1,0	46	3,5	159
4	1,5	68	4,0	182
5	2,0	91	4,5	205
6	2,5	114	5,0	228

5.3.3.Fase III – Ensaios *jar-test*

A finalidade da Fase III foi a identificação das condições mais favoráveis para o doseamento deste coagulante alternativo. Neste sentido, foram efetuados vários ensaios *jar-test* com diferentes variantes.

5.3.3.1.Fase III.a – Ensaios com LETA triturada e não triturada

Nesta fase, foi comparado o desempenho de LETA não triturada com LETA triturada, testando a hipótese da LETA triturada disponibilizar uma maior quantidade de reagentes, admitindo que há um aumento da superfície específica, o que proporcionaria uma maior remoção dos parâmetros em estudo. Neste sentido, e uma vez já estipulado o intervalo de dosagem, realizaram-se ensaios *jar-test* onde a variante foi, exclusivamente, o modo da preparação da solução de LETA, sendo uma solução de lama não triturada e outra de lama triturada. De seguida, foram caracterizados os sobrenadantes resultantes dos ensaios e, por fim, tratados e comparados os resultados.

5.3.3.2.Fase III.b – Ensaios com água residual bruta acidificada

No capítulo 2 foi referido por Ahmad et al. (2016), que o intervalo de pH ótimo para a remoção de fósforo (entre 4 e 6), aquando da aplicação de LETA de alumínio. Por não se ter encontrado qualquer estudo relativamente a LETA com a componente de carvão ativado e apesar da incidência do presente trabalho não ser em LETA de alumínio, assumiu-se que este intervalo não teria grande variação. Neste sentido, e de forma a não comprometer as comunidades microbiológicas – cujos valores de pH ótimo, para a sua subsistência, segundo Metcalf & Eddy (2014), se encontram entre 6,5 e 7,5 – presentes no tanque de arejamento, a água residual bruta foi acidificada a diferentes valores de pH (7,0; 6,5 e 6,0), anteriormente ao ensaio *jar-test*. Este ensaio teve como objetivo avaliar um possível incremento na eficiência de remoção dos parâmetros definidos.

Para acidificar a água foi utilizado ácido clorídrico (1 N), tendo sido utilizado o seguinte procedimento:

1. Transferiu-se de 7 a 8 L de água residual bruta para um balão volumétrico de 10 L;
2. Colocou-se o balão sobre um agitador, introduzindo um magneto, e mediu-se o pH;
3. Com o auxílio de uma pipeta, adicionou-se ácido clorídrico (1 N) até alcançar o pH pretendido.

Uma vez acidificada a água, foi preparada a solução de LETA não triturada, procedeu-se ao ensaio *jar-test* e, através dos resultados, foi efetuada uma análise comparativa.

De referir que a utilização de ácido clorídrico, ou de outro reagente, para acidificação de água residual bruta está associado a um custo, o que pode constituir uma limitação visto ser necessário acidificar um grande volume de água.

5.3.3.3.Fase III.c – Ensaios com água residual bruta acidificada e LETA triturada

Esta etapa pretende avaliar a combinação de condições da Fase III.a e III.b (ensaios com água residual acidificada e ensaios com doseamento de LETA triturada), com o fim de se proceder a uma análise comparativa dos resultados obtidos.

Neste sentido, foi identificado o melhor resultado da Fase III.b e acidificou-se a água residual bruta a esse mesmo pH, da mesma forma que na etapa anterior. Simultaneamente, foi preparada a solução de LETA triturada, procedendo-se por fim ao ensaio *jar-test* e à caracterização do sobrenadante.

5.3.3.4.Fase III.d – Ensaios com LETA acidificada

Do ponto de vista operacional, será mais simples adicionar a LETA já acidificada ao invés de acidificar enormes volumes de água residual. Neste sentido, foi também testada esta possibilidade, acidificando a lama com recurso ao ácido clorídrico (6 N), da mesma forma que nas etapas anteriores.

De seguida, foi efetuado mais um ensaio *jar-test*, tendo-se caracterizado o sobrenadante resultante.

5.3.3.5.Fase III.e – Análise comparativa de resultados da Fase III

Esta etapa surgiu com a necessidade de avaliar quais as condições mais vantajosas para se proceder à Fase IV. Desta forma, foram compilados os resultados obtidos anteriormente, por parâmetro, tendo sido elaborados gráficos e uma análise de tendências.

5.3.4.Fase IV – Ensaio em estação piloto

Nesta fase, foi instalada uma estação piloto em laboratório, com o fim de testar o melhor resultado das fases anteriores, de forma contínua, simulando o que acontece numa ETAR. Não sendo possível avaliar o desempenho da LETA como coagulante à escala real, os resultados obtidos constituem, ainda assim, uma boa aproximação à realidade.

A estação piloto foi montada como se apresenta na figura 5.5, sendo constituída por um decantador de planta quadrada, alimentado por duas bombas peristálticas em que uma é responsável pelo bombeamento de água residual (figura 5.5, à esquerda) e a outra pelo doseamento da solução de LETA previamente preparada (figura 5.5, à direita).



Figura 5.5 Fase IV – Estação piloto

Os materiais utilizados (figura 5.6) para a montagem da estação piloto foram os seguintes:

- decantador de planta quadrada (14x14x20cm)(figura 5.6-D);
- duas bombas peristálticas (figura 5.6-A);
- agitadores e magnetos (figura 5.6-G);
- um balão volumétrico de 10 L (figura 5.6-F1);
- um balão erlenmeyer de 2 L (figura 5.6-F2);
- duas provetas (100 mL e 10 mL) (figura 5.6-F3) e um cronómetro;
- tubos com diferentes diâmetros (figura 5.6-B1, B2, B3);
- ligação em T (figura 5.6-B4) e conectores de tubos (figura 5.6-B6);
- pinças de Hoffman (figura 5.6-B5);
- um peso (figura 5.6-B7);
- rolha de borracha e objeto para perfurar (figura 5.6-E);
- dreno improvisado (figura 5.6-C).

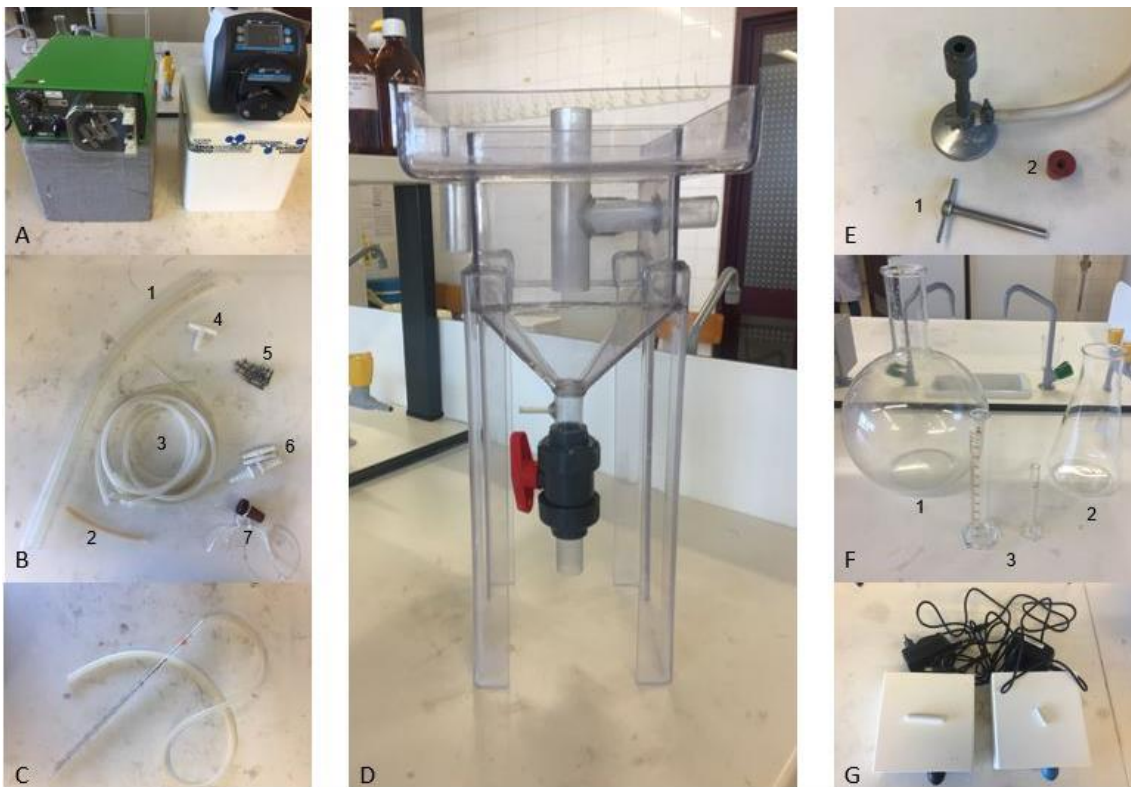


Figura 5.6 Fase IV – Materiais utilizados na montagem da estação piloto

Com o intuito de direcionar os caudais para o decantador, foi furada uma rolha de borracha com recurso a um objeto perfurante, previamente aquecido, de forma a fixar a ligação em T que faz a conexão entre o tubo que transporta a água residual e o tubo que aduz a solução de LETA. Estas ligações são visíveis na figura 5.7.



Figura 5.7 Fase IV – Ligação em T ao decantador

Uma vez montado o sistema, calibraram-se as bombas peristálticas para os caudais estipulados, por tentativa e erro e com recurso à água da torneira. De referir que o facto da velocidade destas bombas se apresentar em rpm levou à necessidade de recorrer a provetas e a um cronómetro para proceder à medição destes caudais, em mL/min.

5.3.4.1. Critérios de dimensionamento e calibração das bombas

Como referido, as condições a testar correspondem ao melhor resultado das fases anteriores, incluindo a dose a testar. A dose a testada corresponde a 2,5 g/L da solução previamente preparada de LETA triturada, em água acidificada a pH 6.

Dadas as características do decantador, não foi possível satisfazer os critérios de dimensionamento (carga hidráulica e tempo de retenção hidráulico) em simultâneo. Considerou-se mais relevante o tempo de retenção hidráulico, já que este garante a sedimentação e consequente remoção de partículas, tendo sido arbitrado um valor de 30 minutos (tempo de sedimentação no *jar-test*). O período de funcionamento definido para estação piloto foi de 6 horas. Na tabela 5.2 estão dispostos os critérios de dimensionamento utilizados e na tabela 5.3 apresentam-se os caudais bem como os volumes estimados.

Tabela 5.2 Fase IV – Critérios de dimensionamento da estação piloto

Parâmetro	Unidade	Valor
Área	m ²	0,02
Altura	m	0,2
V _{total} do decantador	L	2,9
trh	h	0,5
trh	min	30
ch	m ³ /(m ² .h)	0,3
Duração do piloto	h	6
[LETA] _{na solução}	g/L	200
[LETA] _{no decantador}	g/L	2,5

Tabela 5.3 Fase IV – Caudais e volumes estimados

<i>Parâmetro</i>	<i>Unidade</i>	<i>Valor</i>
Q _{água residual bruta}	L/h	5,7
Q _{água residual bruta}	mL/min	95,8
Q _{LETA}	L/h	0,1
Q _{LETA}	mL/min	1,2
V _{água residual bruta necessário}	L	34,5
V _{LETA necessário}	mL	35,9

5.3.4.2. Ensaio piloto e resolução de problemas

Considerando as condições ideais estudadas nas fases anteriores, foi necessário proceder à acidificação do volume de água residual bruta necessário (35 L). Dada a inexistência de recipientes de tal capacidade no laboratório e por forma a não interromper a afluência de caudal de água residual, recorreu-se a balões volumétricos de 10 L, acidificando 10 L à vez e, com recurso a um dreno improvisado constituído por um tubo e uma pipeta de ponta partida, foi garantido um vaso comunicante entre dois balões volumétricos, como mostra a figura 5.9.



Figura 5.8 Fase IV – Vaso comunicante entre os dois balões volumétricos de água acidificada

Antes de iniciar o doseamento de LETA, encheu-se por completo o decantador de água residual de forma a extrair o tempo 0. Foi estipulada a extração de sobrenadante de hora a hora a partir do momento em que se iniciou a dosagem de lama.

Ao longo do ensaio, foi constatada uma acumulação de sólidos na tubagem de alimentação do decantador (figura 5.10). Este fenómeno pode ser justificado pela equação da continuidade, considerando a diferença de secções da ligação em T e da alimentação do decantador que provoca uma diminuição de velocidade e conseqüente acumulação de sólidos. Contudo, este acontecimento não se considerou relevante pelo facto de o sistema continuar em funcionamento e não se ter verificado qualquer obstrução.



Figura 5.9 Fase IV – Acumulação de sólidos na tubagem de alimentação do decantador

Relativamente à purga de lamas, esta deve ser efetuada sem qualquer perturbação no manto de lamas, uma vez que poderia provocar distúrbios no sobrenadante. Assim, ao invés de utilizar a válvula de purga, que possui um diâmetro significativo, optou-se pela utilização de um tubo de diâmetro reduzido inserido no canal de purga (indicado com uma seta, na figura 5.10, à direita) para proceder à extração de lamas, recorrendo a uma pinça de *Hoffman* para ajustar o caudal. Foi definido que a purga de lamas se efetuava quando o manto de lamas atingisse a zona cúbica do decantador (figura 5.10, à esquerda), tendo em atenção o instante em que esta ação se realizava por forma a não interferir com a extração de sobrenadante.

Durante todo o ensaio foram efetuadas duas purgas, a primeira aproximadamente 3 horas após o início da experiência e a última, apenas por segurança, a cerca de 1 hora antes do fim do ensaio. De salientar que aquando da extração de lamas, estas ficavam acumuladas nas paredes do decantador, removendo apenas as lamas que se encontravam na parte central do mesmo (figura 5.10 à direita).

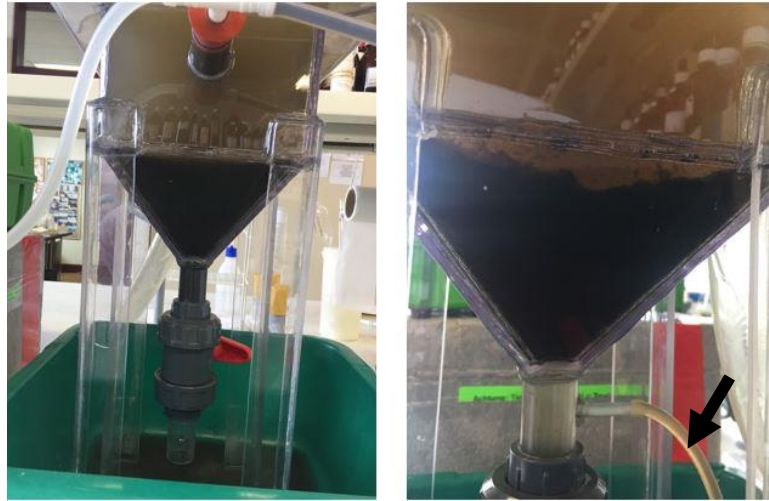


Figura 5.10 Fase IV – Decantador à *priori* da purga (A); decantador à *posteriori* da purga (B)

Uma vez recolhidos os efluentes primários, foram avaliados os parâmetros seleccionados: CQO (Anexo I), pH (Anexo II), ST (Anexo III), SST (Anexo III) e P_t (Anexo IV). Finalizado o ensaio, o sistema foi cuidadosamente desmontado e o material lavado.

6. Resultados e discussão

6.1. Fase I

6.1.1. Caracterização de LETA

A tabela 6.1 apresenta os valores referentes à humidade da LETA à saída da ETA, no início e no fim da fase experimental. A caracterização da solução de LETA com uma concentração de 1 g/L encontra-se resumida na tabela 6.2 e a quantidade de carbono na tabela 6.3. A razão SSV/SST estimada foi de ~0,4.

Tabela 6.1 Fase I – Humidade da LETA

Humidade à saída da ETA	82%
Humidade no início dos ensaios	78%
Humidade no fim dos ensaios	76%

Tabela 6.2 Fase I – Caracterização da LETA (solução 1 g/L)

<i>Parâmetro</i>	<i>Unidade</i>	<i>Valor</i>
CQO	mg/L	58
ST	mg/L	198
SV	mg/L	78
SST	mg/L	162
SSV	mg/L	48
pH	-	6,7

Tabela 6.3 Fase I – Quantidade de carbono presente na LETA

Lama seca	20,7%
Lama húmida	4,6%

A figura 5.1 apresenta as leituras do cone *Imhoff*, sendo a imagem à esquerda referente à solução de LETA não triturada e a imagem da direita representativa da solução de LETA triturada. Pela observação da figura, é possível verificar que a lama não triturada apresenta uma melhor sedimentabilidade comparativamente à lama que foi triturada.



