

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

Remoção da carga orgânica afluyente à ETAR de Tolosa por coagulação-floculação química

Tânia Filipa Lopes Soares

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

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa

Lisboa
2009

Para os meus pais e irmão

Agradecimentos

Terminado este trabalho, quero expressar os mais sinceros agradecimentos a todos os que, de forma directa ou indirecta, contribuíram para que a sua realização fosse possível.

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, um agradecimento muito especial, pelos conselhos e incentivos que me deu, por toda a disponibilidade demonstrada sempre que foi necessário, por todo o apoio incansável, por todos os conhecimentos que me transmitiu, as dúvidas que esclareceu, pelas valiosas sugestões na organização, pela cuidadosa revisão a nível de texto e de gráficos e por tudo aquilo que fez para que este trabalho decorresse sempre da melhor forma possível.

À empresa AdNA, na pessoa Eng.º Joaquim Lizardo, pela possibilidade que me foi dada de poder utilizar como tema de dissertação, por toda a disponibilidade, atenção, colaboração prestada e pela Bolsa de Investigação que me foi atribuída.

Ao GDEH-FCT-UNL por ter disponibilizado o laboratório, todos os equipamentos, reagentes e material de laboratório utilizados nos ensaios laboratoriais.

Ao Professor Eng.º João Morais pelo acompanhamento na realização das campanhas de colheita e no laboratório e pela partilha de conhecimentos.

Ao Professor Eng.º Rui Barbosa pela sua disponibilidade em explicar as noções práticas fundamentais a ter em conta na utilização dos equipamentos de laboratório.

Os meus agradecimentos à Sr.^a Rita Braga e à Sr.^a Rosa, pelo apoio, pela simpatia e disponibilidade no esclarecimento de dúvidas relativas ao funcionamento dos equipamentos e armazenamento de reagentes durante a realização das análises laboratoriais.

Aos meus chefes, Miguel e Glória, por terem facilitado nas alterações de horário de trabalho.

Um agradecimento aos meus amigos e familiares Andreia, Sara, Nuno e Dolores pela paciência e ajuda na melhoria do meu trabalho.

A todos os meus amigos, pelas palavras, companheirismo e pelos momentos de diversão.

Finalmente, quero agradecer aos meus pais, pelo apoio incondicional, pela enorme paciência, compreensão, motivação e carinho.

A todos, MUITO OBRIGADA!

Resumo

A água residual afluyente à ETAR da Vila de Tolosa tem uma forte influência de águas residuais de queijarias, que se localizam na malha urbana de Tolosa. A água residual apresenta elevadas concentrações de CQO, CBO₅ e Óleos e Gorduras. Embora seja uma água residual passível de ser submetida a um processo de biodegradação, o elevado teor de Óleos e Gorduras dificulta os processos de degradação biológica dos substratos orgânicos dissolvidos, colocando problemas de operação na ETAR de Tolosa e a produção de maus odores. Deste modo, torna-se essencial encontrar um processo de separação dos Óleos e Gorduras que permita reduzir significativamente a concentração deste parâmetro químico na água residual que irá ser submetida ao tratamento biológico.

Neste âmbito, realizaram-se ensaios de coagulação-floculação com dois coagulantes recentemente introduzidos no mercado nacional: o Benolex 50 e o Benolex 3010B, que são comercializados pela empresa NETIRA Ambiente. O agente coagulante Benolex 50 é um coagulante orgânico composto por Tanato Quaternário de Amónio. O agente coagulante Benolex 3010B é um coagulante mineral composto por argilas seleccionadas, de origem bentonítica e desengordurantes naturais. Segundo a empresa NETIRA Ambiente, estes agentes coagulantes apresentam um elevado potencial de remoção de Óleos e Gorduras em águas residuais.

Neste contexto, os ensaios de coagulação-floculação tiveram os seguintes objectivos: i) Estudar a aptidão dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B, comercializados pela empresa NETIRA Ambiente, para a redução dos teores de COT, Óleos e Gorduras e matérias em suspensão na água residual afluyente à ETAR de Tolosa; ii) Definir as menores concentrações dos agentes coagulantes que permitem atingir elevadas percentagens de remoção de COT e Óleos e Gorduras.

Por conseguinte, procedeu-se à recolha de amostras na ETAR de Tolosa, em diferentes meses e em diferentes locais na obra de entrada, de modo a analisar-se as diferentes águas residuais que afluem à ETAR. As amostras foram submetidas a ensaios de coagulação-floculação com os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B. Para controlo destes ensaios foram realizadas medições da transmitância (a 580 nm) e do teor de COT nos sobrenadantes das amostras em estudo.

Após as determinações das concentrações de coagulantes que permitiram atingir as maiores percentagens de aumento da transmitância e de remoção de COT, os sobrenadantes foram caracterizados relativamente aos seguintes parâmetros químico-biológicos: pH, CQO total, CBO₅ total, Óleos e Gordura, SST, Azoto Kjeldahl, Fósforo total e Cloretos. As amostras brutas das águas residuais afluyentes à ETAR foram também caracterizadas relativamente a estes parâmetros.

As amostras analisadas apresentaram características variáveis quer em caudal, quer em carga orgânica, mas apresentando sempre elevadas concentrações de CQO total, CBO₅, SST e de Óleos e Gorduras.

Na amostra compósita da água residual mista (efluente industrial de queijarias + efluente da salsicharia + efluente doméstico), as dosagens de 100 mg/l de Benolex 50 e 400 mg/l de Benolex 3010B permitiram obter elevadas percentagens de remoção de SST ($\approx 84\%$), Óleos e Gorduras ($\approx 68\%$) e CQO ($\approx 56\%$) (campanha realizada em Janeiro-09). Na campanha realizada em Junho-09, as dosagens de 125 mg/l Benolex 50 e 500 mg/l de Benolex 3010B permitiram obter percentagens de remoção de SST de $\approx 95\%$, Óleos e Gorduras de $\approx 23\%$ e CQO de $\approx 48\%$.

A amostra compósita colhida em Abril-09, constituída apenas por água residual proveniente de indústrias de produção de queijos, com a adição dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B nas dosagens de 100 mg/l e 300 mg/l, respectivamente, permitiu atingir percentagens de remoção de SST de $\approx 92\%$, Óleos e Gorduras de $\approx 81\%$ e CQO de $\approx 61\%$.

Na amostra compósita colhida em Julho-09, constituída pelo efluente industrial da salsicharia e pelo efluente doméstico, as dosagens de 100 mg/l de Benolex 50 e 300 mg/l de Benolex 3010B permitiram obter elevadas percentagens de remoção de SST ($\approx 96\%$), Óleos e Gorduras ($\approx 83\%$) e CQO ($\approx 50\%$).

Com base nos resultados obtidos nestes ensaios de coagulação-floculação, foi dimensionado um sistema de coagulação-floculação para a ETAR de Tolosa, utilizando os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B, para um caudal de 189 m³/d. Obteve-se uma câmara de mistura rápida com um volume de 0,1 m³, um gradiente de velocidade 800 s⁻¹ e com um tempo de retenção de 60s. Considerou-se uma câmara de mistura lenta com dois compartimentos de igual volume, com um tempo de retenção de 20 minutos e gradientes de velocidade de cerca de 20 s⁻¹ para a câmara 1 e 30 s⁻¹ para a câmara 2, obtendo-se um volume total de cerca de 2,6 m³.

Por fim, efectuou-se uma análise prévia dos custos de implementação do tratamento de coagulação-floculação com os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B na ETAR de Tolosa, tendo-se obtido o valor de custos de construção civil e equipamentos de cerca de 32524 € e os custos de exploração anuais de cerca de 92755 €.

Abstract

The wastewater that flows into the Wastewater Treatment Plant (WTP) of Tolosa Village has a strong influence of cheese-whey effluents coming from cheese-dairies located in the urban area of the Village. The influent of the WTP shows high concentrations of COD, BOD₅ and Oils and Greases. Although this is a wastewater able to be submitted to a biodegradation process, the high content in Oils and Greases makes difficult the biological degradation processes of the dissolved organic substrates, creating operational problems in the WTP and producing unpleasant odors in the vicinity of the WTP. In such way, it is necessary to find a process for the separation of Oils and Greases that allows reducing significantly the concentration of these substances in the wastewater that is subjected to the biological treatment.

Under this scope, coagulation-flocculation assays were performed by using two coagulant agents recently introduced in the Portuguese market: Benolex 50 and Benolex 3010B, which are sold by NETIRA Ambiente Company. Benolex 50 is an organic coagulant agent consisting of a Quaternary Tannate of Ammonium. Benolex 3010B is a mineral coagulant agent consisting of selected clays of bentonite and natural grease cleaners. According to NETIRA Ambiente Company, these coagulant agents show a very high potential to remove Oils and Greases in wastewaters.