Figura 6.1 Fase I – a) Leitura em cone *Imhoff* da solução de LETA não triturada (600 mL) e b) Leitura em cone *Imhoff* da solução de LETA triturada (800 mL)

6.1.2. Caracterização da água residual

A tabela seguinte diz respeito às caracterizações da água residual bruta, para cada ensaio.

Tabela 6.4 Fase I – Caracterização da água residual bruta utilizada em cada ensaio

	CQO	pH	ST	SV	SST	SSV	Pt	
	mg/L	-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
Fase II	821 ^a	7,2 ^a	1 009 ^a	537 ^a	392 ^a	347 ^a	15,3 ^a	
	410	7,3	751	385	328	292	11,4	
	Fase III.a	821 ^a	7,2 ^a	1 009 ^a	537 ^a	392 ^a	15,3 ^a	
Fase III	Fase III.b	450	7,8	632	291	222	214	9,9
		408	8,0	632	291	222	214	9,6
		370	7,8	632	291	222	214	9,4
	Fase III.c	357	8,3	751	385	328	292	9,2
	Fase III.d	361	8,3	751	385	328	292	9,2
Fase IV	354	8,0	663	281	229	215	9,1	

^a efluente proveniente da ETAR de Santa Cita

6.2. Fase II – Identificação do intervalo de doses a testar

A tabela seguinte apresenta os valores relativos à caracterização dos sobrenadantes recolhidos no ensaio *jar-test*, bem como a caracterização da água residual bruta utilizada.

Tabela 6.5 Fase II – Caracterização de sobrenadantes recuperados nos ensaios *jar-test*

	Copo	[LETA] g/L	V _{solução} mL	[C] mg/L	pH -	CQO mg/L	ST mg/L	SV mg/L	SST mg/L	SSV mg/L	P _t mg/L
	ARB	-	-	-	7,2	821	1 009	537	392	347	15,3
Ensaio I	1	0,0	0,0	0	7,6	478	680	252	84	76	12,3
	2	0,5	2,5	23	7,1	349	694	262	92	76	11,2
	3	1,0	5,0	46	7,1	322	718	274	106	86	10,2
	4	1,5	7,5	68	7,3	340	700	252	120	80	9,2
	5	2,0	10,0	91	7,2	377	706	262	120	88	8,7
	6	2,5	12,5	114	7,1	441	692	248	130	88	7,7
	ARB	-	-	-	7,3	410	751	385	328	292	11,4
Ensaio II	1	0,0	0,0	0	7,7	203	542	174	92	72	8,8
	2	3,0	15,0	137	7,7	185	544	156	106	64	5,3
	3	3,5	17,5	159	7,6	158	572	188	120	74	4,0
	4	4,0	20,0	182	7,5	167	528	146	110	68	3,5
	5	4,5	22,5	205	7,5	185	530	146	116	68	3,1
	6	5,0	25,0	228	7,6	176	532	154	114	66	2,9

Uma vez caracterizados os sobrenadantes, elaboraram-se duas figuras: uma com o objetivo de avaliar o comportamento da eficiência de remoção dos parâmetros estipulados aquando do aumento da concentração de LETA (figura 6.2); e a outra com a finalidade de observar a influência da concentração no pH (figura 6.3). As eficiências de remoção referentes à figura 6.2 estão dispostas na Tabela VI.1, no Anexo VI.

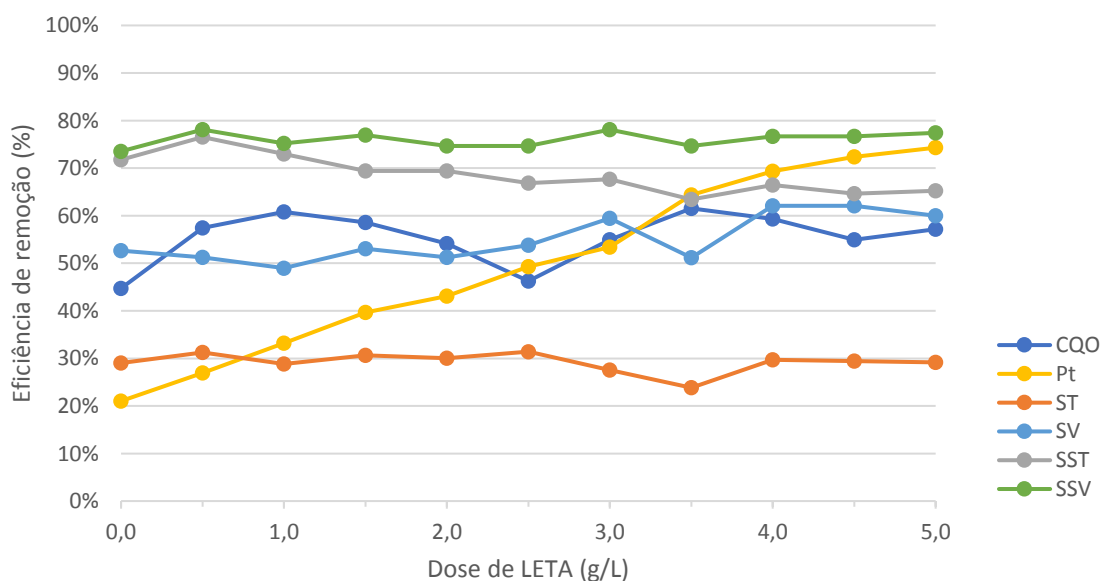


Figura 6.2 Fase II – Influência do doseamento de LETA na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, P_t, ST, SV, SST e SSV da água residual

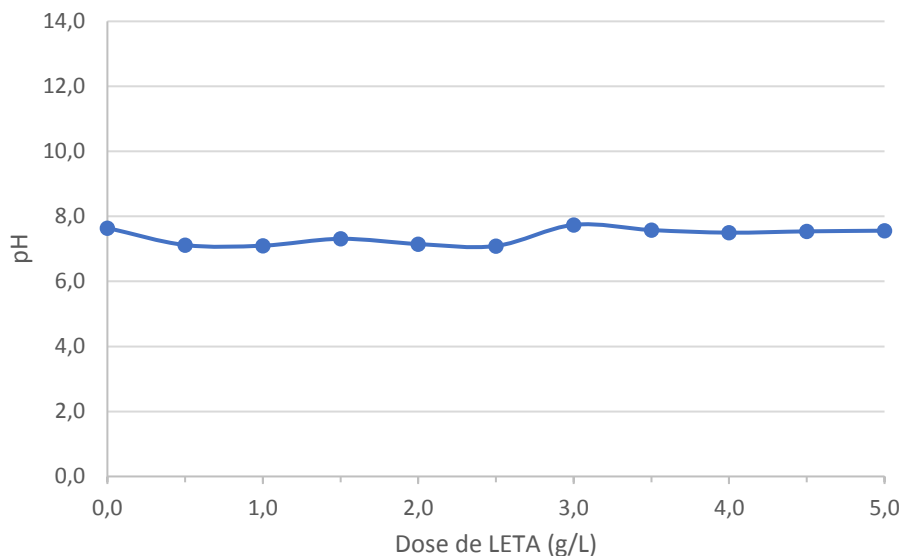


Figura 6.3 Fase II – Influência do doseamento de LETA no pH da água residual

Pela observação da figura 6.2, verifica-se um acréscimo na remoção de fósforo em função da concentração de LETA, tendendo para uma assíntota, possivelmente na ordem dos 80 %.

Relativamente à CQO, de acordo com a revisão de literatura (capítulo 2), seria de esperar um aumento significativo na sua eficiência de remoção, aquando do incremento de dose de LETA. Contudo, os resultados apresentam bastantes oscilações, não sendo possível retirar ilações.

A linha de tendência relativa à remoção de SST apresenta um decréscimo a partir da dose de 0,5 g/L (77 %), atingindo os 65 % de remoção na dose 5,0 g/L. Por outro lado, a remoção de SSV aparenta ser aproximadamente constante, sugerindo que o aumento de SST se deve ao doseamento de LETA por esta apresentar um teor de sólidos inorgânicos razoável. De referir que o rácio SSV/SST decresce com o incremento de dose de LETA, encontrando-se entre 0,58 e 0,90.

O doseamento de LETA não influencia a remoção de ST, como pode ser observado na figura 6.2. Contudo, a eficiência de remoção de SV aparenta aumentar com o incremento da concentração, à exceção da dose 3,5 g/L de LETA. Este acréscimo sugere que, tendo em consideração as eficiências de remoção constantes relativas ao parâmetro SSV, há uma influência da dose na remoção de matéria orgânica dissolvida.

De referir que os dois ensaios foram efetuados com águas residuais provenientes de diferentes ETAR, sendo o primeiro ensaio efetuado com água residual da ETAR de Santa Cita e o segundo ensaio com a água residual da ETAR de Fernão Ferro. Este facto leva a que haja, à partida, uma diferença de pH comparando as duas águas. Neste contexto e pela observação da figura 6.3, é possível evidenciar que não houve variações significativas no pH aquando do incremento de dose de LETA.

Com o intuito de identificar o intervalo de concentrações a testar foram seguidos dois critérios:

1. Considerar as doses de carvão ativado referidas na Revisão de literatura (capítulo 2);
2. Assegurar um rácio de $Pt/CBO = 0,01$ no afluente ao tratamento biológico, assumindo uma razão CQO/CBO entre 2/3;

Com base na revisão da literatura, a dosagem de carvão ativado em águas residuais, para afinamento do tratamento da mesma, situa-se entre 20 e 200 mg/L (Metcalf & Eddy, 2014). Por outro lado, no estudo levado a cabo por Streicher *et al.* (2016) a concentração máxima de carvão ativado aplicada foi de 100 mg/L. Outro estudo (Altmann *et al.*, 2015), recorreu ao doseamento de carvão ativado (entre 10 e 50 mg/L), seguido de 50 mg/L de cloreto férrico. Em ambos os estudos, foram obtidos resultados favoráveis com as concentrações referidas. Desta forma, foi definido que a concentração máxima de carvão ativado a aplicar seria da ordem de 100 mg/L.

Com recurso aos valores que se apresentam na tabela 6.5, foi elaborada a tabela 6.6 com vista a compreender se os critérios estabelecidos são ou não satisfeitos.

Tabela 6.6 Fase II – Satisfação dos critérios estabelecidos para identificação do intervalo a testar

	Copo	[LETA] g/L	Critério 1 $20 \text{ mg/L} > [C] > 100 \text{ mg/L}$	Critério 2 $Pt/CBO \geq 0,01$
Ensaio I	1	0,0	0	0,04
	2	0,5	23	0,05
	3	1,0	46	0,05
	4	1,5	68	0,04
	5	2,0	91	0,03
	6	2,5	114	0,03
Ensaio II	1	0,0	0	0,06
	2	3,0	137	0,04
	3	3,5	159	0,04
	4	4,0	182	0,03
	5	4,5	205	0,03
	6	5,0	228	0,02

Pela a análise da tabela, foi possível confirmar que o Critério 2 é sempre satisfeito, independentemente da dose de LETA aplicada. Por outro lado, apenas o Ensaio I satisfaz o Critério 1, com exceção do copo 6, relativo à concentração de 2,5 g/L de LETA, que corresponde a uma quantidade de 114 mg C/L, não constituindo um acréscimo muito significativo. Importa ainda referir que quanto maior a concentração, maior o incremento de sólidos e, conseqüentemente, menor a sua remoção.

Face ao referido e considerando ainda quer a quantidade de lama produzida na ETA em estudo quer os custos de transporte associados, o intervalo de concentrações a testar foi definido de 0,5 a 2,5 g/L de LETA, inclusive.

6.3. Fase III – Ensaio *jar-test*

6.3.1. Fase III.a – Ensaio com LETA triturada e não triturada

As figuras 6.4 e 6.5 referem-se às eficiências de remoção dos parâmetros estudados ao longo do aumento de concentração de LETA não triturada e triturada. O Anexo VII dispõe, nas tabelas VII.1, VII.2, VII.3 e VII.4, as caracterizações dos sobrenadantes e as eficiências de remoção referentes aos ensaios desta fase.

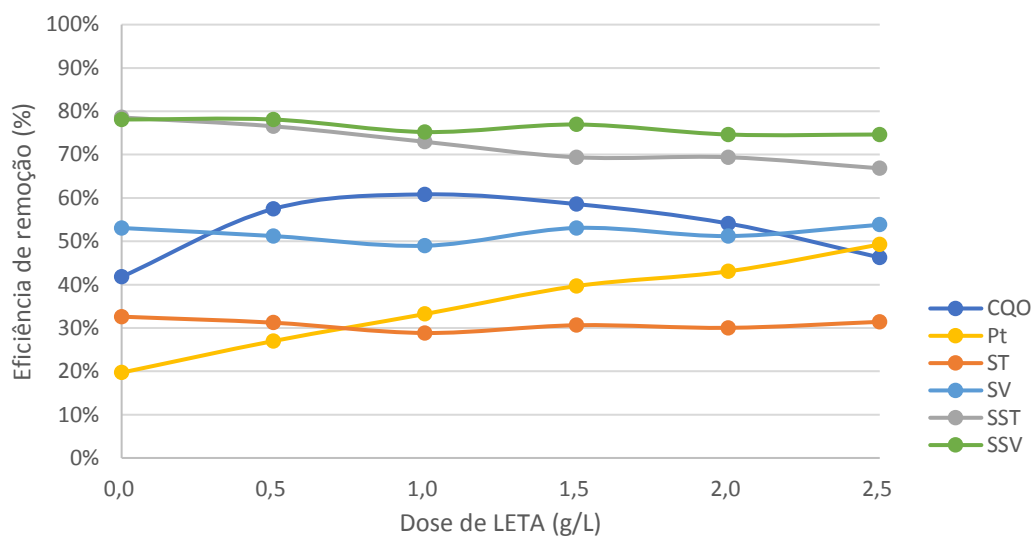


Figura 6.4 Fase III.a – Influência da concentração de LETA não triturada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, Pt, ST, SV, SST e SSV da água residual

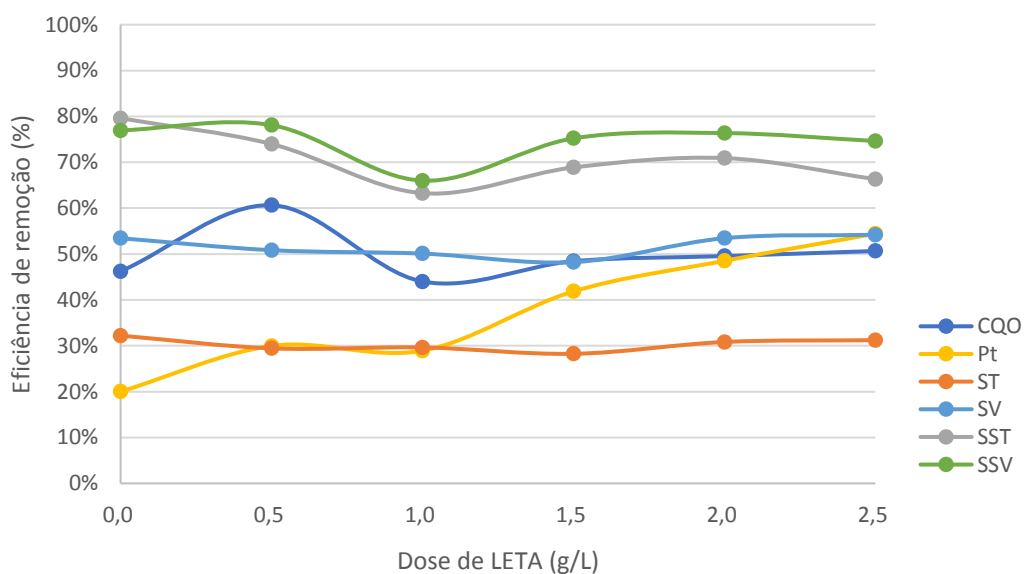


Figura 6.5 Fase III.a – Influência da concentração de LETA triturada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, Pt, ST, SV, SST e SSV da água residual

Pela análise das figuras, é possível constatar que, em ambas as situações, a remoção de SV e SSV acompanha a remoção de ST e SST, respetivamente, salientando que a eficiência de remoção de ST se apresenta mais ou menos constante ao contrário da eficiência de remoção de SST que tende a diminuir com o aumento de quantidade de lama doseada, sendo o seu máximo (~80 %) no ensaio em branco e o seu mínimo (~67 %) na dose mais elevada aplicada – 2,5 /L. Note-se que, comparando as duas situações e tendo em consideração as doses de lama, não se verificam variações significativas nas eficiências de remoção de sólidos.

Importa referir que a razão SSV/SST, que traduz a quantidade de matéria orgânica presente na água residual, se encontra acima de 0,65 em todos os copos dos dois ensaios. O valor máximo deste rácio, com exceção dos ensaios em branco, foi de 0,83 associado a uma concentração de 0,5 g/L de LETA não triturada, enquanto o valor mínimo de 0,67 corresponde a uma dose de 2,5 g/L de LETA triturada e a uma concentração de 1,5 g/L de LETA não triturada. Esta última situação (concentração de 1,5 g/L de LETA não triturada) revela ser uma exceção, já que, para o ensaio de LETA não triturada, os valores referentes à relação SSV/SST da concentração superior (2,0 g/L) e da concentração inferior (1,0 g/L) são mais elevados, sugerindo que o valor de 0,67 para a concentração de 1,5 g/L de LETA não triturada não será um valor padrão.

No que respeita à CQO, foi verificada uma inconsistência nos resultados, já que estes se apresentam oscilantes, impossibilitando a avaliação de desempenho deste parâmetro aquando do doseamento da lama.

Relativamente à eficiência de remoção do fósforo, pode ser verificado um ligeiro aumento aquando do doseamento de LETA triturada comparativamente com a utilização de LETA não triturada, excetuando a dose 1,0 g/L, cuja eficiência de remoção diminui. Esta exceção poderá ser explicada pela possível presença de partículas mais carregadas que não sedimentaram, já que a eficiência de remoção dos outros parâmetros estudados também reduz nesta concentração. As eficiências de remoção para os dois ensaios em branco são de 20 %, atingindo o valor máximo de 54 % no doseamento de 2,5 g/L de LETA triturada. Para melhor visualização, foi elaborado uma figura com os dois resultados referentes às eficiências de remoção do fósforo (figura 6.6).

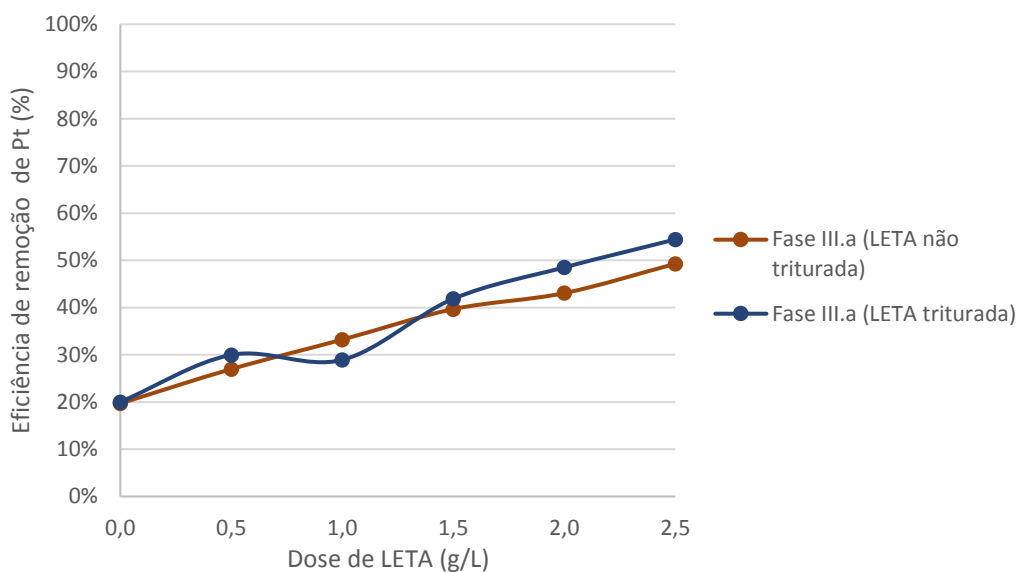


Figura 6.6 Fase III.a – Comparação entre a influência de LETA não triturada e triturada na eficiência de remoção de P_t

A figura 6.7 compara o pH dos dois ensaios, encontrando-se sempre numa faixa de 7 a 8.

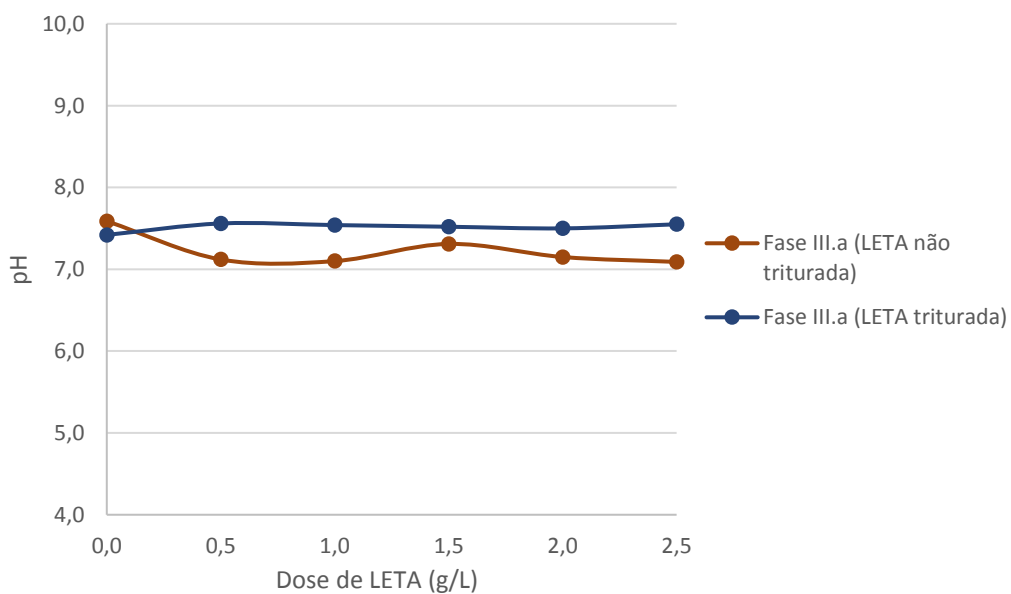


Figura 6.7 Fase III.a – Comparação da influência do doseamento de LETA não triturada e triturada no pH

De salientar que, enquanto o pH do ensaio de LETA não triturada diminui e depois estabiliza, o pH do ensaio referente ao doseamento de LETA triturada é sempre constante.

6.3.2.Fase III.b – Ensaios com água residual acidificada

6.3.2.1.Ensaio com água residual acidificada a pH de 7,0

A figura 6.8 apresenta a influência que o aumento de concentração de LETA tem nas eficiências de remoção dos parâmetros CQO, P_t, ST, SV, SST e SSV numa água residual acidificada a pH 7,0. De referir que o pH inicial desta água era de 7,8, tendo-se gasto cerca de 5 mL de ácido clorídrico (1 N) para acidificar um volume de aproximadamente 8 L. A caracterização dos sobrenadantes e da água residual bruta utilizada neste ensaio encontra-se na tabela VII.5, presente no Anexo VII, à semelhança das eficiências de remoção que estão apresentadas na tabela VII.6 do mesmo anexo.

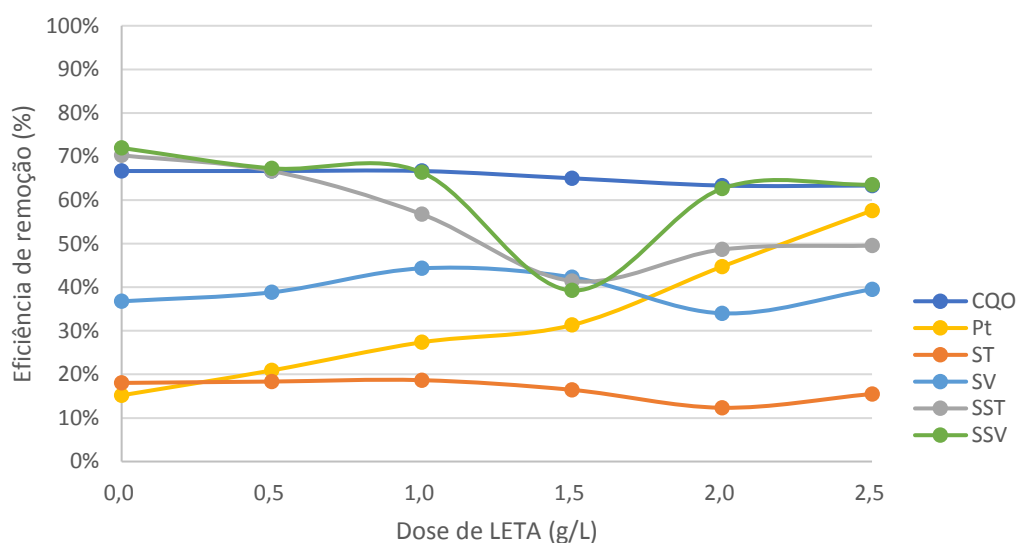


Figura 6.8 Fase III.b – Influência do doseamento de LETA não triturada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, P_t, ST, SV, SST e SSV da água residual acidificada a pH 7,0

Pela análise da figura e à semelhança dos ensaios da Fase III.a, a linha de tendência de SV acompanha a de ST. É verificado um decréscimo substancial na eficiência de remoção de SSV, e, conseqüentemente, de SST, relativa à dose de 1,5 g/L, que pode retratar a presença de alguma matéria orgânica que não sedimentou.

A razão SSV/SST apresenta um valor sempre superior a 70 %, comportando-se de igual forma que na Fase II e III.a – decrescendo com o aumento da concentração – com a exceção do copo 4 (dose de 1,5 g/L) cujo valor da razão SSV/SST é de 100 %.

A eficiência de remoção do parâmetro CQO aparenta ser constante ao longo do aumento de concentração de LETA, com valores entre os 60 e 70 %.

Relativamente à remoção do fósforo, foi verificado um aumento de eficiência, sendo o seu máximo de 58 %, correspondente a uma concentração de 2,5 g/L.

No que respeita ao pH, não se verificam alterações significativas, como se pode visualizar na figura 6.9, constatando que após ocorrer a sedimentação o pH aumenta, o que corrobora com o que foi referido na revisão da literatura relativamente à remoção de partículas de carga negativa aquando da adição de adjuvantes à coagulação.

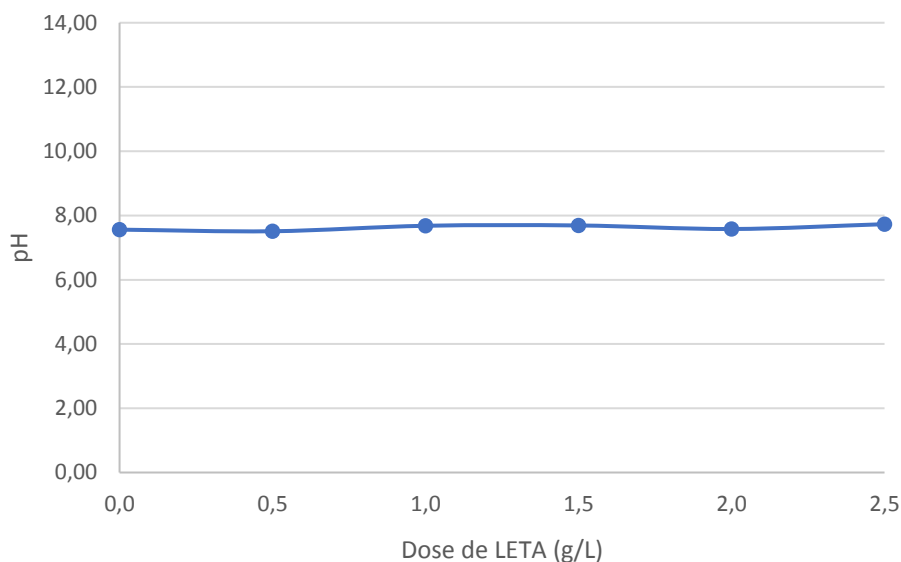


Figura 6.9 Fase III.b – Influência do doseamento de LETA não triturada no pH de uma água residual acidificada a pH 7,0

6.3.2.2. Ensaio com água residual acidificada a pH de 6,5

A figura 6.10 apresenta a influência que o aumento de concentração de LETA tem na remoção dos parâmetros em estudo numa água residual acidificada a pH 6,5. De referir que o pH inicial desta água era de 8,0, tendo-se gasto cerca de 8 mL de ácido clorídrico (1 N) para acidificar um volume de 8 L. A caracterização dos sobrenadantes e da água residual bruta utilizada neste ensaio encontra-se na tabela VII.7, no Anexo VII, à semelhança das eficiências de remoção que estão apresentadas na tabela VII.8 do mesmo anexo.

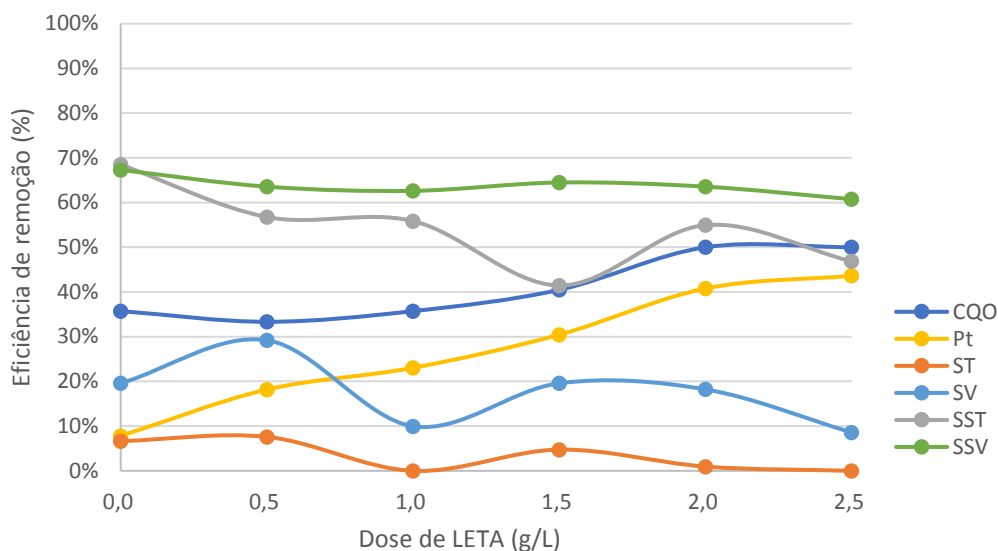


Figura 6.10 Fase III.b – Influência do doseamento de LETA não triturada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, P_t, ST, SV, SST e SSV da água residual acidificada a pH 6,5

Com base na figura 6.10, verifica-se um acompanhamento da linha de ST e SV, à semelhança dos ensaios anteriores. Relativamente ao SST, constata-se uma redução brusca de remoção aquando do doseamento de 1,5 g/L de LETA, sugerindo que se trate de algum tipo de matéria inorgânica que não sedimentou, uma vez que o valor de remoção de SSV não acompanha este decréscimo de eficiência. Este facto reflete-se na razão de SSV/SST, para esta situação e para a concentração de 1,5 g/L, que diminui substancialmente, apresentando o valor mais reduzido do ensaio (0,58), o que provoca oscilações no comportamento desta razão que tende a decrescer com o aumento de concentração. O valor mais elevado para a razão SSV/SST é de 1, relativo ao ensaio em branco, seguido de 0,81 para as concentrações de 0,5 g/L e de 1,0 g/L.

Neste ensaio foi possível constatar um aumento de remoção da CQO, ao contrário dos ensaios referidos até este ponto. Relativamente à remoção de fósforo, esta atinge valores de 44 % para o doseamento de 2,5 g/L de LETA, tendo sido removido apenas 8 % no ensaio em branco.

A figura seguinte apresenta a variação de pH no ensaio, não se verificando variações significativas.

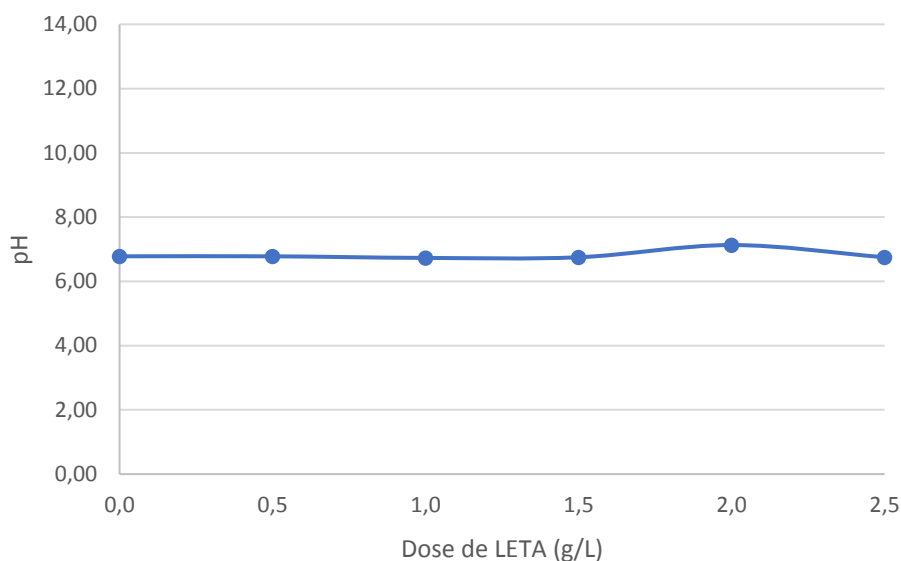


Figura 6.11 Fase III.b – Influência do doseamento de LETA não triturada no pH de uma água residual acidificada a pH 6,5

6.3.2.3. Ensaio com água residual acidificada a pH de 6,0

A figura 6.12 apresenta a influência que o aumento de concentração de LETA tem nas eficiências de remoção dos parâmetros estipulados numa água residual acidificada a pH 6,0. Esta água residual apresentava um pH inicial de 7,8, tendo-se gasto cerca de 10 mL de ácido clorídrico (1 N) para acidificar um volume de 8 L. A caracterização dos sobrenadantes e da água residual bruta utilizada neste ensaio encontra-se na tabela VII.9, no Anexo VII, à semelhança das eficiências de remoção que estão apresentadas na tabela VII.10 do mesmo anexo.