In this context, the coagulation-flocculation assays were developed according to the following aims: i) To study the effectiveness of the coagulant agents Benolex 50 and Benolex 3010B, which are sold by NETIRA Ambiente Company, to reduce the concentrations of TOC, Oils and Greases and suspended solids that are present in the influent wastewater of Tolosa WTP; ii) To establish the lower concentrations of the coagulant agents that allow to attain the highest removal percentages of TOC and Oils and Greases.

Samples of the influent wastewater of Tolosa WTP were collected in different months and different points of the incoming work, in order to be possible to collect and study the different wastewaters that flow into the Tolosa WTP. These wastewater samples were submitted to coagulation-flocculation assays with Benolex 50 and Benolex 3010B. In order to control these assays, measurements of transmittance (at 580 nm) and TOC were performed in the supernatants of the samples.

After the concentrations of the coagulant agents that allowed to obtain the highest increase percentages of transmittance and the lowest decrease percentages of COT have been established, the supernatants were characterized for the following biological and chemical parameters: pH, total COD, total BOD₅, Oils and Greases, TSS, Kjeldahl Nitrogen, total P and Chlorides. Raw samples of the influent wastewaters of Tolosa WTP were also characterized for the same biological and chemical parameters.

Wastewaters that were analyzed have shown variable characteristics in terms of flow and organic load, but always showing high concentrations of total COD, BOD₅, TSS and Oils and Greases.

In the composite sample of mixed wastewater (cheese-whey wastewaters + butchery wastewaters + domestic wastewater), the dosages of 100 mg/l Benolox 50 and 400 mg/l Benolox 3010B allowed obtaining high removal percentages of TSS (≈84%), Oils and Greases (≈68%) and COD (≈56%) (sampling campaign of January-09). In the sampling campaign of June-09, the dosages of 125 mg/l Benolox 50 and 500 mg/l Benolox 3010B allowed achieving removal percentages of TSS of ≈95%, Oils and Greases of ≈23% and COD of ≈48%.

In the composite wastewater sample collected in April-09, which was only composed by cheese-whey wastewaters, under the addition of Benolox 50 and Benolox 3010B in the dosages of 100 and 300 mg/l, respectively, it was possible to achieve removal percentages of TSS of ≈92%, Oils and Greases of ≈81% and COD of ≈61%.

Finally, in the composite wastewater sample of July-09, composed by a mixture of wastewaters coming from butchery industry and domestic activities, the dosages of 100 mg/l Benolox 50 and 300 mg/l Benolox 3010B allowed obtaining high removal percentages of TSS (≈96%), Oils and Greases (≈83%) and COD (≈50%).

Based in these results, a coagulation-flocculation system was compartment for Tolosa WTP that uses the coagulant agents Benolox 50 and Benolox 3010B for an average wastewater flow of 189 m³/d. A quick mixing chamber of 0.1 m³ was designed with a velocity gradient of 800 s⁻¹ and with a retention time of 60 s. A slow mixing chamber with two compartments of the same volume was considered having a retention time of 20 minutes and velocity gradients of 20 s⁻¹, for compartment 1, and 30 s⁻¹, for compartment 2. This slow mixing chamber had a total volume of about 2.6 m³.

Finally, an implementation cost analysis of coagulation-flocculation system in Tolosa WTP with Benolox 50 and Benolox 3010B was performed. The construction and equipment cost was of 32524 Euros and the annual operation cost was of 92755 Euros.

Abreviaturas e Simbologia

Abreviaturas

| | |
|---|---|
| AdNA | Águas do Norte Alentejano |
| AgNO ₃ | Nitrato de prata |
| Al(OH) ₃ | Hidróxido de alumínio |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ | Sulfato de Alumínio |
| C | Carbono |
| CaCO ₃ | Carbonato de cálcio |
| CBO | Carência Bioquímica de Oxigénio |
| Cl | Carbono Inorgânico |
| Cl ⁻ | Ião cloreto |
| COT | Carbono Orgânico Total |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| CQO | Carência Química de Oxigénio |
| CT | Carbono Total |
| DGDR | Direcção-Geral de Desenvolvimento Rural |
| ETAR | Estação de Tratamento de Águas Residuais |
| FCT | Faculdade de Ciências e Tecnologia |
| FeCl ₃ | Cloreto Férrico |
| Fe(OH) ₃ | Hidróxido de ferro |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ | Sulfato Férrico |
| GDEH | Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |
| INE | Instituto Nacional de Estatística |
| MADRP | Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas |
| N | Azoto |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| NH ₃ | Amoníaco |
| NH ₄ | Ião-amónio |
| N-Kjeldhal | Azoto Kjeldhal |
| N _T | Azoto Total |
| O ₂ | Oxigénio molecular |
| OD | Oxigénio Dissolvido |
| P | Fósforo |
| P _T | Fósforo Total |
| SST | Sólidos Suspensos Totais |
| UNL | Universidade Nova de Lisboa |

Simbologia

≈ aproximadamente

Índice de Matérias

| | |
|--|----|
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1. Enquadramento e objectivos | 1 |
| 1.2. Vila de Tolosa | 2 |
| 1.2.1. Enquadramento histórico e geográfico | 2 |
| 1.2.2. Queijo Mestiço de Tolosa | 4 |
| 1.2.2.1. Breve Nota Histórica | 4 |
| 1.2.2.2. Características | 4 |
| 1.3. Caracterização da ETAR de Tolosa | 5 |
| 1.3.1. Dados de Funcionamento | 6 |
| 1.3.2. Objectivos de qualidade | 7 |
| 1.3.3. Linha de Tratamento | 8 |
| 1.4. Características gerais de águas residuais | 10 |
| 1.4.1. Indústria do fabrico de queijo | 13 |
| 1.4.1.1. Processo e composição do queijo | 13 |
| 1.4.1.2. Características e fontes da água residual numa indústria de produção de queijos | 16 |
| 1.4.1.2.1. Soro como principal poluente | 19 |
| 1.4.1.3. Alguns processos de tratamento | 19 |
| 1.4.1.3.1. Tratamentos químicos | 20 |
| 1.4.2. Indústria de produção de enchidos | 20 |
| 1.5. Coagulação-Floculação | 21 |
| 1.5.1. Colóides | 22 |
| 1.5.1.1. Dimensões das partículas | 22 |
| 1.5.1.2. Sistemas Coloidais | 22 |
| 1.5.1.2.1. Interação das partículas com o solvente | 22 |
| 1.5.1.3. Propriedades eléctricas | 23 |
| 1.5.2. Factores que afectam a coagulação-floculação | 25 |
| 1.5.3. Coagulação | 27 |
| 1.5.3.1. Mecanismos da coagulação | 27 |
| 1.5.3.2. Coagulantes | 27 |
| 1.5.3.2.1. Escolha e eficácia do coagulante | 29 |
| 1.5.3.3. Adjuvantes de coagulação | 30 |
| 1.5.4. Floculação | 31 |
| 1.5.4.1. Mecanismos de agregação de partículas | 31 |
| 1.5.4.2. Classificação e descrição de floculadores | 32 |
| 1.5.4.2.1. Floculadores Hidráulicos | 32 |
| 1.5.4.2.2. Floculadores Mecânicos | 34 |
| 1.5.4.2.3. Tanques de floculação combinada com sedimentação | 35 |
| 1.5.5. Ensaio utilizado para os estudos da coagulação-floculação | 35 |
| 2. Material e Métodos | 37 |
| 2.1. Amostras analisadas e metodologia de colheita | 37 |
| 2.2. Ensaio de caracterização químico-biológica das amostras compósitas e dos sobrenadantes dos ensaios de coagulação-floculação | 38 |
| 2.2.1. pH | 39 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2.1.1. Método | 39 |
| 2.2.2. CQO total | 39 |
| 2.2.2.1. Método | 39 |
| 2.2.3. CBO ₅ | 40 |
| 2.2.3.1. Método | 40 |
| 2.2.4. Carbono Orgânico Total | 41 |
| 2.2.4.1. Método | 41 |
| 2.2.5. Sólidos Suspensos Totais | 41 |
| 2.2.5.1. Método | 41 |
| 2.2.6. Fósforo Total | 42 |
| 2.2.6.1. Método | 42 |
| 2.2.7. Azoto Kjeldahl | 42 |
| 2.2.7.1. Método | 42 |
| 2.2.8. Óleos e Gorduras | 43 |
| 2.2.8.1. Método | 43 |
| 2.2.9. Cloretos..... | 44 |
| 2.2.9.1. Método | 44 |
| 2.3. Descrição do ensaio coagulação-floculação..... | 44 |
| 2.3.1. Ensaio preliminar de coagulação-floculação das amostras compósitas com o coagulante orgânico Benolex 50 | 46 |
| 2.3.2. Ensaio definitivo de coagulação-floculação das amostras compósitas com o coagulante orgânico Benolex 50 | 46 |
| 2.3.3. Ensaio preliminar de coagulação-floculação das amostras compósitas com o coagulante mineral Benolex 3010B | 47 |
| 2.3.4. Ensaio definitivo de coagulação-floculação das amostras compósitas com o coagulante mineral Benolex 3010B | 47 |
| 2.4. Coagulantes..... | 48 |
| 2.4.1. Benolex 50 | 48 |
| 2.4.2. Benolex 3010B..... | 50 |
| 3. Resultados e discussão | 53 |
| 3.1. Campanha realizada em Janeiro-09 | 53 |
| 3.1.1. Determinações efectuadas no local de colheita..... | 53 |
| 3.1.2. Resultados da caracterização químico-biológica da amostra compósita afluente à ETAR..... | 53 |
| 3.1.3. Resultados dos ensaios de coagulação-floculação..... | 54 |
| 3.1.3.1. Ensaio preliminar de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolex 50..... | 54 |
| 3.1.3.1.1. Determinação do ponto isoeléctrico do coagulante Benolex 50 | 57 |
| 3.1.3.2. Ensaio definitivo de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolex 50..... | 58 |
| 3.1.3.3. Ensaio preliminar de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B..... | 60 |
| 3.1.3.4. Ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B..... | 62 |
| 3.2. Campanha realizada em Abril-09 | 64 |
| 3.2.1. Determinações efectuadas no local de colheita..... | 64 |
| 3.2.2. Resultados da caracterização químico-biológica da amostra compósita afluente à ETAR de Tolosa..... | 65 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.3. Resultados dos ensaios de coagulação-floculação | 66 |
| 3.2.3.1. Ensaio preliminar de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolex 50 | 66 |
| 3.2.3.2. Ensaio definitivo de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolex 50 | 68 |
| 3.2.3.3. Ensaio preliminar de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B..... | 71 |
| 3.2.3.4. Ensaio definitivo de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante mineral Benolex 3010B..... | 72 |
| 3.3. Campanha realizada em Junho-09 | 75 |
| 3.3.1. Determinações efectuadas no local de colheita..... | 75 |
| 3.3.2. Resultados da caracterização químico-biológica da amostra compósita afluenta à ETAR..... | 76 |
| 3.3.3. Resultados dos ensaios de coagulação-floculação | 77 |
| 3.3.3.1. Ensaio preliminar de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolex 50 | 77 |
| 3.3.3.2. Ensaio definitivo de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolex 50 | 80 |
| 3.3.3.3. Ensaio preliminar de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B..... | 82 |
| 3.3.3.4. Ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B..... | 83 |
| 3.4. Campanha realizada em Julho-09..... | 86 |
| 3.4.1. Determinações efectuadas no local de colheita..... | 86 |
| 3.4.2. Resultados da caracterização químico-biológica da amostra compósita afluenta à ETAR..... | 87 |
| 3.4.3. Resultados dos ensaios de coagulação-floculação | 88 |
| 3.4.3.1. Ensaio preliminar de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolex 50 | 88 |
| 3.4.3.2. Ensaio definitivo de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolex 50 | 89 |
| 3.4.3.3. Ensaio preliminar de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B..... | 91 |
| 3.4.3.4. Ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B..... | 92 |
| 3.5. Comparação das dosagens óptimas dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B definidas nas diferentes campanhas realizadas..... | 94 |
| 3.6. Dimensionamento de um sistema de coagulação-floculação para a ETAR de Tolosa utilizando os agentes coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B..... | 95 |
| 3.6.1. Características da água residual afluenta..... | 95 |
| 3.6.1.1. Câmara de mistura rápida - correcção do pH | 95 |
| 3.6.1.2. Mistura Rápida - Coagulação | 97 |
| 3.6.1.3. Mistura Lenta - Floculação..... | 99 |
| 3.6.2. Análise Económica..... | 101 |
| 4. Conclusões | 103 |
| 5. Propostas de Trabalho Futuro | 107 |
| 6. Referências bibliográficas | 109 |