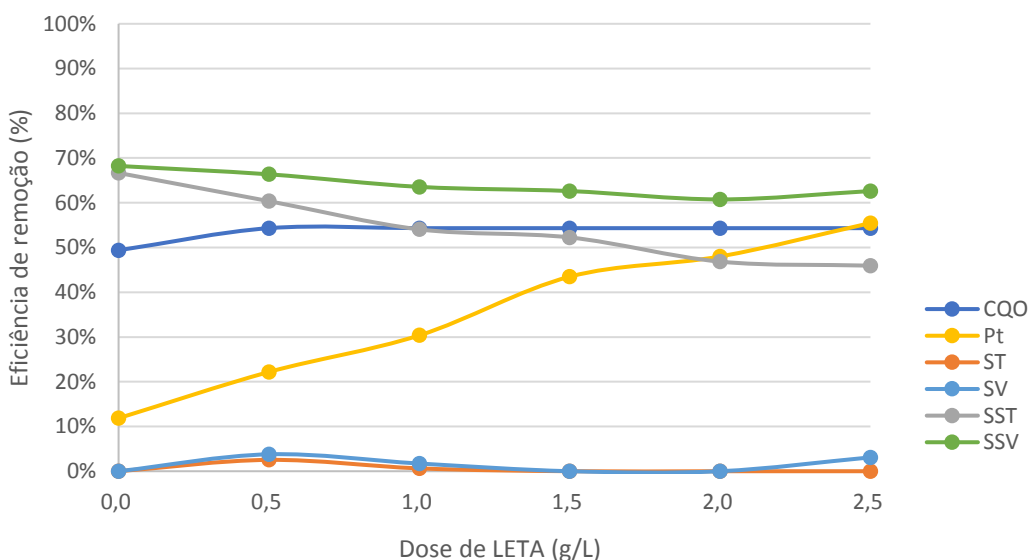


Figura 6.12 Fase III.b – Influência do doseamento de LETA não triturada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, Pt, ST, SV, SST e SSV da água residual acidificada a pH 6,0

Pela análise da figura 6.12, verifica-se que as eficiências de remoção de ST e SV são muito reduzidas quando comparadas com os ensaios anteriores. Este fenómeno pode estar associado ao facto de a qualidade da água residual utilizada já estar comprometida, visto ter sido recolhida 5 dias antes de proceder ao ensaio *jar-test* em questão.

A remoção de SST e SSV tende a diminuir, à semelhança da razão SSV/SST, com valores de 0,67 a 0,92 para a concentração de 2,5 g/L e para o controlo, respetivamente, verificando um incremento de sólidos na água residual aquando do doseamento de LETA.

Relativamente à remoção de CQO, foi verificado um ligeiro aumento na concentração de 0,5 g/L de LETA comparativamente ao controlo, mantendo-se constante (54 %) nos restantes copos.

A remoção de fósforo aumenta com o incremento de concentração de LETA, em conformidade com os ensaios decorridos até este ponto. A eficiência mais elevada foi alcançada na concentração de 2,5 g/L com um valor de 55 %, sendo a remoção associada ao ensaio em branco de apenas 12 %.

A figura 6.16 apresenta a influência do aumento de doseamento deste coagulante alternativo no pH da água residual acidificada, verificando-se um valor constante para todas as concentrações.

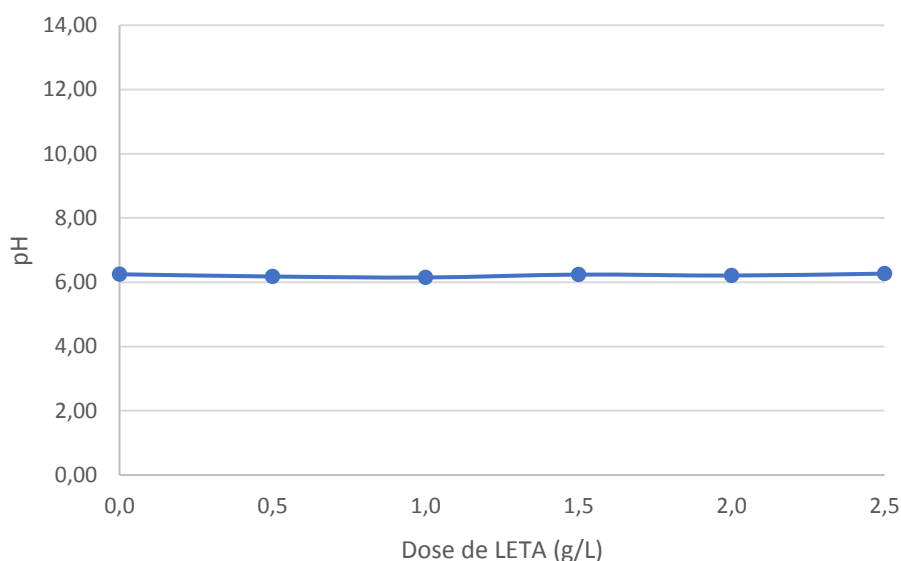


Figura 6.13 Fase III.b – Influência do doseamento de LETA não triturada no pH de uma água residual acidificada a pH 6,0

6.3.2.4. Análise comparativa

Uma vez realizada a análise de resultados da Fase III.b, efetuou-se uma análise comparativa com o objetivo de avaliar qual o pH mais vantajoso para a remoção de fósforo. Neste sentido, foi elaborado um gráfico de barras (figura 6.14) com os valores de remoção de fósforo para cada concentração de LETA, considerando o pH da água residual após a acidificação.

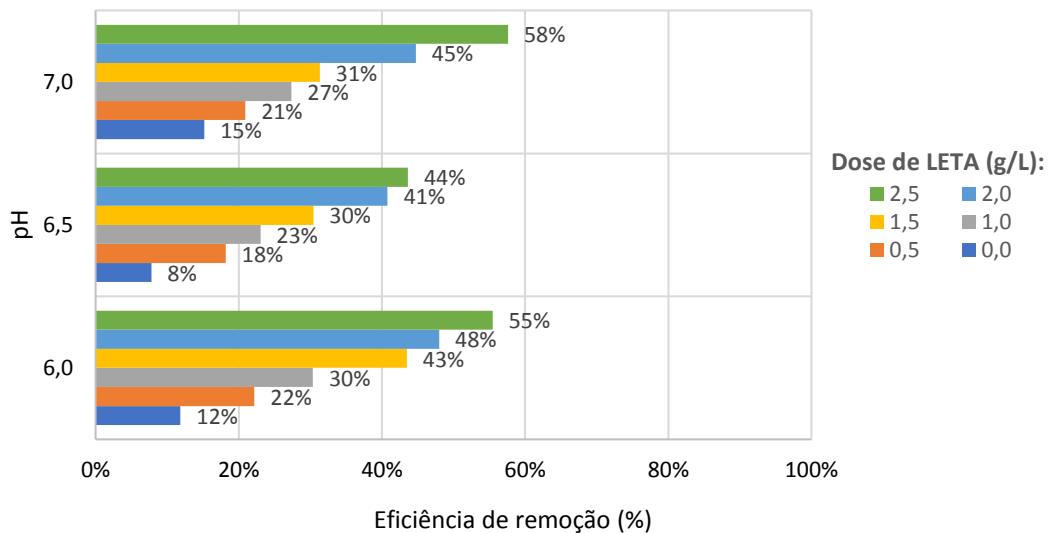


Figura 6.14 Fase III.b – Eficiências de remoção de P_i na água residual, para as diferentes concentrações de LETA doseadas, considerando o pH a que foi acidificada a água residual bruta

Com base na figura, pode ser constatado que o ensaio correspondente ao pH 6,0 apresenta as maiores eficiências de remoção para todas as concentrações, com exceção da concentração de 2,5 g/L, cuja maior remoção está associada ao pH 7,0, sugerindo a ocorrência de algum tipo de erro experimental. Desta forma, foi selecionado o pH 6,0 para se proceder à acidificação da água residual bruta e ao ensaio da Fase III.c.

6.3.3.Fase III.c – Ensaio com água residual acidificada e LETA triturada

Uma vez comparados os resultados da Fase III.b, acidificou-se a água residual bruta a um pH de 6,0, procedendo-se de seguida ao ensaio *jar-test* com LETA triturada e com as mesmas concentrações estipuladas na Fase II. As eficiências de remoção encontram-se na figura que se segue (figura 6.15) e os valores estão apresentados na tabela VII.12, do Anexo VII, à semelhança da caracterização do sobrenadante que se encontra na tabela VII.11 do mesmo anexo.

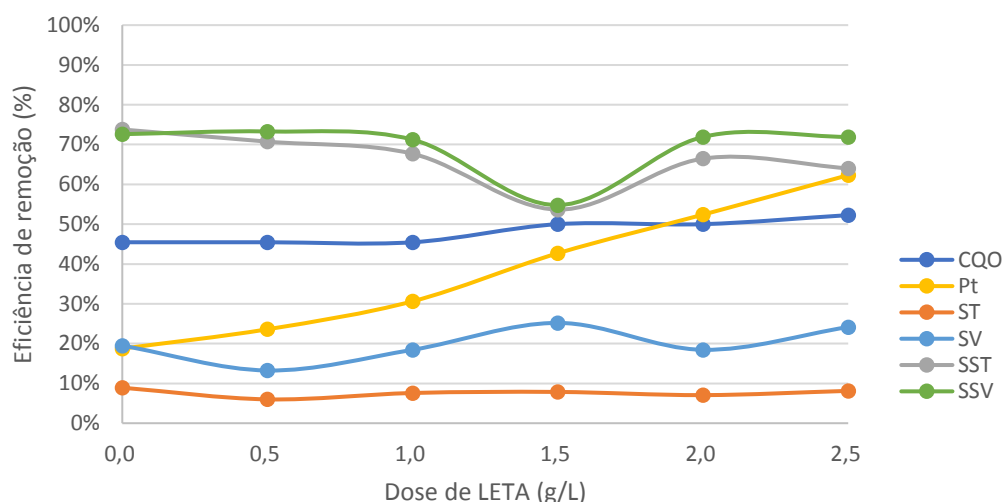


Figura 6.15 Fase III.c – Influência do doseamento de LETA triturada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, P_t, ST, SV, SST e SSV da água residual acidificada a pH 6,0

Através da análise da figura, a linha de tendência de SST acompanha a de SSV, tendo sido verificado um decréscimo substancial na eficiência destes dois parâmetros no copo associado à concentração de 1,5 g/L, o que pode decorrer da presença de matéria orgânica que não sedimentou. Caso se desconsidere estes valores, a remoção de SST e SSV diminui com o aumento de dose de LETA.

O rácio SSV/SST é sempre superior a 0,75, comportando-se de forma idêntica às fases anteriores – decrescendo com o aumento de concentração – com a exceção do copo 4 (concentração de 1,5 g/L) cujo valor desta razão foi de 0,87, superior aos valores relativos às concentrações de 0,5 g/L e 1,0 g/L, de valor 0,81 e 0,79, respetivamente.

A remoção de CQO mantém-se aproximadamente constante, tendo sido verificado um ligeiro aumento a partir da concentração de 1,5 g/L, que se considerou não ser significativo.

A remoção de fósforo aumenta com o incremento de concentração de LETA, o que reforça os resultados obtidos até este ponto. A eficiência mais elevada foi alcançada com a concentração de 2,5 g/L com um valor de 62 %, sendo a remoção mais baixa associada ao ensaio em branco com um valor de 19 %.

A figura 6.16 apresenta a influência do aumento de concentração de LETA triturada no pH de uma água residual acidificada a pH 6,0.

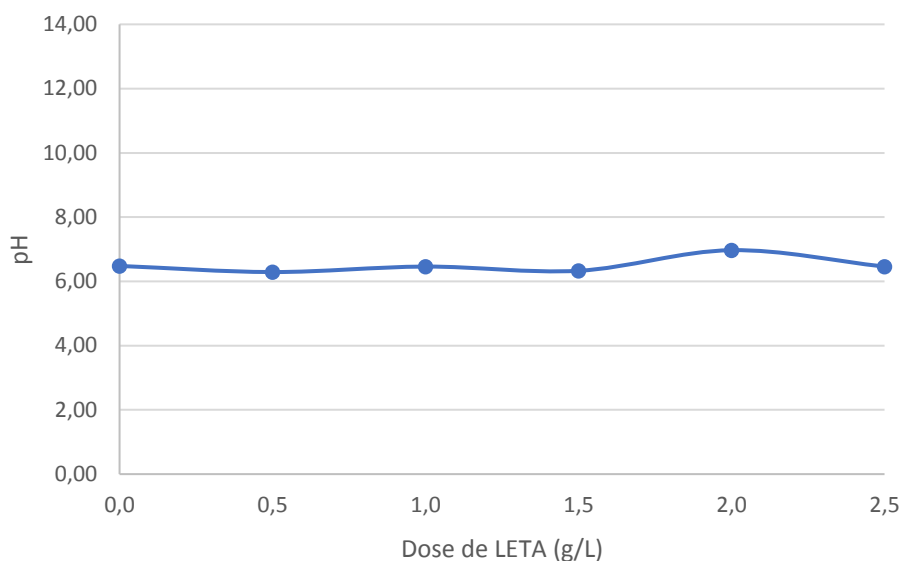


Figura 6.16 Fase III.c – Influência do doseamento de LETA triturada no pH de uma água residual acidificada a pH 6,0

6.3.4.Fase III.d – Ensaio com LETA acidificada

Por fim, considerou-se relevante testar a possibilidade de acidificar a solução de LETA a invés da água residual bruta, já que, do ponto de vista operacional, será mais simples acidificar a quantidade de LETA a dosear que um grande volume de água residual.

Aquando da acidificação da solução-mãe de LETA triturada, verificou-se um elevado poder tampão já que se utilizou cerca de 10 mL de ácido clorídrico (6 N) para acidificar 1 L de solução de LETA a 200 g/L, passando de um pH inicial 6,7 para um pH 6,1. De referir que o ideal seria reduzir mais este pH com o intuito de, no momento da introdução da solução ao copo *jar-test*, o pH da água residual baixar até ao pH 6,0 (pH considerado nas fases anteriores como sendo o mais vantajoso à remoção de fósforo). Contudo, dada a quantidade de reagente gasto para esta diminuição de pH tão pouco acentuada, decidiu-se interromper a acidificação da solução e utilizá-la com o pH já atingido.

A figura 6.17 apresenta as eficiências de remoção em função da concentração de LETA acidificada, cujos valores se encontram apresentados na tabela VII.14, do Anexo VII, à semelhança da caracterização dos sobrenadantes deste ensaio que está disposta na tabela VII.13 do mesmo anexo.

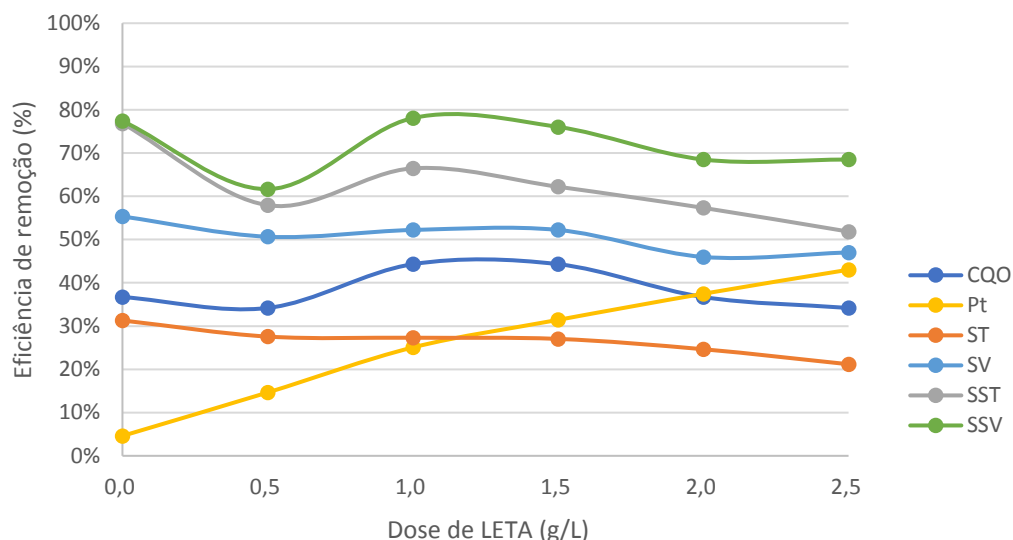


Figura 6.17 Fase III.d – Influência do doseamento de LETA não triturada acidificada na eficiência de remoção dos parâmetros CQO, Pt, ST, SV, SST e SSV da água residual

Com base na figura, é possível verificar que a remoção de SSV acompanha a remoção de SST, notando uma diminuição da remoção destes parâmetros em função da concentração de LETA aplicada. De referir que há um decréscimo substancial na eficiência de remoção de SST e SSV no copo referente à concentração de 0,5 g/L, o que pode estar associado à presença de matéria orgânica que não sedimentou. Relativamente ao parâmetro SV, este acompanha os ST.