Índice Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1. Vila de Tolosa (Fonte: Junta de Freguesia de Tolosa, 2009) | 3 |
| Figura 1.2. Queijo Mestiço de Tolosa (Fonte: DGDR, 2001) | 4 |
| Figura 1.3. Localização da ETAR de Tolosa (adaptado de Google Earth, 2009) | 5 |
| Figura 1.4. Diagrama de processo da ETAR de Tolosa | 8 |
| Figura 1.5. Imagens de alguns órgãos da ETAR de Tolosa | 10 |
| Figura 1.6. Fluxograma geral de fabrico de queijo..... | 13 |
| Figura 1.7. Processos de fabrico de queijo e origem e natureza das águas residuais | 18 |
| Figura 1.8. Teoria da dupla camada (Almeida, 2007)..... | 24 |
| Figura 1.9. Potencial Zeta (Fonte: Wikimedia, 2009)..... | 24 |
| Figura 1.10. Floculação Pericínética (Microfloculação)(a) e Floculação Ortocinética (Macrofloculação)(b) (MetCalf & Eddy, 2003)..... | 32 |
| Figura 1.11. Floculador de chicanas de fluxo horizontal (Netto <i>et al.</i> , 1977) | 33 |
| Figura 1.12. Floculador de chicanas de fluxo vertical (Netto <i>et al.</i> , 1977)..... | 33 |
| Figura 1.13. Floculador do tipo “Alabama” (Trindade <i>et al.</i> , 2006) | 33 |
| Figura 1.14. Floculador mecânico de pás num eixo vertical(a) e Floculador mecânico de pás num eixo horizontal(b) (Netto <i>et al.</i> , 1977)..... | 34 |
| Figura 1.15. Floculador mecânico do tipo turbina (a) e do tipo hélice (b) | 35 |
| Figura 1.16. Equipamento laboratorial <i>Jar-test</i> | 36 |
| Figura 2.1. Amostrador automático da marca <i>ISCO</i> , modelo 3700..... | 37 |
| Figura 2.2. Instrumentos de medição utilizados no local de recolha da água residual bruta afluente à ETAR de Tolosa (A: Condutivímetro da marca <i>Milwaukee</i> , modelo <i>CD611</i> ; B: Eléctrodo de pH da marca <i>Pocket</i> , modelo <i>ad 110 pH</i> ; C: Medidor de OD e temperatura da marca <i>VWR Symphony</i> , modelo <i>SP70D</i>)..... | 37 |
| Figura 2.3. Equipamento <i>Jar-test</i> utilizado nos ensaios de coagulação-floculação | 45 |
| Figura 2.4. Benolex 50 | 48 |
| Figura 2.5. Benolex 3010B | 50 |
| Figura 3.1. Variação do pH da amostra da água residual bruta em função da adição de NaOH (1 N), expressa em meq de OH ⁻ /l (1 meq NaOH 1 N = 1 ml NaOH 1 N)..... | 54 |
| Figura 3.2. Amostra compósita da água residual afluente à ETAR de Tolosa (recipiente da direita: amostra com pH inicial corrigido para um valor de 8,0; recipiente da esquerda: amostra com pH inicial natural com um valor de 5,5) | 55 |
| Figura 3.3. Variação da transmitância, em %, dos sobrenadantes, com e sem correcção inicial do pH, em função da concentração do coagulante Benolex 50 | 55 |
| Figura 3.4. Variação da percentagem de remoção do COT nas amostras da água residual bruta, com e sem correcção inicial do pH, em função da concentração do coagulante Benolex 50 | 56 |
| Figura 3.5. Titulação do coagulante Benolex 50 com controlo do pH | 57 |
| Figura 3.6. Curva de titulação, com NaOH (0,6 N), de 1,0 ml do coagulante Benolex 50, a 25% m/v, diluído com 199 ml de água desionizada | 57 |
| Figura 3.7. Variação do pH da amostra da água residual bruta utilizada no ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolex 50, em função da adição de NaOH (1 N), expressa em meq de OH ⁻ /l (1 meq NaOH 1 N = 1 ml NaOH 1 N)..... | 58 |
| Figura 3.8. Variação da transmitância, em %, das amostras do “sobrenadante” e do “sobrenadante+lama” resultante do ensaio de coagulação-floculação com o Benolex 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolex 3010B..... | 61 |
| Figura 3.9. Variação do COT nas amostras do “sobrenadante” e do “sobrenadante+lama” resultantes do ensaio de coagulação-floculação com o Benolex 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolex 3010B | 62 |
| Figura 3.10. Variação do pH da amostra da água residual bruta em função da adição de NaOH (0,6 N), expressa em meq de OH ⁻ /l (1 meq NaOH 0,6 N = 1 ml NaOH 0,6 N) | 66 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.11. Aspecto da amostra compósita da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa, antes do início do ensaio de coagulação-floculação com Benolox 50 | 67 |
| Figura 3.12. Variação da transmitância (em %) dos sobrenadantes, em função das concentrações do coagulante Benolox 50 (25% m/v) | 67 |
| Figura 3.13. Variação da percentagem de remoção do COT nas amostras da água residual bruta, em função da concentração do coagulante Benolox 50 (25% m/v)..... | 68 |
| Figura 3.14. Variação do pH da amostra da água residual compósita bruta utilizada no ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolox 50, em função da adição de NaOH (0,6 N), expressa em meq de OH ⁻ /l (1 meq NaOH 0,6 N = 1 ml NaOH 0,6 N) | 69 |
| Figura 3.15. Variação da transmitância, em %, do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolox 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolox 3010B | 71 |
| Figura 3.16. Variação do COT do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação floculação com o Benolox 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolox 3010B | 72 |
| Figura 3.17. Variação do pH da amostra da água residual bruta utilizada no ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolox 50 e Benolox 3010B, em função da adição de NaOH (0,6 N), expressa em meq de OH ⁻ /l (1 meq NaOH 0,6 N = 1 ml NaOH 0,6 N) | 73 |
| Figura 3.18. Variação do pH da amostra da água residual bruta em função da adição de NaOH (0,6 N), expressa em meq de OH ⁻ /l (1 meq NaOH 0,6 N = 1 ml NaOH 0,6 N) | 78 |
| Figura 3.19. Amostra compósita da água residual afluyente à ETAR de Tolosa com o pH inicial corrigido para um valor de 6,02 | 78 |
| Figura 3.20. Variação da transmitância, em %, dos sobrenadantes, em função das concentrações do coagulante Benolox 50 | 79 |
| Figura 3.21. Variação da percentagem de remoção do COT nas amostras da água residual bruta, em função da concentração do coagulante Benolox 50 | 79 |
| Figura 3.22. Variação do pH da amostra da água residual bruta em função da adição de NaOH (0,6 N), expressa em meq de OH ⁻ /l (1 meq NaOH 0,6 N = 1 ml NaOH 0,6 N) | 80 |
| Figura 3.23. Variação da transmitância, em %, do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolox 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolox 3010B | 82 |
| Figura 3.24. Variação do COT do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação floculação com o Benolox 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolox 3010B | 83 |
| Figura 3.25. Variação do pH da amostra da água residual bruta utilizada no ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolox 50 e Benolox 3010B, em função da adição de NaOH (0,6 N), expressa em meq de OH ⁻ /l (1 meq NaOH 0,6 N = 1 ml NaOH 0,6 N) | 84 |
| Figura 3.26. Amostra compósita da água residual afluyente à ETAR de Tolosa com pH inicial com um valor 6,57 | 88 |
| Figura 3.27. Variação da transmitância, em %, dos sobrenadantes, em função das concentrações do coagulante Benolox 50 (25% m/v) | 88 |
| Figura 3.28. Variação da percentagem de remoção do COT nas amostras da água residual bruta, em função da concentração do coagulante Benolox 50 (25% m/v)..... | 89 |
| Figura 3.29. Variação da transmitância, em %, do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolox 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolox 3010B | 91 |
| Figura 3.30. Variação do COT do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação floculação com o Benolox 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolox 3010B | 92 |
| Figura 3.31. Diagrama do sistema de coagulação-floculação proposto para a ETAR de Tolosa..... | 101 |

Índice Quadros

| | |
|--|----|
| Quadro 1.1. Características quantitativas e qualitativas da água residual afluyente à ETAR de Tolosa (Hidroprojecto, 2008)..... | 6 |
| Quadro 1.2. Objectivos de tratamento e eficiências necessárias para garantir os limites de descarga estabelecidos para a ETAR de Tolosa..... | 7 |
| Quadro 1.3. Valores típicos de alguns parâmetros característicos das águas residuais domésticas (Arvin <i>et al.</i> , 2001; Metcalf & Eddy, 2003)..... | 12 |
| Quadro 1.4. Características médias dos efluentes provenientes de uma queijaria | 17 |
| Quadro 1.5. pH óptimo para cada coagulante (Babbitt <i>et al.</i> ,1962) | 29 |
| Quadro 2.1. Propriedades físicas e químicas do Benolex 50 (NETIRA Ambiente, 2009b)..... | 49 |
| Quadro 2.2. Propriedades físicas e químicas do Benolex Pó (Benolex 3010B) (NETIRA Ambiente, 2009b) | 51 |
| Quadro 3.1. Características químico-biológicas médias da amostra compósita da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa (campanha de Janeiro-09) | 53 |
| Quadro 3.2. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com a dosagem óptima (100 mg/l) do coagulante orgânico Benolex 50 (campanha de Janeiro-09) | 59 |
| Quadro 3.3. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação sequencial com os coagulantes Benolex 50 (100 mg/l) e Benolex 3010B (400 mg/l) (campanha de Janeiro-09) | 63 |
| Quadro 3.4. Parâmetros medidos no local de recolha da água residual bruta colhida na campanha de Abril-09 | 64 |
| Quadro 3.5. Características químico-biológicas médias da amostra compósita da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa (campanha de Abril-09)..... | 65 |
| Quadro 3.6. Características químico-biológicas dos sobrenadantes resultantes dos ensaios de coagulação-floculação com a dosagem óptima do coagulante orgânico Benolex 50 (100 mg/l) (campanha de Abril-09)..... | 70 |
| Quadro 3.7. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação sequencial com os coagulantes Benolex 50 (100 mg/l) e Benolex 3010B (300 mg/l) (campanha de Abril-09)..... | 74 |
| Quadro 3.8. Parâmetros medidos no local de recolha da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa (campanha de Junho-09) | 76 |
| Quadro 3.9. Características químico-biológicas médias da amostra compósita da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa (campanha de Junho-09) | 77 |
| Quadro 3.10. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com a dosagem óptima (125 mg/l) do coagulante orgânico Benolex 50 (campanha de Junho-09) | 81 |
| Quadro 3.11. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação sequencial com os coagulantes Benolex 50 (125 mg/l) e Benolex 3010B (500 mg/l) (campanha de Junho-09) | 85 |
| Quadro 3.12. Parâmetros medidos no local de recolha da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa (campanha de Julho-09) | 86 |
| Quadro 3.13. Características químico-biológicas médias da amostra compósita da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa (campanha de Julho-09) | 87 |
| Quadro 3.14. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com a dosagem óptima (100 mg/l) do coagulante orgânico Benolex 50 . | 90 |
| Quadro 3.15. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação sequencial com os coagulantes Benolex 50 (100 mg/l) e Benolex 3010B (300 mg/l) (campanha de Junho-09) | 93 |
| Quadro 3.16. Dosagens óptimas dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B definidas em cada campanha de amostragem..... | 94 |
| Quadro 3.17. Características da água residual afluyente à ETAR de Tolosa..... | 95 |

| | |
|---|-----|
| Quadro 3.18. Dosagens ótimas dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B para o dimensionamento | 95 |
| Quadro 3.19. Critérios de dimensionamento da câmara de mistura rápida | 96 |
| Quadro 3.20. Características da câmara de correcção de pH | 96 |
| Quadro 3.21. Características do Hidróxido de Sódio..... | 97 |
| Quadro 3.22. Características da cuba de preparação/armazenamento de NaOH | 97 |
| Quadro 3.23. Características da câmara de mistura rápida | 98 |
| Quadro 3.24. Características obtidas para o Benolex 50 | 98 |
| Quadro 3.25. Características da cuba de preparação/armazenamento de Benolex 50 | 99 |
| Quadro 3.26. Critérios de dimensionamento da câmara de mistura lenta | 99 |
| Quadro 3.27. Dimensões construtivas da câmara de mistura lenta | 100 |
| Quadro 3.28. Parâmetros de dimensionamento do silo | 100 |
| Quadro 3.29. Custos estimados de construção civil e equipamentos..... | 101 |
| Quadro 3.30. Custos de exploração anuais..... | 102 |

1. Introdução

1.1. Enquadramento e objectivos

Na Vila de Tolosa, a ETAR está praticamente fora de serviço, devido aos problemas de maus cheiros. Actualmente, a ETAR apenas recebe a fracção da água residual referente ao efluente urbano (efluentes domésticos e efluentes de uma indústria de salsicharia). O restante caudal de águas residuais, proveniente essencialmente das indústrias de produção de queijos, é desviado directamente para o meio receptor (Hidroprojecto, 2008).

Os efluentes das queijarias apresentam elevados teores de matéria orgânica e gorduras, devido essencialmente ao soro de leite resultante do fabrico do queijo e às águas de lavagem dos equipamentos. O efluente apresenta um aspecto leitoso.

O soro de leite é um efluente líquido que resulta do processo de fabrico do queijo, sendo constituído essencialmente por proteínas, como a caseína e outras substâncias albuminosas, lactose e gorduras. A produção de queijo é responsável pela produção de grandes quantidades de soro de queijo, que, se for rejeitado como efluente, constitui um grave problema ambiental, devido ao seu elevado teor de matéria orgânica. A carência química de oxigénio (CQO) do soro de leite pode atingir 60000 mg/l, dificultando a sua incorporação num processo convencional de tratamento de efluentes.

No passado, as pequenas quantidades de soro produzidas no fabrico de queijo tradicional eram descarregadas nos campos, eram usadas como ração animal ou como suplemento alimentar no consumo humano. Actualmente, a produção de queijo tornou-se num processo industrial de grande escala, pelo que a quantidade de soro produzida o transformou num produto excedentário, sendo descarregado como água residual industrial.