A razão SSV/SST apresenta valores entre 0,56 e 0,87, havendo bastantes oscilações nos valores ao contrário dos ensaios das fases anteriores onde, por norma, esta razão decresce com o aumento de concentração.

No que se refere à remoção de CQO, esta apresenta valores oscilantes não sendo possível retirar ilações.

À semelhança dos restantes ensaios, a remoção de fósforo aumenta com o incremento de concentração de LETA. A eficiência mais elevada foi alcançada com a concentração de 2,5 g/L com um valor de 43 %, sendo a remoção mais baixa do ensaio em branco com um valor de apenas 5 %. Este ensaio, comparativamente com os resultados das restantes fases, apresenta valores mais reduzidos de eficiência de remoção.

A figura 6.18 mostra a variação de pH com o aumento de concentração de LETA, apresentando um valor constante de 8.

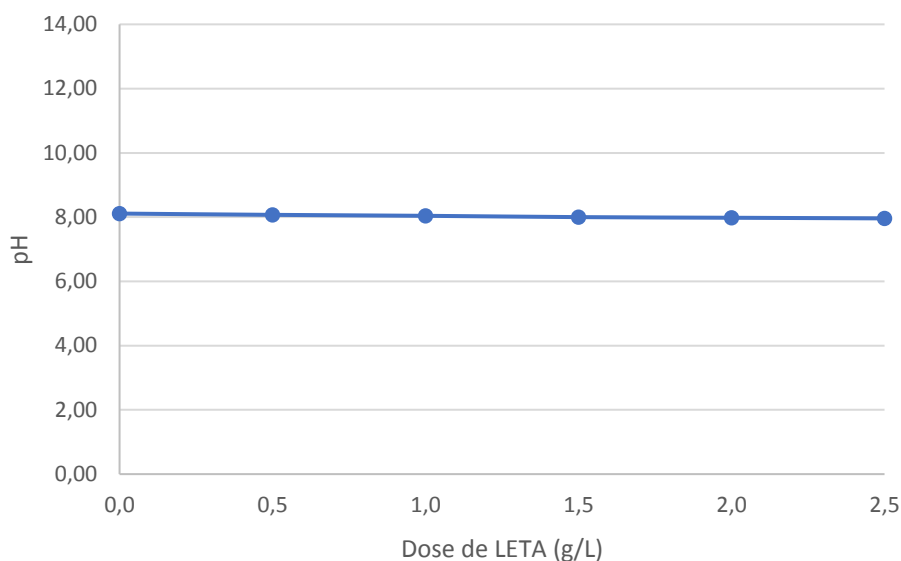


Figura 6.18 Fase III.d – Variação de pH ao longo do doseamento de LETA no ensaio com LETA acidificada

6.3.5.Fase III.e – Análise comparativa de todos os ensaios realizados na Fase III

A figura 6.19 apresenta a compilação dos resultados referentes à remoção de CQO dos ensaios decorridos.

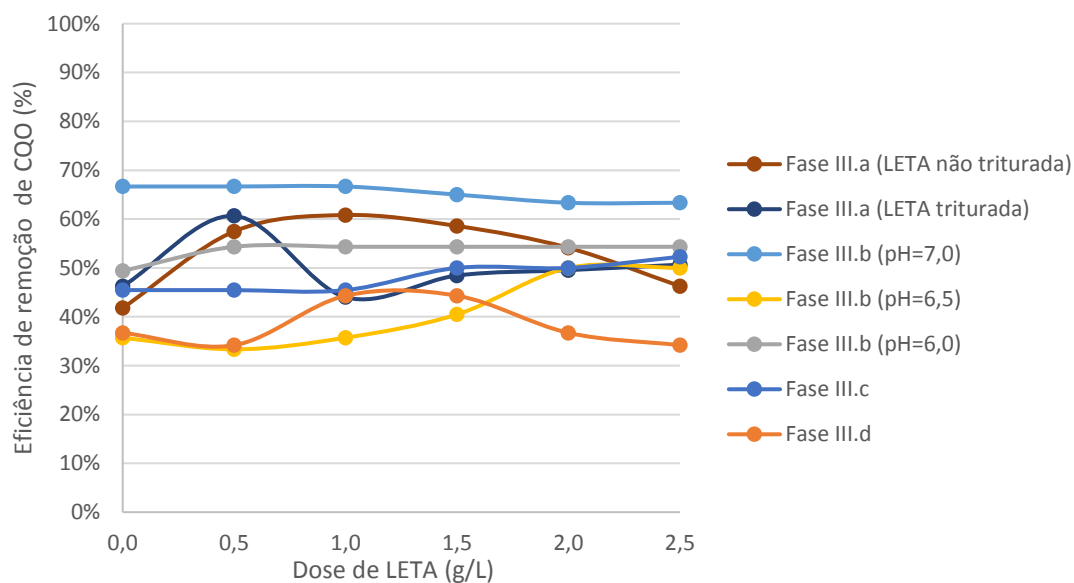


Figura 6.19 Fase III.e – Compilação dos resultados de CQO decorrentes dos ensaios efetuados na Fase III

No decorrer dos ensaios, verificou-se uma grande inconsistência nos resultados referentes à remoção de CQO. Desta forma, torna-se impossível tirar ilações relativamente ao desempenho de LETA como coagulante na remoção deste parâmetro.

A figura 6.20 apresenta a compilação dos resultados referentes à remoção de fósforo.

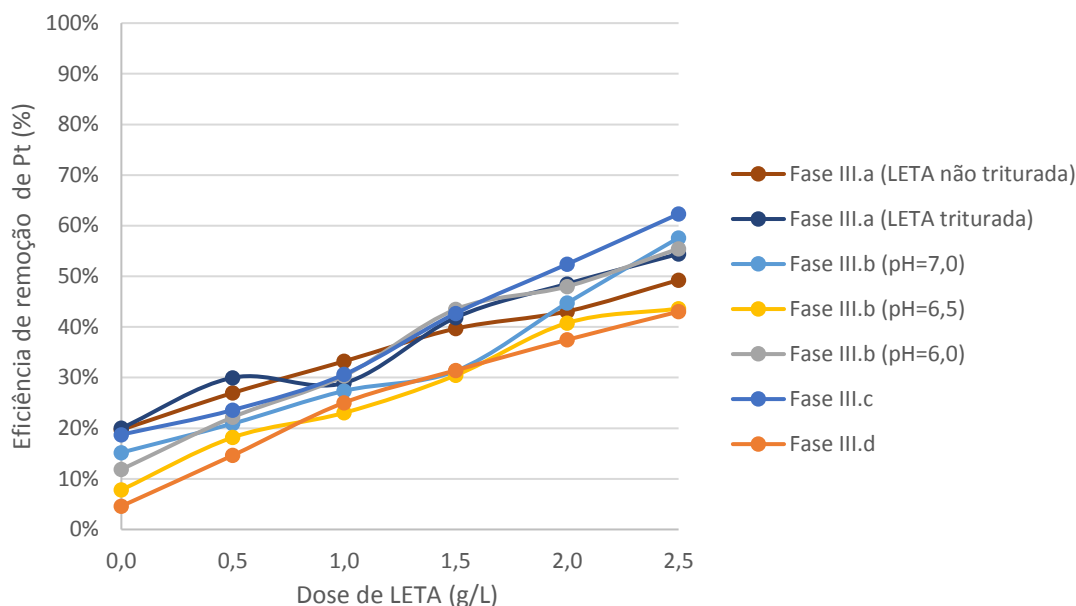


Figura 6.20 Fase III.e – Compilação dos resultados de P_t decorrentes dos ensaios efetuados na Fase III

Com base na figura e à semelhança do que foi referido ao longo deste capítulo, nota-se nitidamente o aumento de remoção de fósforo em função da concentração de LETA, salvo algumas oscilações que podem ser justificadas pela presença de algum tipo de partícula mais carregada que não sedimentou.

Uma vez que as linhas de tendência de cada ensaio apresentam uma ordenada na origem diferente, decidiu-se estudar os declives das mesmas com o intuito de compreender qual o ensaio que apresenta um declive mais acentuado, correspondendo este ao maior incremento nas eficiências de remoção. Neste sentido, considerando apenas a remoção de fósforo, foi elaborada a tabela 6.7 com os declives das retas de tendência.

Tabela 6.7 Fase III.e – Declives das retas de tendência referentes à eficiência de remoção de fósforo

<i>Fase</i>	<i>Declive da reta tendência</i>
III.a (LETA não triturada)	0,1158
III.a (LETA triturada)	0,1375
III.b (pH 7,0)	0,1643
III.b (pH 6,5)	0,1453
III.b (pH 6,0)	0,1763
III.c	0,1807
III.d	0,1525

Pela análise da tabela, depreende-se que o declive mais acentuado corresponde à Fase III.c, referente ao ensaio com água residual acidificada a pH 6 à qual foi adicionada LETA triturada, seguida pela Fase III.b, relativa à acidificação da água residual a pH 6 com LETA não triturada.

A figura 6.21 e 6.22 apresentam a compilação dos resultados relativos à remoção de ST e SV, respetivamente.

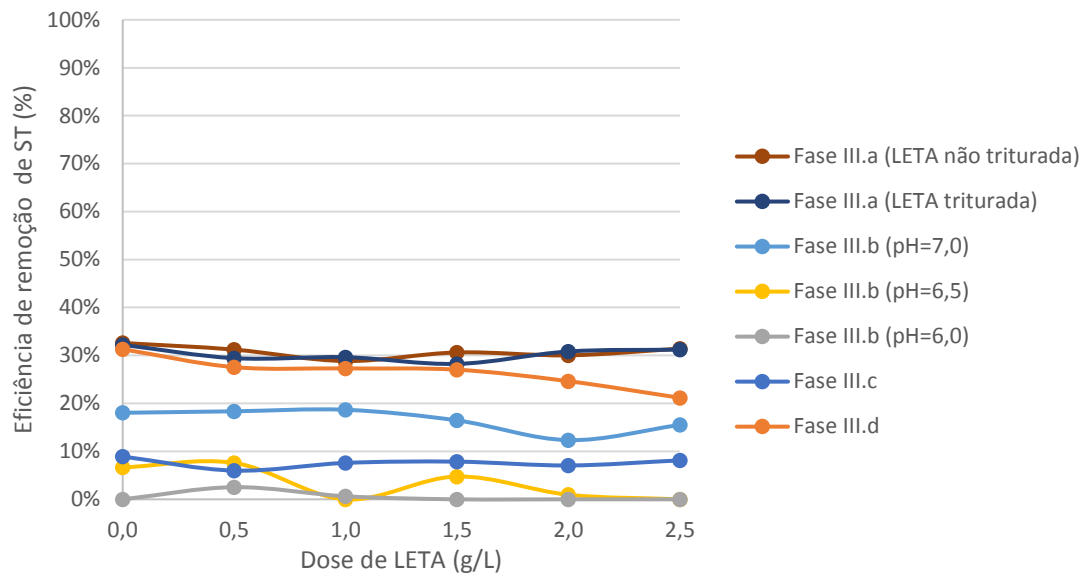


Figura 6.21 Fase III.e – Compilação dos resultados de ST decorrentes dos ensaios efetuados na Fase III

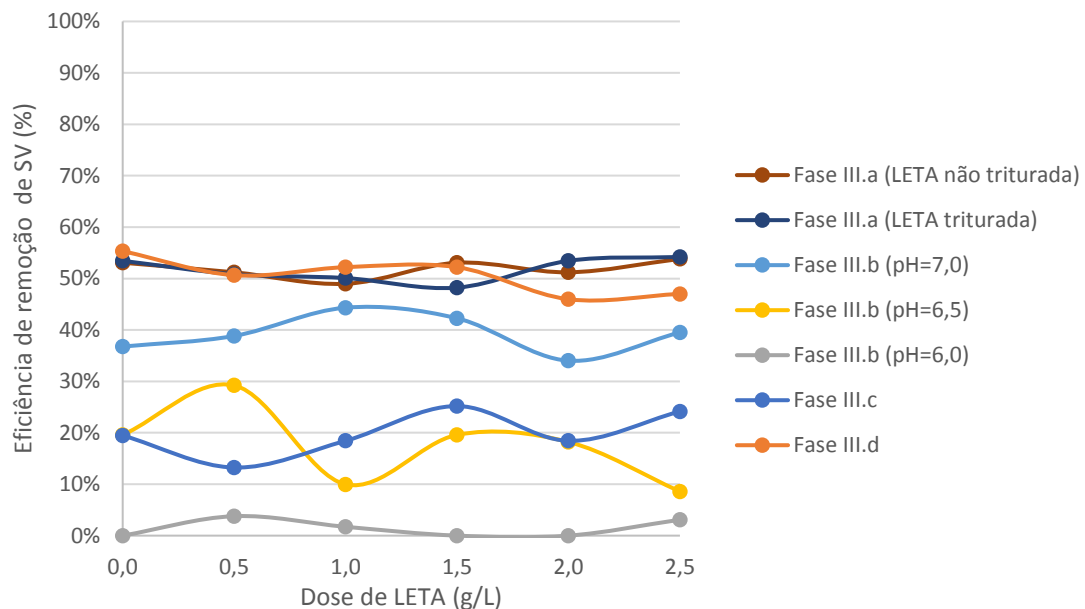


Figura 6.22 Fase III.e – Compilação dos resultados de SV decorrentes dos ensaios efetuados na Fase III

Pela observação da figura 6.21, constata-se que a adição e aumento de concentração de LETA não interfere, de forma significativa, na eficiência de remoção de ST, mantendo-se aproximadamente constante ao longo desse incremento de concentração. Relativamente à remoção de SV (figura 6.22), verificam-se grandes oscilações, não apresentando nenhum padrão conclusivo.

À semelhança do fósforo, foram elaboradas as tabelas 6.8 e 6.9, para os ST e SV respectivamente, que apresentam os declives das retas de tendência para cada ensaio, de forma a corroborar o que foi referido.

Tabela 6.8 Fase III.e – Declives das retas de tendência referentes à eficiência de remoção de ST

Fase	Declive da reta tendência
III.a (LETA não triturada)	-0,002
III.a (LETA triturada)	-0,001
III.b (pH 7,0)	-0,009
III.b (pH 6,5)	-0,014
III.b (pH 6,0)	-0,002
III.c	0,000
III.d	-0,017

Tabela 6.9 Fase III.e – Declives das retas de tendência referentes à eficiência de remoção de SV

Fase	Declive da reta tendência
III.a (LETA não triturada)	0,0045
III.a (LETA triturada)	0,0055
III.b (pH 7,0)	-0,0016
III.b (pH 6,5)	-0,0448
III.b (pH 6,0)	0,0014
III.c	0,0261
III.d	-0,0318

As figuras 6.23 e 6.24 apresentam a compilação de resultados dos relativos à remoção de SST e SSV, respectivamente.