A transformação da lactose em ácido láctico origina a formação de maus cheiros e diminui o pH do efluente, devido à sua intensa acidificação, sobretudo em condições anaeróbias. Os valores baixos de pH, neste tipo de efluentes, podem provocar a precipitação da caseína e a produção de sólidos suspensos (Encina *et al.*, 1991). Nos sistemas de tratamento destes efluentes, é de extrema importância a correcção do valor de pH para um adequado desempenho dos microrganismos envolvidos nos processos biológicos.

Os efluentes provenientes da indústria de queijos apresentam variações cíclicas, tanto de caudais, como de composição. De um modo geral, as águas residuais das queijarias apresentam elevadas concentrações de CQO, CBO₅, Sólidos Suspensos Totais e Óleos e Gorduras, o que dificulta os processos de degradação biológica dos substratos orgânicos dissolvidos (Lapa *et al.*, 2005).

Uma situação idêntica a esta, caracterizada por elevadas cargas orgânicas, variações significativas do caudal e reduzida eficiência de tratamento, tem sido observada na ETAR da

Vila de Tolosa, à qual aflui um elevado caudal de águas residuais de indústrias de produção de queijos. O processo de tratamento tem sido de tal modo afectado que foi decidido o desvio destas águas residuais para o meio receptor, até que fosse encontrada uma solução técnica satisfatória para o tratamento destes efluentes na ETAR.

Neste âmbito, tornou-se essencial encontrar um processo de separação dos Óleos e Gorduras e de remoção de CQO que permita reduzir significativamente as suas concentrações na água residual afluyente à ETAR de Tolosa, de modo a que os processos electromecânicos e os processos de biodegradação possam decorrer de forma eficiente, permitindo cumprir os objectivos do tratamento.

Esta dissertação tem como objectivo estudar a aptidão de um coagulante orgânico (Benolex 50) e de um coagulante mineral (Benolex 3010B) para a redução dos teores de Carbono Orgânico Total (COT), Sólidos Suspensos Totais (SST) e Óleos e Gorduras presentes na água residual afluyente à ETAR de Tolosa e definir as menores concentrações destes agentes coagulantes que permitem atingir elevadas percentagens de remoção destes parâmetros físico-químicos.

1.2. Vila de Tolosa

1.2.1. Enquadramento histórico e geográfico

Tolosa é uma freguesia do concelho de Nisa. Foi vila e sede de concelho até 1836, quando foi integrado no concelho de Alpalhão.

Alpalhão acabou por se extinguir e Tolosa passou para o concelho de Nisa. Em 1895 passou a fazer parte do concelho do Crato. Através da publicação do Decreto de 13 de Janeiro de 1898 voltou novamente ao concelho de Nisa (Câmara Municipal de Nisa, 2005).

A Vila de Tolosa (Fig. 1.1) localiza-se no extremo sul do concelho de Nisa, junto à Ribeira de Sôr. Abrange uma área de 23,43 km² (Câmara Municipal de Nisa, 2005).

Quanto às características meteorológicas da região, os Verões são muito quentes, com temperaturas médias superiores a 20°C e os Invernos são frescos, com temperaturas na ordem dos 8º a 10°C. O mês de Dezembro é o mês mais chuvoso, registando-se outras máximas eventuais em Novembro, Janeiro e, por vezes, Março/Abril. Julho e Agosto são os meses mais secos do ano, com precipitação quase nula (Concelho Local de Acção Social de Nisa, 2004).



Figura 1.1. Vila de Tolosa (Fonte: Junta de Freguesia de Tolosa, 2009)

No seu património cultural e edificado é de salientar a sua igreja matriz, templo do século XV, restaurado em 1925.

Tendo por base os últimos censos realizados pelo INE, em 1991, a população residente em Tolosa passou de 1152 para 1122 habitantes, em 2001. A taxa de variação da população residente na Vila de Tolosa, na década de 1991-2001, foi negativa, em 2,6%, equivalendo a uma diminuição líquida de 30 habitantes (Concelho Local de Acção Social de Nisa, 2004).

O decréscimo sistemático da população de Tolosa deve-se à migração da população mais jovem para o estrangeiro e para o Litoral, dando origem ao envelhecimento da população, pois a população que saiu não foi substituída (Concelho Local de Acção Social de Nisa, 2004).

A população vive essencialmente da actividade agrícola, do artesanato, da produção de queijos de ovelha, da construção civil, da serralharia de ferro e alumínio, da exploração de cortiça e da pastorícia.

O Queijo Mestiço de Tolosa é produzido a partir de queijarias familiares que transformam e comercializam os produtos, através de técnicas tradicionais constituindo uma variedade de produtos genuínos e de qualidade. Existem também unidades fabris de maior dimensão, com instalações e equipamentos modernos, que possibilitam a preparação do leite, o fabrico do queijo, a sua conservação e refrigeração. A sua qualidade é amplamente reconhecida e está consagrada com Denominação de Origem Protegida (DOP).

A salsicharia é também uma actividade com tradição na freguesia de Tolosa. Os enchidos são conhecidos pela sua qualidade, associada à utilização de processos tradicionais de preparação de carnes, aos temperos naturais e ao recurso do fumeiro em lume de lenha de azinho ou sobro. Neste sector podemos encontrar produtos como a cacholeira, chouriço, linguiça, farinheira, morcela, painho e o lombo enguitado.

1.2.2. Queijo Mestiço de Tolosa

1.2.2.1. Breve Nota Histórica

O Queijo Mestiço de Tolosa (Fig 1.2) é de fabrico artesanal e tem origens muito antigas. No final do século passado foram publicados os primeiros estudos sobre a tecnologia de fabrico de queijos portugueses onde foi referenciado o Queijo Mestiço de Tolosa. O nome "Queijo Mestiço de Tolosa" deve-se ao facto do queijo ser obtido a partir de dois tipos de leite: leite de ovelha e cabra. No início deste século surgiram novas referências a este queijo, onde são indicadas as dimensões mais comuns, bem como as suas qualidades organolépticas. Segundo alguns autores, o queijo era consumido tanto pelas populações pobres como pelas populações ricas, estando presente em todas as refeições, onde constituía complemento indispensável nas refeições, tendo-se tornado popular o provérbio: "mesa sem queijo é como bela sem dentes" (DGDR, 2001).



Figura 1.2. Queijo Mestiço de Tolosa (Fonte: DGDR, 2001)

1.2.2.2. Características

O Queijo Mestiço de Tolosa obtém-se dos leites de cabra e ovelha estremes e coados através de um pano. A mistura dos leites é feita na própria queijaria. A produção deste queijo envolve várias fases: a primeira consiste no aquecimento do leite e coagulação da caseína utilizando o coalho animal ou a flor do cardo (*Cynara cardunculus*) como coagulante; a segunda baseia-se na colocação da coalhada nos cinchos, com cerca de 8-10 cm de diâmetro e 3-4 cm de altura. Através de um aperto constante obtém-se o tamanho final. Depois opera-se o dessoramento, durante cerca de 15 minutos, permitindo separar o soro retido na coalhada. De seguida procede-se à salga, onde é colocado sal na face superior do queijo. São depois colocados em prateleiras. No dia seguinte, o queijo é virado e salgado na outra face. Por fim, é colocado em câmaras de cura, onde ocorre a maturação

que se prolonga por 3 a 4 semanas até atingir o grau de maturação conhecido por "meia cura", que é muito apreciado pelos consumidores (DGDR, 2001).

O Queijo Mestiço de Tolosa é um queijo curado de pasta semi-mole e de dimensões médias. Apresenta uma crosta levemente rugosa, fina, inteira, por vezes untuosa, de cor variável entre amarela ou alaranjada e uniforme. A sua forma é regular com arestas vivas bem definidas, tem consistência maleável e dura. A pasta é bem ligada, pouco fechada, com olhos pequenos, de cor amarela a alaranjada uniforme. Quanto ao sabor e aroma são ligeiramente agressivos, limpos, picantes e agradáveis. O diâmetro varia entre 7 e 10 cm, a altura entre 3 e 4 cm e o peso entre 150 e 400 g (DGDR, 2001).

A época de produção do queijo decorre entre Janeiro e Julho, durante o período de lactação de ovinos e caprinos da região. As condições de cura são determinantes para a obtenção deste queijo, devendo garantir-se a protecção dos queijos contra velocidades exageradas de circulação do ar. O queijo deve ser manipulado e armazenado a uma temperatura máxima de 10° C (Sabores SPG, 2003).

1.3. Caracterização da ETAR de Tolosa

A ETAR de Tolosa localiza-se na freguesia de Tolosa, concelho de Nisa (Fig. 1.3). Foi dimensionada para uma população de cerca de 15 000 habitantes equivalentes.