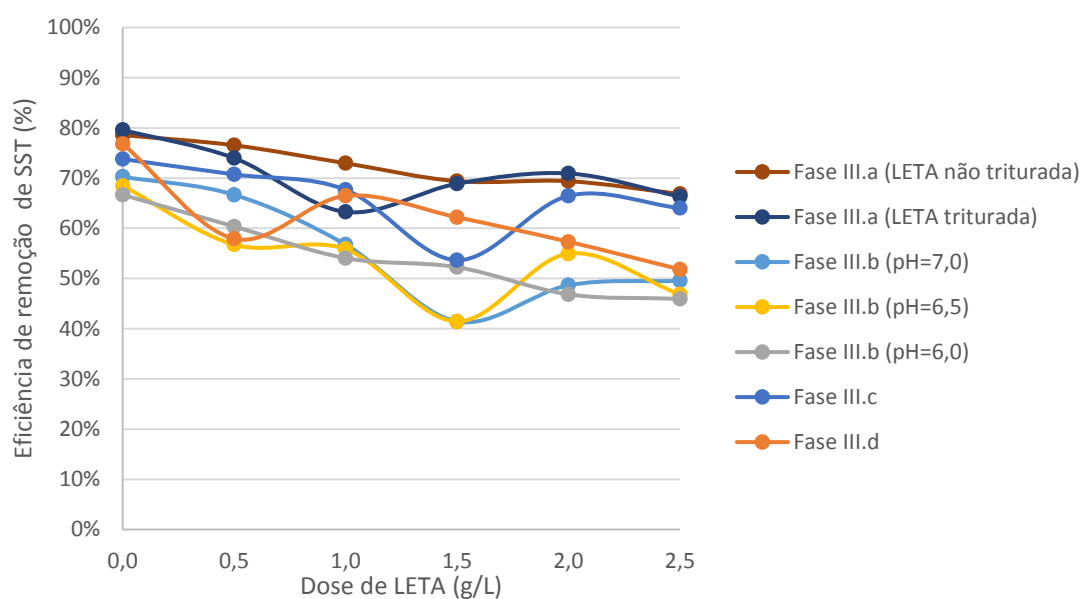


Figura 6.23 Fase III.e – Compilação dos resultados de SST decorrentes dos ensaios efetuados na Fase III

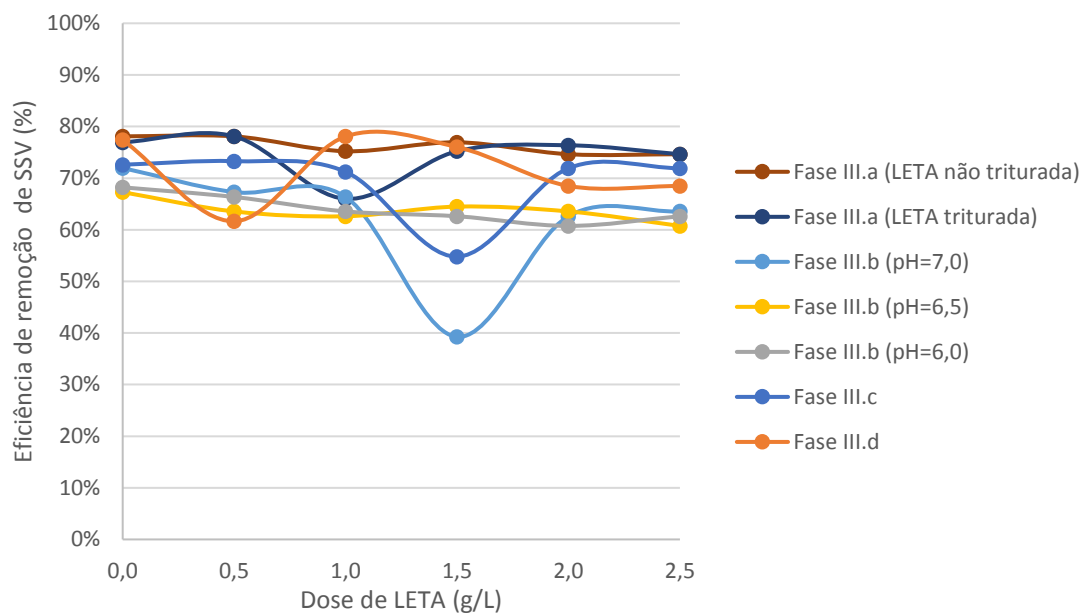


Figura 6.24 Fase III.e – Compilação dos resultados de SSV decorrentes dos ensaios efetuados na Fase III

No que diz respeito à remoção de sólidos suspensos, apesar das oscilações observadas ao longo dos ensaios, foi possível verificar um nítido decréscimo nas eficiências de remoção de SST aquando do aumento de concentração. Relativamente aos SSV, os resultados apresentam grandes variações, contudo é possível identificar um ligeiro decréscimo nas eficiências de remoção deste parâmetro, em alguns dos ensaios.

Com o objetivo de corroborar o que foi referido, foram elaboradas as tabelas 6.10 e 6.11 com os declives das retas de tendência referentes à eficiência de remoção de SST e SSV, respetivamente, para cada ensaio efetuado nesta fase.

Tabela 6.10 Fase III.e – Declives das retas de tendência referentes à eficiência de remoção de SST

<i>Fase</i>	<i>Declive da reta tendência</i>
III.a (LETA não triturada)	-0,048
III.a (LETA triturada)	-0,040
III.b (pH 7,0)	-0,099
III.b (pH 6,5)	-0,073
III.b (pH 6,0)	-0,083
III.c	-0,043
III.d	-0,075

Tabela 6.11 Fase III.e – Declives das retas de tendência referentes à eficiência de remoção de SSV

Fase	Declive da reta tendência
III.a (LETA não triturada)	-0,015
III.a (LETA triturada)	-0,004
III.b (pH 7,0)	-0,048
III.b (pH 6,5)	-0,018
III.b (pH 6,0)	-0,026
III.c	-0,014
III.d	-0,015

A figura 6.25 apresenta a compilação da variação do pH com o aumento de concentração de LETA para cada ensaio realizado.

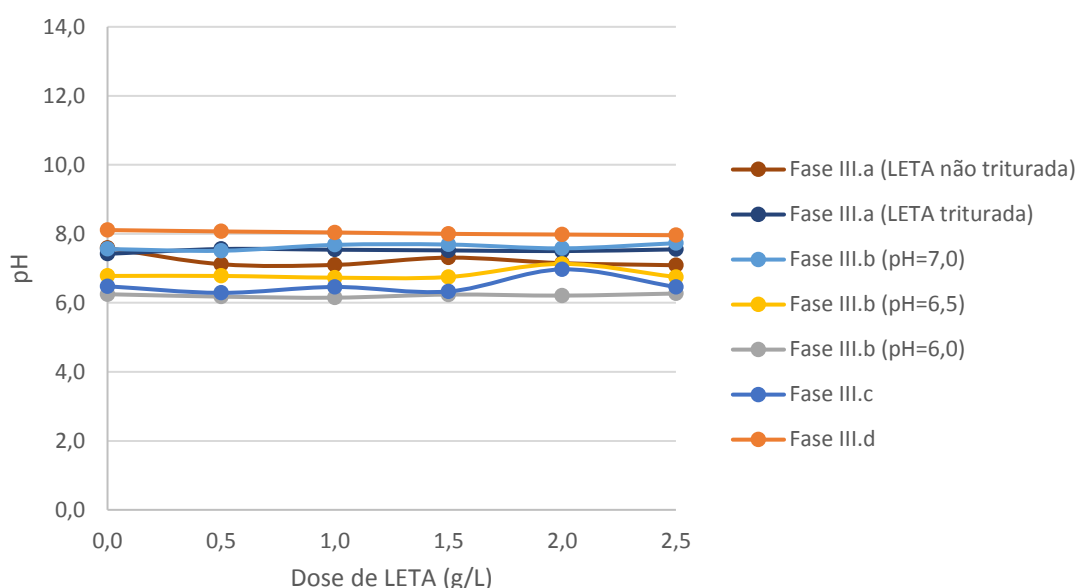


Figura 6.25 Fase III.e – Compilação da variação de pH decorrente dos ensaios efetuados na Fase III

Relativamente à variação de pH, não se verificaram alterações significativas em nenhum dos ensaios. Contudo, é de referir que, após a sedimentação, o pH aumenta ligeiramente, situação que corrobora a revisão de literatura, no que se refere à remoção de partículas coloidais com cargas negativas, com recurso a processos de coagulação e floculação.

6.4. Fase IV – Ensaio em estação piloto

Considerando o discutido na Fase III.e, optou-se por reproduzir, na estação piloto, as condições da Fase III.c (doseamento de LETA triturada com água residual acidificada a pH 6), aplicando uma concentração de 2,5 g/L de LETA, a que corresponde uma concentração de 114 mg/L de carbono.

A figura 6.26 apresenta as eficiências de remoção referentes aos parâmetros em estudo, com exceção do pH, ao longo do ensaio em contínuo, lembrando que só se iniciou o doseamento de LETA posteriormente à recolha do sobrenadante referente ao tempo 0. As características dos sobrenadantes recolhidos que serviram de base ao cálculo das eficiências de remoção encontram-se na tabela VIII.1, no Anexo VIII, e as eficiências de remoção na tabela VIII.2 do mesmo anexo.

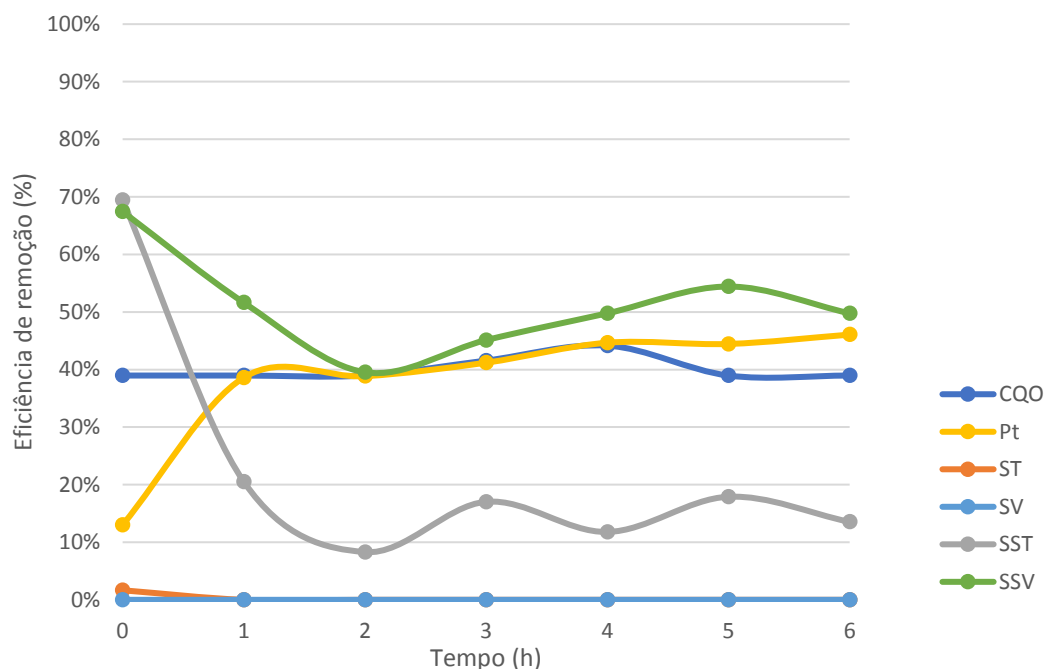


Figura 6.26 Fase IV – Eficiências de remoção relativas ao ensaio em estação piloto

Pela análise da figura, depreende-se que ao fim de 2 horas todos os parâmetros em estudo se encontram estabilizados no decantador. Os parâmetros CQO, ST e SV mantêm-se aproximadamente constantes ao longo de todo o ensaio, o que sugere que não existe influência do doseamento de LETA na remoção destes parâmetros.

Ao contrário do que foi constatado no ensaio *jar-test* (remoção de 64 % para SST e 72 % para SSV), há uma redução brusca na eficiência de remoção do parâmetro SST, de 70 % para 8 %, estabilizando entre valores de 10 e 20 %. O parâmetro SSV acompanha este decréscimo nas primeiras 2 horas, de forma menos brusca, passando de uma eficiência de 67 % para 40 %. Contudo, a partir desse ponto a eficiência de remoção de SSV aumenta, atingindo um valor de 54 %, correspondente às 5 horas após o início da experiência, voltando a diminuir nas 6 horas. Desta forma, o comportamento deste parâmetro é inconclusivo.

No que se refere ao parâmetro P_i , é possível constatar um aumento progressivo na primeira hora, estabilizando numa remoção de cerca de 40 %. A partir das 3 horas nota-se um ligeiro aumento de remoção atingindo os 46 %. Seria expectável que, em caso de prolongamento do ensaio, estas eficiências continuassem a sofrer um aumento ligeiro, já que a remoção de fósforo no ensaio *jar-test* relativo à Fase III.c alcança valores de 62 %.

A figura 6.27 diz respeito à variação de pH ao longo do ensaio.

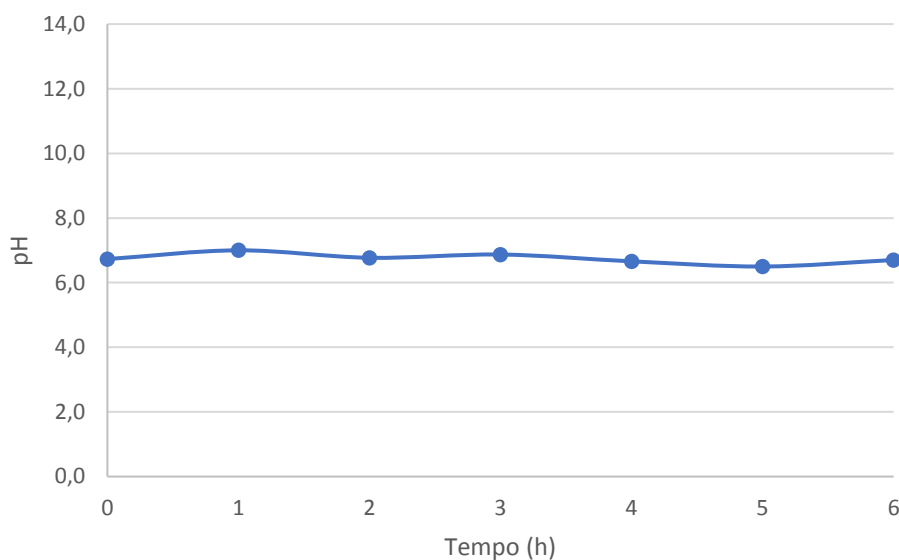


Figura 6.27 Fase IV – Variação de pH ao longo do doseamento de LETA no ensaio em estação piloto

O pH mantém-se sensivelmente constante ao longo do ensaio, variando entre valores de 6,5 e 7,0, corroborando com os resultados dos ensaios *jar-test* da Fase II e III.

7. Conclusões

Com a presente dissertação é possível concluir que a aplicação da LETA de Penha Garcia em DPA poderá constituir uma boa solução para o incremento de remoção de fósforo. Nos ensaios *jar-test* (Fase III), foram verificadas, para o melhor resultado, eficiências de remoção de P_t elevadas, atingindo valores na ordem dos 60 %, para uma concentração de 2,5 g/L de LETA triturada (114 mg C/L) e com água acidificada a pH 6, o que constitui um acréscimo de cerca de 40 % em relação ao controlo (19 %). Estes valores encontram-se próximos das eficiências referidas na revisão da literatura para a remoção de fósforo numa DPA (tabela 2.2).

Por outro lado, a acidificação da água residual bruta acarreta custos elevados de reagentes para esse fim, havendo a necessidade de efetuar um estudo técnico-económico para avaliar a viabilidade dessa solução. De referir ainda que a adição de LETA à água residual bruta, sem acidificar, atinge eficiências na ordem dos 50 % para concentrações de 2,5 g/L de LETA, triturada ou não triturada, com um acréscimo de remoção de ~30 % em relação ao controlo (~20%), sendo que as remoções associadas ao doseamento de LETA triturada são ligeiramente mais elevadas em relação à LETA não triturada. Este facto sugere que, apesar da lama não triturada apresentar uma melhor sedimentabilidade, a LETA triturada pode potenciar a remoção de fósforo.

Um aumento de dose aparenta promover uma maior remoção de fósforo, podendo alcançar valores próximos dos 80 %. Importa salientar que o acréscimo de remoção deste nutriente pode não estar associado diretamente à presença de CAP na LETA, dada a quantidade de reagentes nela disponibilizados, nomeadamente o coagulante pré-polimerizado de alumínio, utilizado na ETA de Penha Garcia.

Contudo, a utilização da LETA em questão como coagulante provoca um aumento significativo na concentração de SST, o que remete para um acréscimo de turvação. Este facto pode constituir um inconveniente caso não seja possível a redução da concentração de SST, respeitando a legislação em vigor, nos processos subsequentes à DPA, nomeadamente no tratamento biológico e na decantação secundária.

Face ao referido, o tipo de coagulação predominante será por adsorção e neutralização de partículas.

Relativamente à CQO, os resultados ficaram aquém do esperado, considerando a revisão de literatura, no sentido de não haver um aumento de remoção. Contudo, apesar das oscilações nos resultados referentes aos ensaios *jar-test*, foi possível verificar uma eficiência de remoção constante, aquando do ensaio piloto, de 40 %, o que sugere que o doseamento desta LETA não influencia a remoção deste parâmetro. Este facto pode não constituir um inconveniente, devido à necessidade de assegurar uma razão F/M adequada no reator biológico.

8. Considerações finais

Para a realização de estudos futuros, poderá ser relevante avaliar a capacidade de adsorção do CAP presente na LETA, com vista a testar se o acréscimo de remoção de fósforo observado advém deste adsorvente ou de outro tipo de reagente presente na lama.

Deverá ser considerado um aumento de horas de funcionamento da estação piloto, com vista a regularizar os parâmetros avaliados que não estabilizaram durante o ensaio do presente estudo. De referir que, com o aumento do período de funcionamento, a acumulação de lama na tubagem de ligação ao decantador deverá ser controlada com o intuito de evitar a obstrução da mesma.