Figura 1.3. Localização da ETAR de Tolosa (adaptado de Google Earth, 2009)

A ETAR de Tolosa iniciou o seu funcionamento em Abril de 2004, mas poucos meses depois foi desactivada, devido a inúmeras queixas da população associadas, principalmente, a problemas de maus cheiros. Actualmente, a ETAR recebe apenas uma pequena fracção do efluente urbano, nomeadamente efluentes domésticos e efluentes de uma indústria de

salsicharia, sendo o restante (efluentes de queijarias) desviado directamente para o meio receptor. A descarga é realizada numa linha de água afluyente à Ribeira de Sôr.

1.3.1. Dados de Funcionamento

Segundo a informação disponibilizada pela empresa AdNA, as características da água residual afluyente à ETAR de Tolosa haviam já sido estudadas (Quadro 1.1) antes da realização da presente dissertação.

Quadro 1.1. Características quantitativas e qualitativas da água residual afluyente à ETAR de Tolosa (Hidroprojecto, 2008)

| Parâmetros | | Dados |
|----------------------|------------------|---------------------------|
| População | Doméstica | 1115 hab. |
| | Industrial | 3328 hab. eq. |
| | Fossas sépticas | 3667 hab. eq. |
| Caudais | Médio | 226 m ³ /d |
| | Infiltração | 226 m ³ /d |
| | Máximo Afluyente | 335 m ³ /d |
| Cargas | CBO ₅ | 639 kg O ₂ /d |
| | CQO | 1583 kg O ₂ /d |
| | SST | 520 kg/d |
| | N _T | 35 kg N/d |
| | P _T | 9 kg P/d |
| | Óleos e Gorduras | 550 kg/d |
| Concentrações | CBO ₅ | 2830 mg O ₂ /l |
| | CQO | 7013 mg O ₂ /l |
| | SST | 2305 mg/l |
| | N _T | 120 mg N/l |
| | P _T | 39 mg P/l |
| | Óleos e Gorduras | 2440 mg/l |

CBO₅-Carência Bioquímica em Oxigénio; CQO-Carência Química em Oxigénio; SST-Sólidos Suspensos Totais; N_T-Azoto Total; P_T-Fósforo Total

Segundo as informações da AdNA, o caudal das águas pluviais afluyentes à rede é muito significativo, considerando-se um caudal de infiltração com um valor equivalente a 100% do caudal médio diário afluyente à ETAR.

1.3.2. Objectivos de qualidade

O efluente tratado na ETAR de Tolosa é descarregado numa linha de água afluenta à Ribeira de Sôr, integrada na bacia hidrográfica da albufeira de Montargil. De acordo com o Decreto-lei n.º 2/88, de 20 de Janeiro, o meio receptor em questão é considerada como albufeira de utilização limitada, sendo necessário o processo de desinfecção do efluente. No entanto, face à distância existente entre o local da descarga do efluente tratado e a Barragem de Montargil, foi decidido que o processo de desinfecção não seria realizado (Hidroprojecto, 2008).

Segundo o Decreto-lei n.º 152/97, de 19 de Junho, com as alterações introduzidas pelo Decreto-lei n.º 149/2004, de 22 de Junho, é necessário respeitar os limites de descarga referentes à CBO₅, CQO e SST, podendo optar-se por um de dois tipos de limites de descarga. Esses limites de descarga podem ser em termos de concentração do efluente descarregado ou em termos de percentagem de redução de carga orgânica face à carga do afluenta. De acordo com o Anexo XVIII do Decreto-lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, é necessário respeitar os limites de descarga de Azoto total, Fósforo total e Óleos e Gorduras. Os objectivos de tratamento e a eficiência necessária para assegurar o cumprimento destes limites de descarga estão sintetizados no Quadro 1.2.

Quadro 1.2. Objectivos de tratamento e eficiências necessárias para garantir os limites de descarga estabelecidos para a ETAR de Tolosa

| Parâmetros | Concentração (mg/l) | % Mínima de redução |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| CBO₅ | 25 | 70 – 90 |
| CQO | 125 | 75 |
| SST | 35 | 90 |
| N_T | 15 | - |
| P_T | 10 | - |
| Óleos e Gorduras | 15 | - |

CBO₅ - Carência Bioquímica em Oxigénio; CQO - Carência Química em Oxigénio;
SST- Sólidos Suspensos Totais; N_T - Azoto Total; P_T - Fósforo Total

1.3.3. Linha de Tratamento

Na Figura 1.4 mostra-se o diagrama de processo da ETAR de Tolosa.

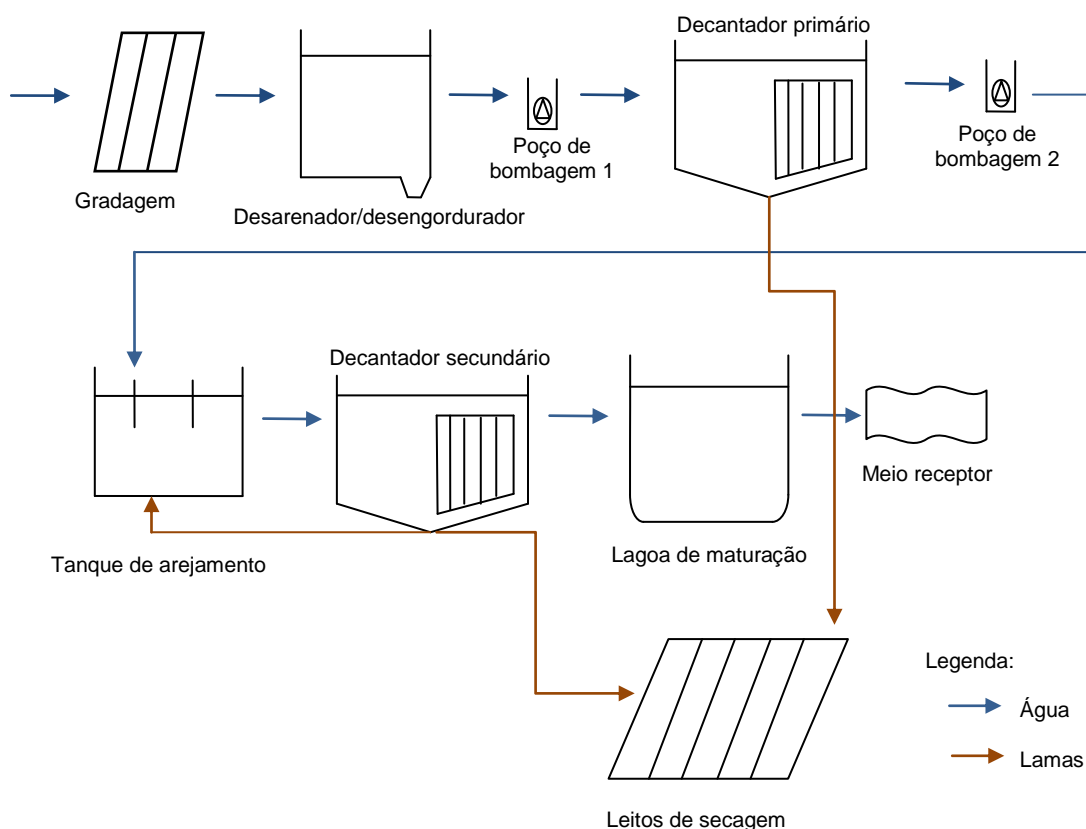


Figura 1.4. Diagrama de processo da ETAR de Tolosa

A água recolhida pela rede de colectores, de tipo unitário, entra graviticamente na caixa de chegada. De seguida, a água residual segue para a gradagem onde são separados os materiais mais volumosos, que possam prejudicar os equipamentos que ficam a jusante e a eficiência dos processos do tratamento (Metcalf & Eddy, 2003).

A gradagem é efectuada em dois canais em paralelo, servindo um deles como reserva. Em ambos os canais existem grelhas com um espaçamento entre barras de 20 mm. O canal de reserva contém uma grelha rotativa mecânica, com uma inclinação de 55%, com limpeza mecânica. Actualmente está em funcionamento o canal que é constituído por uma grelha de limpeza manual e com uma inclinação de 45°. Os canais são isolados através de comportas manuais.

A jusante da gradagem, a água residual passa por um canal *Parshall* onde se encontra instalado um medidor de caudal do tipo ultra-sónico.

Após a gradagem, a água residual é encaminhada para o desarenador/desengordurador. No desarenador/desegordurador é injectado ar através de difusores instalados no fundo, que arrastam as gorduras para a superfície.

As areias são depositadas no fundo do órgão e são extraídas periodicamente através de dispositivo designado por “béduwé”. Este dispositivo aspira as areias armazenadas do fundo para um classificador de areias através da injeção de ar na sua base.

Os óleos e gorduras são recuperados por raspagem superficial através de uma ponte central e extraídos para um concentrador de gorduras, onde são armazenados e posteriormente retirados e colocados nos leitos de secagem.

A água residual, proveniente do desarenador/desengordurador, segue para o poço de bombagem 1, sendo de seguida enviada para o decantador primário.