Uma vez que a aplicação de LETA provoca um incremento de SST no sobrenadante, é imperativa uma avaliação dos processos subsequentes ao tratamento primário, nomeadamente o tratamento biológico, no sentido de verificar se há uma diminuição deste parâmetro no efluente tratado, sem a necessidade de introdução de mais processos. Relativamente ao acréscimo de lamas primárias afluentes ao digestor, deverá ser estudado o seu potencial na produção de biogás.

A adição de um floculante, combinado com o doseamento de LETA, também poderá ser considerada em ensaios futuros, com vista a potenciar a agregação de partículas e otimização destes processos, reduzindo as cargas de sólidos observadas nos sobrenadantes.

Segundo Streicher *et al.* (2016), será uma boa opção o doseamento de CAP no reator biológico. Tendo este facto em consideração, poderá ser ponderada a possibilidade de aplicar a LETA com esta componente no reator biológico, simulando o tratamento numa estação piloto.

9. Referências Bibliográficas

- Adekunle, A. A., Badejo, A. A., Olusola, A. O., & Adeyemo, J. O. (2017). CHARACTERISTICS OF SLUDGE FROM DIFFERENT WATER TREATMENT PLANTS. *Journal of Experimental Research*, 5(2). <https://doi.org/10.1191/0961203303lu330oa>
- Águas de Portugal. (n.d.). Saneamento de Águas Residuais. Retrieved from <https://www.adp.pt/pt/?id=61&img=26&bl=6>
- Ahmad, T., Ahmad, K., & Alam, M. (2016). Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.073>
- Altmann, J., Sperlich, A., & Jekel, M. (2015). Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal. *Water Research*, 84, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.023>
- Babatunde, A. O., & Zhao, Y. Q. (2007). Constructive approaches towards water treatment works sludge management : an international review of beneficial re-uses. *Environmental Science and Technology*, 37(1–2), 129–164. <https://doi.org/10.1109/TE.2009.2027333>
- Bhaduri, A., Bogardi, J., Pahl-wostl, C., Vo, C., Alcamo, J., & Rockstro, J. (2013). Towards a sustainable water future : shaping the next decade of global water research, 708–714. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2013.10.012>
- Bonilla-petriciolet, A., & Aguascalientes, I. T. De. (2019). *Adsorption in Water Treatment. Chemistry Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14390-2>
- Çeçen, F., & Aktas, O. (2011). Fundamentals of Adsorption onto Activated Carbon in Water and Wastewater Treatment. In *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment* (First, pp. 13–41). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Chagnon, F., & Harleman, D. R. F. (1992). An Introduction to Chemically Enhanced Primary Treatment, 1–5. Retrieved from http://www.fastonline.org/CD3WD_40/ASDB_SMARTSAN/Introduction_to_CEPT.pdf
- Daltin, D. (2011). *Tensioativos - Química, Propriedades e Aplicações*.
- Dassanayake, K. B., Jayasinghe, G. Y., Surapaneni, A., & Hetherington, C. (2015). A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges. *Waste Management*, 38(1), 321–335.

- Davis, C. C., & Edwards, M. (2014). Coagulation with hydrolyzing metal salts: Mechanisms and water quality impacts. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(4), 303–347.
- De Feo, G., De Gisi, S., & Galasso, M. (2012). Chemically Assisted Primary Sedimentation: A Green Chemistry Option. *Green Chemistry for Sustainability: Green Technologies for Wastewater Treatment Energy Recovery and Emerging Compounds Removal*.
- Droste, R. L., & Gerh, R. L. (2018). *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. John Wiley & Sons (2nd ed.). New York, USA.
- Duan, J., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*.
- ERSAR, E. R. dos S. de Á. e R. (2018). *RELATÓRIO ANUAL DOS SERVIÇOS DE ÁGUAS E RESÍDUOS EM PORTUGAL* (Vol. 2).
- FCT-UNL, & Águas de Lisboa e Vale do Tejo. (2016). *Ensaio de decantação primária assistida - Relatório síntese*.
- Ghernaout, D., & Ghernaout, B. (2012). Sweep flocculation as a second form of charge neutralisation: a review. *Desalination and Water Treatment*, 15–28.
- Godbold, P., Lewin, K., Graham, A., & Barker, P. (2003). The potential reuse of water utility products as secondary commercial materials. *WRc*.
- Guan, X. H., Chen, G. H., & Shang, C. (2005). Re-use of water treatment works sludge to enhance particulate pollutant removal from sewage. *Water Research*, 39(15), 3433–3440.
- Hu, Y., Zhao, Y., Zhao, X., & Kumar, J. L. G. (2012). High rate nitrogen removal in an alum sludge-based intermittent aeration constructed wetland. *Environmental Science and Technology*, 46(8), 4583–4590.
- Kyncl, M. (2008). Opportunities for water treatment sludge re-use možnosti využití odpadních vodárenských kalů. *GeoScience Engineering, LIV(1)*, 11–22.
- Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Derome, C., Buleté, A., Vulliet, E., ... Rocher, V. (2016). Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1102–1109. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.018>
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., & Sillanpää, M. (2010). Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159(2), 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.007>

- Metcalf, & Eddy. (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, fifth edition*.
- Muzenda, E. (2012). Chemically Enhanced Primary Treatment of Screened De – Gritted Sewage Effluent. *International Conference on Chemical Engineering and Its Applications (ICCEA'2012), 2028*. Retrieved from <http://psrcentre.org/images/extraimages/912010.pdf>
- Neupane, D. R., Riffat, R., Murthy, S. N., Peric, M. R., & Wilson, T. E. (2008). Influence of source characteristics, chemicals, and flocculation on chemically enhanced primary treatment. *Water Environmental Research, 80*(4), 331–338.
- Ødegaard, H. (1998). Optimised particle separation in the primary step of wastewater treatment. *Water Science and Technology, 37*(10), 43–53.
- PENSAAR 2020. (2015). *PENSAAR 2020* (Vol. 2).
- Poon, C. S., & Chu, C. W. (1999). The use of ferric chloride and anionic polymer in the Chemically Assisted Primary Sedimentation Process. *Chemosphere, 39*(10), 1573–1582.
- SIMARSUL. (n.d.). Fernão Ferro. Retrieved from <https://www.simarsul.adp.pt/content/fernaoferro>
- Streicher, J., Ruhl, A. S., Gnirß, R., & Jekel, M. (2016). Where to dose powdered activated carbon in a wastewater treatment plant for organic micro-pollutant removal. *Chemosphere, 156*, 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.123>
- Tech, M. (2016). The Reuse of Dewatered alum sludge collected from Water Treatment Plant for Phosphorous Removal in Domestic Waste Water. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET), 03*(07), 1546–1549.
- Teleman, D., Wilderer, P. A., Teodosiu, C., & Kötze, T. (2004). Evaluation of physical-chemical treatment alternatives of primary wastewater treatment. *Environ. Eng. Manage. J., 3*(January 2015). <https://doi.org/10.1149/1.3545964>
- Teodosiu, C., Gilca, A., Barjoveanu, G., & Fiore, S. (2018). Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>
- Verlicchi, P., & Masotti, L. (2000). Reuse of drinking water treatment plants sludges in agriculture: problems, perspectives and limitations. In *Proceedings of the 9th International Conference on the FAO ESCORENA Network on Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture* (pp. 67–73). Gargano, Italy.
- Wang, L. K., Hung, Y. T., & Shamas, N. K. (2005). *Handbook of Environmental Engineering: Physicochemical Treatment Processes*.

Wei, H., Gao, B., Ren, J., Li, A., & Yang, H. (2018). Coagulation / flocculation in dewatering of sludge : A review. *Water Research*, 143(2015), 608–631. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.029>

WWAP. (2018). *The United Nations World Water Development Report 2018 Report: Nature-Based Solutions for Water*.

Anexo I – Metodologia para determinação da CQO

Fonte: Prof.^a Doutora Maria da Conceição Santos (Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia – U.N.L.)

Princípio do método

Para a determinação do oxigénio equivalente à matéria orgânica, utiliza-se um oxidante químico forte em quantidade conhecida, como o dicromato de potássio.

A oxidação deve ser feita num meio fortemente ácido, à temperatura de ebulição e o dicromato de potássio doseado em excesso. No final da reação, quantifica-se o excedente do oxidante utilizado através de uma titulação com uma solução de sulfato ferroso amoniacal de título conhecido.

O valor da CQO é calculado a partir da quantidade de dicromato consumido pelas matérias dissolvidas e em suspensão (1mol de $\text{Cr}_2\text{O}_{7-7}$ é equivalente a 1,5 mol de O_2).

Reagentes

- Ácido sulfúrico, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Ácido sulfúrico – Sulfato de prata;
- Dicromato de potássio;
- Sulfato de ferro (II) e amónio;
- Hidrogenoftalato de potássio;
- Ferroína.

Equipamento

- Aparelho de refluxo;
- Digestor: recod/6 da G. Vitaddini;
- Bureta de precisão, com 25mL de capacidade;
- Reguladores de ebulição;
- Agitador e barra magnéticos.

Procedimento

1. Dilua 10,0 mL da solução padrão de referência de dicromato de potássio em 100 mL de ácido sulfúrico e titule com a solução de sulfato de ferro (II) e amónio, na presença de 2 ou 3 gotas de indicador ferroína;
2. Faça uma toma de 10,0 mL de amostra (diluída se necessário) para um tubo do aparelho de refluxo, adicionando 5,00 mL da solução de dicromato de potássio e alguns reguladores de ebulição, agitando cuidadosamente;

3. Junte lentamente e com precaução 15 mL da mistura de ácido sulfúrico com sulfato de prata, fechando de imediato o tubo de ensaio com o refrigerante;
4. Leve a mistura reacional à ebulição em 10 minutos e continue a ebulição durante mais 110 minutos, mantendo a mistura reacional a $148^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$;
5. Arrefeça o tubo em água fria até atingir os 60°C , lavando simultaneamente o refrigerante com uma pequena quantidade de água.
6. Retire o refrigerante e dilua a mistura reacional a cerca de 75 mL. Arrefeça até à temperatura ambiente;
7. Titule o excesso de dicromato com a solução de sulfato de ferro (II) e amónio, na presença de 1 ou 2 gotas da solução indicadora de ferroína.

Ensaio em branco: Efetuar em paralelo dois ensaios em branco com cada série de determinações, seguindo o procedimento de determinação da CQO, substituindo a toma de amostra por 10,0 mL de água destilada.

Cálculos

A carência química de oxigénio, expressa em miligramas por litro, é dada pela seguinte equação:

$$CQO (mgO_2.L^{-1}) = \frac{8000 \times c \times (V_1 - V_2)}{V_0}$$

Onde:

8000 – Massa molar, em miligrama por litro, de $\frac{1}{2}$ de O_2 ;

c – Concentração, em moles por litro, da solução de sulfato de ferro (II) e amónio;

V_0 – Volume, em mililitros, da toma para ensaio antes da diluição;

V_1 – Volume, em mililitros, da solução de sulfato de sulfato de ferro (II) e amónio consumida no ensaio em branco;

V_2 – Volume, em mililitros, da solução de sulfato de ferro (II) e amónio consumida no ensaio com a amostra.

A concentração, c, expressa em moles por litro, da solução de sulfato de ferro (II) e amónio, é dada pela fórmula:

$$c = \frac{10,0 \times 0,04 \times 6}{V} = \frac{2,4}{V}$$

Onde V é o volume, em mililitros, da solução de sulfato de ferro (II) e amónio consumida na titulação determinada no ponto 1 do procedimento.

Anexo II – Metodologia para determinação do pH (método potenciométrico)

Fonte: Prof.^a Doutora Maria da Conceição Santos (Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia – U.N.L.)

Princípio do método

O método potenciométrico baseia-se na diferença de potencial que se estabelece entre um eletrodo de vidro e outro de referência (calomelanos), quando mergulhados na mesma solução. Esta diferença de potencial é função linear do pH da solução.

Reagentes

Os reagentes utilizados neste método têm como único objetivo a calibração do eletrodo de pH:

- Solução para o padrão de pH 4;
- Solução para o padrão de pH 7;
- Solução para o padrão de pH 10.

Equipamento

- Soluções tampão de calibração;
- Medidor de pH, composto por um eletrodo combinado de pH de referência, com um eletrodo de compensação automática da temperatura;
- Agitador e barra magnéticos.

Procedimento

1. Calibre o eletrodo combinado de pH com as soluções de pH 7 e 4 ou 7 e 10, conforme a gama de pH em que poderá situar-se o pH da amostra;
2. Depois de calibrado coloque o eletrodo na amostra, suspendendo-o na solução de forma a não tocar nas paredes do recipiente e registre o valor obtido. Pode agitar-se a solução, no entanto deve-se esperar que esta repouse antes de se registar o valor. Em alternativa, pode-se colocar a amostra em agitação, durante 15 segundos, num agitador magnético. Depois de desligar a agitação deve-se aguardar que o pH estabilize durante 2 minutos antes de registar a leitura obtida no medidor de pH.

Nos casos em que a leitura sofra alguns desvios, deve-se aguardar até que estabilize antes de se registar o valor final. Se a leitura não estabilizar, deve-se calibrar novamente o eletrodo. Se o desempenho do eletrodo na calibração for aceitável, regista-se o valor atingido após 5 minutos de permanência do eletrodo na amostra, o desvio pode ser devido a alterações químicas em progresso na amostra e não a deficiência do eletrodo;

3. Registe o valor de pH com duas casas decimais;

4. Lave o elétrodo com água destilada e seque-o entre cada medição. Quando não estiver em utilização, o elétrodo deve de estar mergulhado em água destilada ou numa solução tampão. Os elétrodos novos devem ser limpos com uma solução ácida fraca (0,01 M) e subsequentemente mergulhados na solução tampão de pH 4.

Anexo III – Metodologia para determinação de sólidos

Fonte: Prof.^a Doutora Maria da Conceição Santos (Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia – U.N.L.)

Sólidos Totais (ST)

Princípio do método

A determinação dos sólidos totais realiza-se através da evaporação e secagem de uma amostra de volume conhecido, num cadinho previamente tarado.

Equipamento

- Cadinho de porcelana;
- Balança analítica: modelo AG204 da *Mettler Toledo*;
- Banho de ebulição: modelo Precistern de 6 posições da *Selecta*;
- Estufa: modelo OF-11E da *Lab. Companion*;
- Exsicador.

Procedimento (ST)

1. Coloque um cadinho de porcelana na estufa a 103-105°C durante 1 a 2 horas;
2. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça;
3. Pese o cadinho na balança analítica e registe o seu peso (A) (g);
4. Meça, com pipeta, um volume V (mL) de amostra para o cadinho;
5. Leve a evaporar a amostra em banho-maria;
6. Após a amostra ter-se evaporado, coloque o cadinho na estufa a 103-105°C durante 1 a 2 horas;
7. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça;
8. Pese o cadinho em balança analítica (B_1);
9. Volte a colocar o cadinho na estufa durante 1 a 2 horas;
10. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça;
11. Pese o cadinho em balança analítica (B_2);
12. Se $B_1 - B_2 < 0,5\text{mg}$, considere B_2 o peso final (B) (g). Caso contrário repita o procedimento descrito nas etapas 9 a 11, até obter um peso que não difira do anterior mais de 0,5mg.

Procedimento (STV)

1. Coloque o cadinho com ST secos na mufla a 550 °C durante 1 hora;
2. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça;
3. Pese o cadinho em balança analítica (C) (g).

Cálculos

$$ST \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{B - A}{V_{\text{amostra}}} \times 10^6$$

$$STV \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{B - C}{V_{\text{amostra}}} \times 10^6$$

Sólidos Suspensos Totais (SST)

Princípio do método

A determinação dos sólidos suspensos totais realiza-se através da filtração e secagem de uma amostra de volume conhecido, num cadinho previamente tarado.

Equipamento

- Cadinho de porcelana;
- Balança analítica: modelo AG204 da *Mettler Toledo*;
- Estufa: modelo OF-11E da *Lab. Companion*;
- Exsicador;
- Membrana de microfibras de vidro do tipo MFV3 da *Filter-Lab*, equivalente ao GF/C da *Whatman*;
- Filtração em vácuo, composta por:
 - Copo;
 - Porta-filtros;
 - Bomba: modelo N035AN.18 da *KNF*;
 - *Kitasato*;
 - Frasco de 3 tubuladuras;
 - Garras.
- Forno de mufla: modelo K114 da *Heraeus Instruments*.