A decantação de águas residuais é uma operação que consiste na separação entre as lamas sedimentadas e a fase líquida do sobrenadante. Esta tem de ser uma operação rápida, a fim de evitar que as lamas entrem em septicidade (Amaral, 2008). O efluente entra no decantador primário, do tipo cilíndrico-cónico, de fluxo horizontal, o qual é equipado por uma ponte raspadora de accionamento periférico. O efluente decantado é recolhido por transbordo sobre o descarregador periférico e enviado em direcção ao poço de bombagem 2, sendo depois elevado para o tanque de arejamento.

As lamas primárias são conduzidas para o centro do decantador, através de uma raspagem de fundo, e são enviadas para os leitos de secagem.

No tanque de arejamento estabelecem-se condições que permitem o rápido desenvolvimento dos microrganismos aeróbios, que através das suas actividades metabólicas reduzem o conteúdo orgânico do efluente e permitem também a floculação do material em suspensão com vista à sua fácil remoção do sistema por sedimentação (Metcalf & Eddy, 2003; Spellman, 2003).

Este tanque é arejado com turbinas, de modo a que as bactérias que necessitam de oxigénio para sobreviver se multipliquem e se alimentem da matéria orgânica presente na água residual. A população de bactérias é denominada por biomassa.

O efluente proveniente do tanque de arejamento segue para o decantador secundário. Neste órgão ocorre o processo de sedimentação de partículas floculentas. O decantador é do tipo tronco-cónico, de fluxo vertical, e possui uma ponte raspadora de accionamento periférico com lâminas raspadoras de fundo.

A descarga do clarificado faz-se através do descarregador periférico, sendo depois conduzido para a lagoa de maturação para afinação final.

Uma parte das lamas biológicas retida no decantador secundário é recirculada para o tanque de arejamento e a outra parte é conduzida para os leitos de secagem.

As lamas primárias e as lamas secundárias são enviadas para os leitos de secagem de forma gravítica para se proceder à sua desidratação.

O efluente depois de tratado é descarregado numa linha de água afluenta à Ribeira de Sôr.

Na Figura 1.5 mostram-se imagens de alguns órgãos da ETAR de Tolosa.



Figura 1.5. Imagens de alguns órgãos da ETAR de Tolosa

1-Gradagem; 2-Desarenador/Desengordurador; 3-Poço de bombagem 1; 4-Decantador primário; 5-Poço de bombagem 2; 6-Tanque de arejamento; 7-Decantador secundário;

8-Leitões de secagem; 9- Lagoa de maturação

1.4. Características gerais de águas residuais

A água residual pode ser definida como uma combinação de líquido e resíduos transportados pela água provenientes das residências, instituições e estabelecimentos comerciais e unidades industriais (*Tchobanoglous et al., 2003*). Consoante a sua origem (comercial, industrial ou doméstica), as águas residuais apresentam características diferentes.

Segundo o artigo 3.º do Decreto-Lei nº236/98, as águas residuais classificam-se em:

- Águas residuais domésticas (águas residuais de instalações residenciais e serviços): são essencialmente provenientes do metabolismo humano e de actividades domésticas;
- Águas residuais industriais: todas as águas residuais provenientes de qualquer tipo de actividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas, nem como águas pluviais;

- Águas residuais urbanas: águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais ou com águas pluviais.

Devido à diversidade das fontes das águas residuais, a sua composição é variável, sendo que a sua constituição inclui essencialmente matéria orgânica de fácil biodegradabilidade, (por exemplo, fezes, urina, restos de comida, proteínas, açúcares), compostos de difícil biodegradabilidade (por exemplo, detergentes, óleos, hidrocarbonetos, celulose, fenóis), nutrientes (por exemplo, azoto, fósforo, amónia), matéria inorgânica (por exemplo, sais, ácidos, bases), metais (por exemplo, cobre, crómio, chumbo, mercúrio), microrganismos (por exemplo, bactérias, vírus, fungos, protozoários e helmintas), constituintes gasosos como oxigénio, óxido e dióxido de enxofre e metano (Arvin *et al.*, 2001).

As características físicas de uma água residual podem ser interpretadas pela obtenção das grandezas correspondentes às seguintes determinações: teor de sólidos (totais, em suspensão, dissolvidos), temperatura, odor, turvação, cor, transmitância, condutividade e densidade (MetCalf & Eddy, 2003).

A origem das águas residuais permite classificar as características químicas em dois grandes grupos: características químicas inorgânicas e características químicas orgânicas. As características químicas inorgânicas englobam os seguintes parâmetros: amónia, azoto amoniacal, azoto kjeldahl, nitratos, nitritos, fósforo, pH, alcalinidade, cloretos, sulfatos, metais e vários gases. Contudo, as características químicas orgânicas abrangem as determinações de carbono orgânico total, carbono orgânico dissolvido, carência bioquímica em oxigénio e carência química de oxigénio. As características biológicas são definidas através das determinações de microrganismos e toxicidade (MetCalf & Eddy, 2003).

As águas residuais domésticas têm uma composição relativamente constante, pois geralmente os hábitos das populações são quase constantes, relativamente ao volume/dia por habitante e à capitação em carga orgânica (cerca de 60 g CBO₅/hab.dia) (Amaral, 2008).

Geralmente, a composição média das águas residuais domésticas pode descrever-se pelos parâmetros e concentrações indicados no Quadro 1.3.

Quadro 1.3. Valores típicos de alguns parâmetros característicos das águas residuais domésticas (Arvin *et al.*, 2001; Metcalf & Eddy, 2003)

| Parâmetros | Valores |
|--|----------------|
| pH | 7 – 8 |
| Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) | 700 -1200 |
| Sólidos totais (mg/l) | 390 – 1230 |
| Sólidos totais dissolvidos (mg/l) | 270 – 860 |
| Sólidos totais em suspensão (mg/l) | 120 – 400 |
| CBO₅ (mg O₂/l) | 100 – 350 |
| COT (mg C/l) | 70 – 250 |
| CQO (mg O₂/l) | 210 – 740 |
| Óleos e gorduras (mg/l) | 30 – 100 |
| N_T (mg N/l) | 20 – 80 |
| P_T (mg P/l) | 4 – 14 |
| Cloretos (mg Cl⁻/l) | 200 – 500 |

CBO₅ - Carência Bioquímica em Oxigénio; CQO - Carência Química em Oxigénio; COT - Carbono Orgânico Total; N_T - Azoto Total; P_T - Fósforo Total

As águas residuais industriais, como o nome indica, derivam das actividades industriais, sendo caracterizadas pela diversidade de compostos que possuem, dependentes do tipo de processamento industrial, e por apresentarem também uma grande variabilidade das suas características com o decorrer do tempo. Cada indústria é assim um caso distinto e, mesmo as indústrias do mesmo sector, podem apresentar águas residuais com diferentes características.

As águas residuais industriais são compostas por efluentes domésticos, águas de lavagens de máquinas, tanques, tubagens e pavimentos, águas de sistemas de refrigeração e geradores, águas utilizadas directamente nos processos de fabrico e por águas pluviais colhidas em zonas impermeabilizadas do complexo fabril.

O tratamento das águas residuais industriais é essencial para o estado ecológico e ambiental dos meios receptores, devido aos elevados níveis de poluentes presentes, e às cargas concentradas e diversificadas de compostos conservativos, biodegradáveis e/ou tóxicos.

1.4.1. Indústria do fabrico de queijo

1.4.1.1. Processo e composição do queijo

O leite é a principal matéria-prima para o fabrico do queijo, sendo caracterizado como uma fonte de nutrientes fundamentais, visto que contém açúcares (lactose), proteínas (caseínas), gorduras, minerais e vitaminas. A percentagem de cada um dos constituintes do leite é variável conforme a espécie do animal que lhe deu origem, a sua alimentação, o estado de lactação e a sua saúde.

Geralmente, cerca de 30% do leite é utilizado no fabrico do queijo. Este é rico em gordura, proteínas, cálcio e fósforo. O fabrico do queijo baseia-se na coagulação da caseína do leite ou das proteínas do soro.

O processo tecnológico de fabrico de queijo é, geralmente, muito complexo, compreendendo um conjunto de etapas desde a recepção do leite, passando pela coagulação, processamento da coalhada e amadurecimento, terminando na distribuição do produto. Estas etapas encontram-se no fluxograma da Fig. 1.6 e são descritas posteriormente.