Procedimento (SST)

1. Coloque um cadinho de porcelana com uma membrana de microfibras de vidro na estufa a 103-105°C durante 1 a 2 horas;
2. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça;
3. Pese o cadinho na balança analítica e registre o seu peso (*A*) (g);
4. Coloque a membrana filtrante no porta-filtros para filtração em vácuo
5. Meça, com pipeta, um volume *V* (mL) e filtre-a em vácuo moderado para evitar danificar o filtro. Deixe secar o filtro, retire-o e coloque-o no cadinho;
6. Coloque o cadinho na estufa a 103-105°C durante 1 a 2 horas;
7. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça:

8. Pese o cadinho em balança analítica (B_1');
9. Volte a colocar o cadinho na estufa durante 1 a 2 horas;
10. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça;
11. Pese o cadinho em balança analítica (B_2');
12. Se $B_1' - B_2' < 0,5\text{mg}$, considere B_2' o peso final (B) (g). Caso contrário repita o procedimento descrito nas etapas 9 a 11, até obter um peso que não difira do anterior mais de 0,5 mg.

Procedimento (SSV)

1. Coloque o cadinho com a membrana filtrante e SST secos na mufla a 550 °C durante 1 hora;
2. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça;
3. Pese o cadinho em balança analítica (C') (g).

Cálculos

$$SST (mg.L^{-1}) = \frac{B' - A'}{V_{amostra}} \times 10^6$$

$$SSV (mg.L^{-1}) = \frac{B' - C'}{V_{amostra}} \times 10^6$$

Anexo IV – Metodologia para determinação do Fósforo Total

Fonte: Prof.^a Doutora Maria da Conceição Santos (Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia – U.N.L.)

Princípio do método

Redução de todas as formas de fósforo a ortofosfatos através de digestão com ácido sulfúrico e persulfato de amónio. O molibdato de amónio em conjunto com o tartarato de potássio e antimónio reagem em meio ácido com os ortofosfatos para formar o ácido fosfomolibdico, o qual é reduzido pelo ácido ascórbico a azul de molibdénio.

Regentes

- Solução de ácido sulfúrico;
- Persulfato de amónio (sólido) ou persulfato de potássio (sólido);
- Fenolftaleína;
- Hidróxido de sódio (1 N);
- Hidróxido de sódio (6 N);
- Solução concentrada e solução padrão de fosfato;
- Ácido sulfúrico (5 N);
- Solução de tartarato de potássio e antimónio;

Reagente combinado: misture os reagentes acima mencionados nas seguintes proporções: 50 mL de H₂SO₄, 5 N; 5 mL de solução de tartarato de potássio e antimónio; 15 mL de solução de molibdato de amónio; e 30 mL de solução de ácido ascórbico. Agite entre cada adição. Espere que todos os reagentes estejam à temperatura ambiente antes de os misturar, e adicione-os segundo a ordem referida. Se observar a formação de um precipitado no reagente combinado agite o balão que o contém e aguarde alguns minutos até que a turvação desapareça. O reagente é estável durante 4 horas.

Equipamento

- Autoclave;
- Espectrofotómetro com possibilidade de efetuar leituras a 880 nm;
- Material de vidro lavado com ácido.

Procedimento

1. Pipete aproximadamente 75 mL de amostra para um frasco de digestão de 100 mL;
2. Adicione 2 gotas de fenolftaleína (se aparecer uma coloração rosa adicione, gota a gota, ácido sulfúrico até neutralizar a cor);
3. Adicione 1 mL da solução de ácido sulfúrico e 0,4 g de (NH₄)₂S₂O₈ sólido ou 0,5 g de K₂S₂O₈ sólido;

- Coloque o frasco de digestão no autoclave, a uma pressão entre 98 e 137 kPa, durante 30 minutos (em alternativa ferva durante 30 a 40 minutos ou até obter um volume final de 10 mL);

Nota: alguns compostos organofosforados podem necessitar de um período de digestão de 90 a 120 minutos para que a mesma se complete

- Arrefeça.
- Neutralize com a solução de NaOH até ao aparecimento de uma ligeira coloração rosa.
- Transfira a amostra para um balão volumétrico de 100 mL e perfaça-o com água destilada. Em algumas amostras pode ocorrer a formação de um precipitado, no entanto não se deve proceder à sua filtração;
- Prepare uma curva de calibração com uma série de padrões contendo ortofosfato, pipetando os volumes de solução padrão de fosfato que constam na Tabela IV.1 para um copo de 100 mL ou frasco de digestão. Adicione água destilada até cerca de 75 mL e submeta estas soluções ao mesmo tratamento de digestão a que submeteu a amostra.

Tabela IV.1 Volume da solução padrão e concentração de fósforo para elaboração da curva de calibração

<i>Volume de solução padrão (mL)</i>	<i>Concentração de fósforo ($\mu\text{g P-PO}_4^{3-}$ em 50 mL)</i>
0	0
0,4	0,5
2,0	2,5
4,0	5,0
6,0	7,5
8,0	10,0
10,0	12,5

- Arrefeça e neutralize com a solução de NaOH até ao aparecimento de uma ligeira coloração rosa;
- Transfira as amostras para balões volumétrico de 100 mL e perfaça-os com água destilada;
- Adicione 8,0 mL do reagente colorimétrico e aguarde pelo menos 10 minutos, mas não mais de 30 minutos, pelo desenvolvimento da cor;
- Meça a absorvência no espectrofotómetro.

Anexo V – Resultados da análise da LETA (REQUIMTE)

Eager 300 Summarize Results

Date : 02-11-2018 at 15:00:20
 Method Name : NCHS
 Method Filename : Nov18.mth

*Prof Pedro Paulo
 DCEA
 Reg. 18-A/26*

Group No : 1 Sample Name	Element % Nitrogen%	Carbon%	Hydrogen%	Sulphur%
Lamas seca	0.99	20.32	3.10	0.22
Lamas seca	0.94	21.00	3.13	0.21

Component Name	2 Sample(s) in Group No : 1 Average	Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen%	0.97	3.535535E-02	3.6638	0.0013
Carbon%	20.66	.4808328	2.3274	0.2312
Hydrogen%	3.12	2.121335E-02	0.6810	0.0005
Sulphur%	0.21	7.071072E-03	3.2889	0.0001

Group No : 2 Sample Name	Element % Nitrogen%	Carbon%	Hydrogen%	Sulphur%
Lamas húmida	0.25	4.41	6.61	0.00
Lamas húmida	0.25	4.69	7.41	0.00

Component Name	2 Sample(s) in Group No : 2 Average	Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen%	0.25	0	0.0000	0.0000
Carbon%	4.55	.19799	4.3514	0.0392
Hydrogen%	7.01	.5656852	8.0697	0.3200
Sulphur%	0.00	0	0.0000	0.0000

Anexo VI – Eficiências de remoção da Fase II

Tabela VI.1 Fase II – Eficiências de remoção referentes aos ensaios *jar-test* efetuados na Fase II

[LETA] g/L	CQO	ST	SV	SST	SSV	P _t
0,0	45%	29%	53%	72%	74%	21%
0,5	57%	31%	51%	77%	78%	27%
1,0	61%	29%	49%	73%	75%	33%
1,5	59%	31%	53%	69%	77%	40%
2,0	54%	30%	51%	69%	75%	43%
2,5	46%	31%	54%	67%	75%	49%
3,0	55%	28%	59%	68%	78%	53%
3,5	62%	24%	51%	63%	75%	64%
4,0	59%	30%	62%	66%	77%	69%
4,5	55%	29%	62%	65%	77%	72%
5,0	57%	29%	60%	65%	77%	74%

Anexo VII – Caracterização de sobrenadantes dos ensaios *jar-test* da Fase III

Tabela VII.1 Fase III.a – Caracterização de sobrenadantes recuperados no ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA não triturada

Copo	[LETA] g/L	[C] mg/L	pH -	CQO mg/L	ST mg/L	SV mg/L	SST mg/L	SSV mg/L	P _t mg/L
ARB	-	-	7,2	821	1009	537	392	347	15,3
1	0,0	0,0	7,6	478	680	252	84	76	12,3
2	0,5	22,8	7,1	349	694	262	92	76	11,2
3	1,0	45,5	7,1	322	718	274	106	86	10,2
4	1,5	68,3	7,3	340	700	252	120	80	9,2
5	2,0	91,0	7,2	377	706	262	120	88	8,7
6	2,5	113,8	7,1	441	692	248	130	88	7,7

Tabela VII.2 Fase III.a – Eficiências de remoção referentes ao ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA não triturada

Copo	CQO	ST	SV	SST	SSV	P _t
1	42%	33%	53%	79%	78%	20%
2	57%	31%	51%	77%	78%	27%
3	61%	29%	49%	73%	75%	33%
4	59%	31%	53%	69%	77%	40%
5	54%	30%	51%	69%	75%	43%
6	46%	31%	54%	67%	75%	49%

Tabela VII.3 Fase III.a – Caracterização de sobrenadantes recuperados no ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA triturada

Copo	[LETA] g/L	[C] mg/L	pH -	CQO mg/L	ST mg/L	SV mg/L	SST mg/L	SSV mg/L	P _t mg/L
ARB	-	-	7,2	821	1009	537	392	347	15,3
1	0,0	0	7,4	441	684	250	80	80	12,2
2	0,5	23	7,6	323	712	264	102	76	10,7
3	1,0	46	7,5	460	710	268	144	118	10,9
4	1,5	68	7,5	423	724	278	122	86	8,9
5	2,0	91	7,5	414	698	250	114	82	7,9
6	2,5	114	7,6	405	694	246	132	88	7,0

Tabela VII.4 Fase III.a – Eficiências de remoção referentes ao ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA triturada

Copo	CQO	ST	SV	SST	SSV	P _t
1	46%	32%	53%	80%	77%	20%
2	61%	29%	51%	74%	78%	30%
3	44%	30%	50%	63%	66%	29%
4	48%	28%	48%	69%	75%	42%
5	50%	31%	53%	71%	76%	49%
6	51%	31%	54%	66%	75%	54%

Tabela VII.5 Fase III.b – Caracterização de sobrenadantes recuperados no ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA não triturada a uma água residual acidificada a pH 7,0

Copo	[LETA] g/L	[C] mg/L	pH -	CQO mg/L	ST mg/L	SV mg/L	SST mg/L	SSV mg/L	P _t mg/L
ARB	-	-	7,8	450	632	291	222	214	9,9
1	0,0	0	7,6	173	518	184	66	60	8,3
2	0,5	23	7,5	173	516	178	74	70	7,7
3	1,0	46	7,7	173	514	162	96	72	7,1
4	1,5	68	7,7	182	528	168	130	130	6,7
5	2,0	91	7,6	190	554	192	114	80	5,4
6	2,5	114	7,7	190	534	176	112	78	4,1

Tabela VII.6 Fase III.b – Eficiências de remoção referentes ao ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA não triturada a uma água residual acidificada a pH 7,0

Copo	CQO	ST	SV	SST	SSV	P _t
1	67%	18%	37%	70%	72%	15%
2	67%	18%	39%	67%	67%	21%
3	67%	19%	44%	57%	66%	27%
4	65%	16%	42%	41%	39%	31%
5	63%	12%	34%	49%	63%	45%
6	63%	16%	40%	50%	64%	58%

Tabela VII.7 Fase III.b – Caracterização de sobrenadantes recuperados no ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA não triturada a uma água residual acidificada a pH 6,5

Copo	[LETA] g/L	[C] mg/L	pH -	CQO mg/L	ST mg/L	SV mg/L	SST mg/L	SSV mg/L	P _t mg/L
ARB	-	-	8,0	408	632	291	222	214	9,6
1	0,0	0	6,8	250	590	234	70	70	8,5
2	0,5	23	6,8	260	584	206	96	78	7,5
3	1,0	46	6,7	250	632	262	98	79	7,1
4	1,5	68	6,8	232	602	234	130	76	6,4
5	2,0	91	7,1	195	626	238	100	78	5,5
6	2,5	114	6,8	195	640	266	118	84	5,2

Tabela VII.8 Fase III.b – Eficiências de remoção referentes ao ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA não triturada a uma água residual acidificada a pH 6,5

Copo	CQO	ST	SV	SST	SSV	P _t
1	36%	7%	20%	68%	67%	8%
2	33%	8%	29%	57%	64%	18%
3	36%	0%	10%	56%	63%	23%
4	40%	5%	20%	41%	64%	30%
5	50%	1%	18%	55%	64%	41%
6	50%	0%	9%	47%	61%	44%

Tabela VII.9 Fase III.b – Caracterização de sobrenadantes recuperados no ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA não triturada a uma água residual acidificada a pH 6,0

Copo	[LETA] g/L	[C] mg/L	pH -	CQO mg/L	ST mg/L	SV mg/L	SST mg/L	SSV mg/L	P _t mg/L
ARB	-	-	7,8	370	632	291	222	214	9,4
1	0,0	0	6,3	192	666	322	74	68	8,4
2	0,5	23	6,2	173	616	280	88	72	7,4
3	1,0	46	6,2	173	628	286	102	78	6,6
4	1,5	68	6,2	173	662	302	106	80	5,4
5	2,0	91	6,2	173	670	314	118	84	4,9
6	2,5	114	6,3	173	636	282	120	80	4,2

Tabela VII.10 Fase III.b – Eficiências de remoção referentes ao ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA não triturada a uma água residual acidificada a pH 6,0

Copo	CQO	ST	SV	SST	SSV	P _t
1	49%	0%	0%	67%	68%	12%
2	54%	3%	4%	60%	66%	22%
3	54%	1%	2%	54%	64%	30%
4	54%	0%	0%	52%	63%	43%
5	54%	0%	0%	47%	61%	48%
6	54%	0%	3%	46%	63%	55%

Tabela VII.11 Fase III.c – Caracterização de sobrenadantes recuperados no ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA triturada a uma água residual acidificada a pH 6,0

Copo	[LETA] g/L	[C] mg/L	pH -	CQO mg/L	ST mg/L	SV mg/L	SST mg/L	SSV mg/L	P _t mg/L
ARB	-	-	8,3	357	751	385	328	292	9,2
1	0,0	0	6,5	219	684	310	86	80	9,1
2	0,5	23	6,3	219	706	334	96	78	8,6
3	1,0	46	6,5	219	694	314	106	84	7,8
4	1,5	68	6,3	201	692	288	152	132	6,4
5	2,0	91	7,0	201	698	314	110	82	5,3
6	2,5	114	6,5	192	690	292	118	82	4,2

Tabela VII.12 Fase III.c – Eficiências de remoção referentes ao ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA triturada a uma água residual acidificada a pH 6,0

Copo	CQO	ST	SV	SST	SSV	P _t
1	45%	9%	19%	74%	73%	19%
2	45%	6%	13%	71%	73%	24%
3	45%	8%	18%	68%	71%	31%
4	50%	8%	25%	54%	55%	43%
5	50%	7%	18%	66%	72%	52%
6	52%	8%	24%	64%	72%	62%

Tabela VII.13 Fase III.d – Eficiências de remoção referentes ao ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA acidificada

Copo	[LETA] g/L	[C] mg/L	pH -	CQO mg/L	ST mg/L	SV mg/L	SST mg/L	SSV mg/L	P _t mg/L
ARB	-	-	8,3	361	751	385	328	292	9,2
1	0,0	0	8,1	229	516	172	76	66	8,8
2	0,5	23	8,1	238	544	190	138	112	7,9
3	1,0	46	8,0	201	546	184	110	64	6,9
4	1,5	68	8,0	201	548	184	124	70	6,3
5	2,0	91	8,0	229	566	208	140	92	5,8
6	2,5	114	8,0	238	592	204	158	92	5,3

Tabela VII.14 Fase III.d – Caracterização de sobrenadantes recuperados no ensaio *jar-test* onde foi aplicada LETA acidificada

Copo	CQO	ST	SV	SST	SSV	P _t
1	37%	31%	55%	77%	77%	5%
2	34%	28%	51%	58%	62%	15%
3	44%	27%	52%	66%	78%	25%
4	44%	27%	52%	62%	76%	31%
5	37%	25%	46%	57%	68%	37%
6	34%	21%	47%	52%	68%	43%

Anexo VIII – Caracterização do sobrenadante e eficiências de remoção do ensaio piloto

Tabela VIII.1 - Caracterização do sobrenadante do ensaio piloto ao longo do tempo

Tempo <i>h</i>	pH -	CQO <i>mg/L</i>	ST <i>mg/L</i>	SV <i>mg/L</i>	SST <i>mg/L</i>	SSV <i>mg/L</i>	P _t <i>mg/L</i>
0h	6,7	216	652	296	70	70	7,9
1h	7,0	216	790	372	182	104	5,6
2h	6,8	216	734	300	210	130	5,6
3h	6,9	207	734	310	190	118	5,3
4h	6,7	198	770	316	202	108	5,0
5h	6,5	243	736	298	188	98	5,1
6h	6,7	216	758	290	198	108	4,9

Tabela VIII.2 – Eficiências de remoção do ensaio piloto ao longo do tempo

Tempo	CQO	ST	SV	SST	SSV	Pt
0h	39%	2%	0%	69%	67%	13%
1h	39%	0%	0%	21%	52%	39%
2h	39%	0%	0%	8%	40%	39%
3h	42%	0%	0%	17%	45%	41%
4h	44%	0%	0%	12%	50%	45%
5h	39%	0%	0%	18%	54%	44%
6h	39%	0%	0%	14%	50%	46%