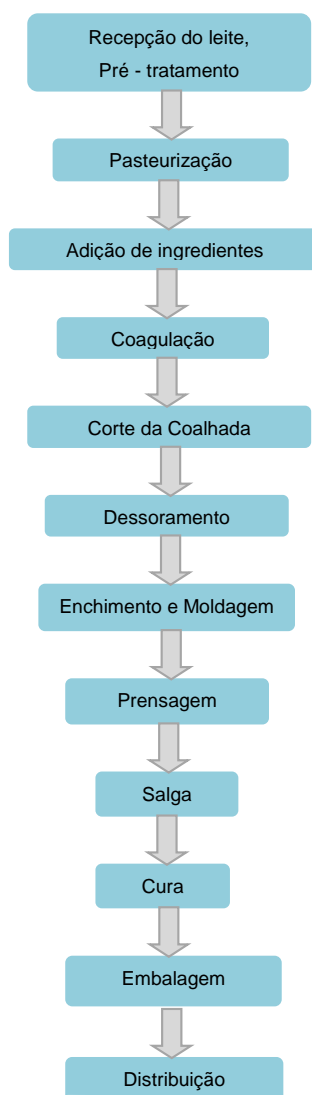


Figura 1.6. Fluxograma geral de fabrico de queijo

a) Recepção do leite e pré-tratamento

O leite cru, que é descarregado na recepção, é sujeito a análises físico-químicas. Após a entrada na fábrica, o leite é mantido em tanques de refrigeração ou no frigorífico. Verificam-se os parâmetros de aceitabilidade do queijo, procede-se ao acerto dos seus constituintes de forma a se obter o máximo rendimento na produção do queijo e as características desejadas.

b) Pasteurização

A pasteurização da matéria-prima permite eliminar os microrganismos presentes no leite.

c) Adição de ingredientes

Num equipamento adequado, adiciona-se ao leite os fermentos lácticos acidificantes e aromáticos e o cloreto de cálcio diluído em água tratada. Por fim é adicionado o coalho.

d) Coagulação

É a fase inicial da transformação de leite em queijo, na qual o leite se divide em duas substâncias: a coalhada (substância sólida) e o soro (substância líquida). Ocorre, assim, a precipitação da caseína do leite, com formação de um coágulo branco com textura homogênea, através da acção de bactérias lácticas e do coalho. Deve-se ter em atenção factores como a temperatura, o pH do leite e o tempo de coagulação (MADRP, 2003).

e) Corte da coalhada

Após a adição do coalho segue-se o corte da coalhada. O coalho é cortado de forma a aumentar a superfície específica e facilitar a transferência de soro com um mínimo de perdas de proteína e gordura (Mahaut *et al.*, 2000). O tipo e tempo de corte conduzem a diferentes tipos de queijo. Quanto maior a duração e quanto mais pequenos forem os fragmentos da coalhada, maior será o dessoramento e menor a humidade do queijo resultante (MADRP, 2003).

f) Dessoramento

O dessoramento consiste na separação do soro da coalhada, após a ruptura do coalho, de forma a conseguir-se um produto moldável. A quantidade de soro libertado, assim como as suas características qualitativas, dependem das características do coalho e variam consoante o tipo de queijo que se pretende obter.

g) Enchimento e Moldagem

Após o dessoramento, a massa de coalhada é colocada em moldes (cinchos), com panos para dar ao queijo a sua forma final. A massa é espremida lentamente (MADRP, 2003).

h) Prensagem

A prensagem tem por objectivo melhorar a consistência, a textura e a forma do queijo extraíndo o soro em excesso. Esta pode ser efectuada através da colocação de pesos ou por acção pneumática. Em alguns casos não se utiliza a prensagem, sendo o queijo sujeito apenas à acção do seu próprio peso.

i) Salga

O processo de salga pode ser efectuada através da incorporação do sal na coalhada, à superfície do queijo ou por imersão em salmoura.

Existem vários métodos de salga, tais como a aplicação directa na massa, aplicação directa no queijo, colocação do queijo em salmoura ou uma mistura dos dois últimos métodos. No processo de salga da massa, a mistura de sal é feita antes da massa ser colocada nos moldes. Em salmoura, o queijo moldado é imerso numa solução salina para a agregação do sal, sendo o tempo de salmoura condicionado pelo tamanho do queijo e pela concentração final de sal pretendida. Na salga directa, o queijo é coberto com grãos de sal, em que este é absorvido lentamente, enquanto que na salga mista, o queijo é primeiro mergulhado em salmoura e depois coberto com sal sólido (MADRP, 2003).

j) Cura

Nesta fase verifica-se um conjunto de reacções bioquímicas complexas importantes, desenvolvidas por acção microbiana e enzimática, modificando os diversos componentes da coalhada. É transmitido o aroma, sabor e textura final ao queijo.

k) Embalagem

Depois da cura, os queijos são rotulados e embalados em caixas de cartão, para posterior distribuição.

l) Distribuição

A distribuição do produto é efectuada num transporte próprio destinado unicamente a este fim.

Os transportes utilizados devem ter a capacidade de manter o produto a temperaturas adequadas.

As características originais do leite, bem como as condições em que decorreram cada uma das etapas do processo de fabrico mencionadas anteriormente, desempenham um papel crucial nas características do produto final obtido.

1.4.1.2. Características e fontes da água residual numa indústria de produção de queijos

Uma indústria de fabrico de queijo representa uma fonte de poluição de grandeza variável, conforme a sua capacidade, tecnologia utilizada e fundamentalmente a estratégia do processo face às descargas de efluentes.

As queijarias são caracterizadas por apresentarem um conjunto de impactes ambientais, nomeadamente elevados consumos de água e energia, e por produzirem grandes quantidades de águas residuais com elevada concentração de matéria orgânica.

O volume, a concentração e as características das águas residuais dependem do tipo do produto final, do programa de produção, dos métodos operacionais, da linha de produção, da temperatura da água utilizada e da sua quantidade (Alturkmani, 2007).

Os efluentes produzidos na indústria de produção de queijos resultam do fabrico e armazenamento do queijo. Durante o processo do fabrico do queijo podem surgir dois tipos de águas residuais: soro, que pode ser eliminado ou reutilizado no fabrico de outro produto, e água proveniente da limpeza das instalações e da manutenção das condições sanitárias.

Os efluentes são descarregados de modo intermitente, principalmente nas horas de lavagem das instalações, podendo gerar alterações significativas no meio receptor, tais como: aumento do consumo de oxigénio, aumento do caudal, acumulação de gorduras, crescimentos de fungos e, por vezes, alteração do pH do meio (Lapa *et al.*, 2005).

As águas residuais geradas pelo fabrico de queijo são caracterizadas por elevados teores de matéria orgânica (proteínas, glúcidos, lípidos), sólidos suspensos, CBO₅, CQO, óleos e gorduras, cloretos, fósforo, azoto e por uma acentuada variação do pH. Estas águas apresentam uma cor branca ou esbranquiçada, por vezes com um cheiro activo e são de fácil biodegradabilidade (CBO/CQO $\geq 0,5$).

As elevadas concentrações de CBO estão associadas principalmente ao soro de leite, mas uma pequena fracção de CBO, nestas águas residuais, provém de substâncias não lácteas utilizadas na produção do queijo, das lavagens dos equipamentos e dos produtos utilizados na limpeza. As quantidades de sólidos suspensos totais resultam das partículas do coalho e do soro (PCA Consultants Ltd *et al.*, 1997).

O pH da água residual é influenciado pela quantidade de soro rejeitado durante o processo de fabrico do queijo e pela limpeza dos equipamentos, devido à utilização de ácido nítrico ou soda cáustica (PCA Consultants Ltd *et al.*, 1997).

A temperatura é geralmente afectada pela temperatura da água utilizada durante o processo de fabrico e pelas temperaturas das soluções de limpeza (PCA Consultants Ltd *et al.*, 1997).

Segundo Middlebrooks *et al.* (1979), o uso do ácido nítrico e ácido fosfórico, para a limpeza e lavagem das máquinas e dos locais de armazenamento, constitui uma elevada fonte de elevados níveis de nutrientes presentes nas águas residuais. Estes nutrientes também provêm do leite, uma vez que 1% (em volume) de leite presente na água residual contém cerca de 12 mg/l de fósforo e 55 mg/l de azoto (PCA Consultants Ltd *et al.*, 1997).

Os elevados níveis de cloretos resultam do processo de salga, onde são utilizadas grandes quantidades de sal. Mas o leite e os produtos lácteos também podem aumentar a concentração de cloretos, uma vez que 1% (em volume) de leite na água residual contribui para 10 mg Cl⁻/l (PCA Consultants Ltd *et al.*, 1997).

Um queijo tem uma exigência de água, nas operações de lavagem e limpeza, na ordem de 2 a 5 litros de água por cada litro de leite processado. Assim, a quantidade de águas provenientes das lavagens e limpezas apresenta elevada concentração de matéria orgânica, devido ao leite perdido por aderência nas paredes dos equipamentos (Ramasamy *et al.*, 2000).

No Quadro 1.4. apresentam-se as características médias dos efluentes provenientes de uma queijaria.

Quadro 1.4. Características médias dos efluentes provenientes de uma queijaria
(Reis, 2005)

| Parâmetro | Intervalo de Valores |
|---|-----------------------------|
| pH | 4 – 9 |
| SST (mg/l) | 200 – 2500 |
| CBO₅ (mg O₂/l) | 750 – 6000 |
| CQO (mgO₂/l) | 2000 – 12000 |
| N_T (mg N/l) | 100 -1000 |
| P_T (mg P/l) | 15 – 50 |
| Óleos e Gorduras (mg/l) | 200 – 1000 |

Na Figura 1.7 apresentam-se os processos de produção de queijo, a origem e a natureza das águas residuais.

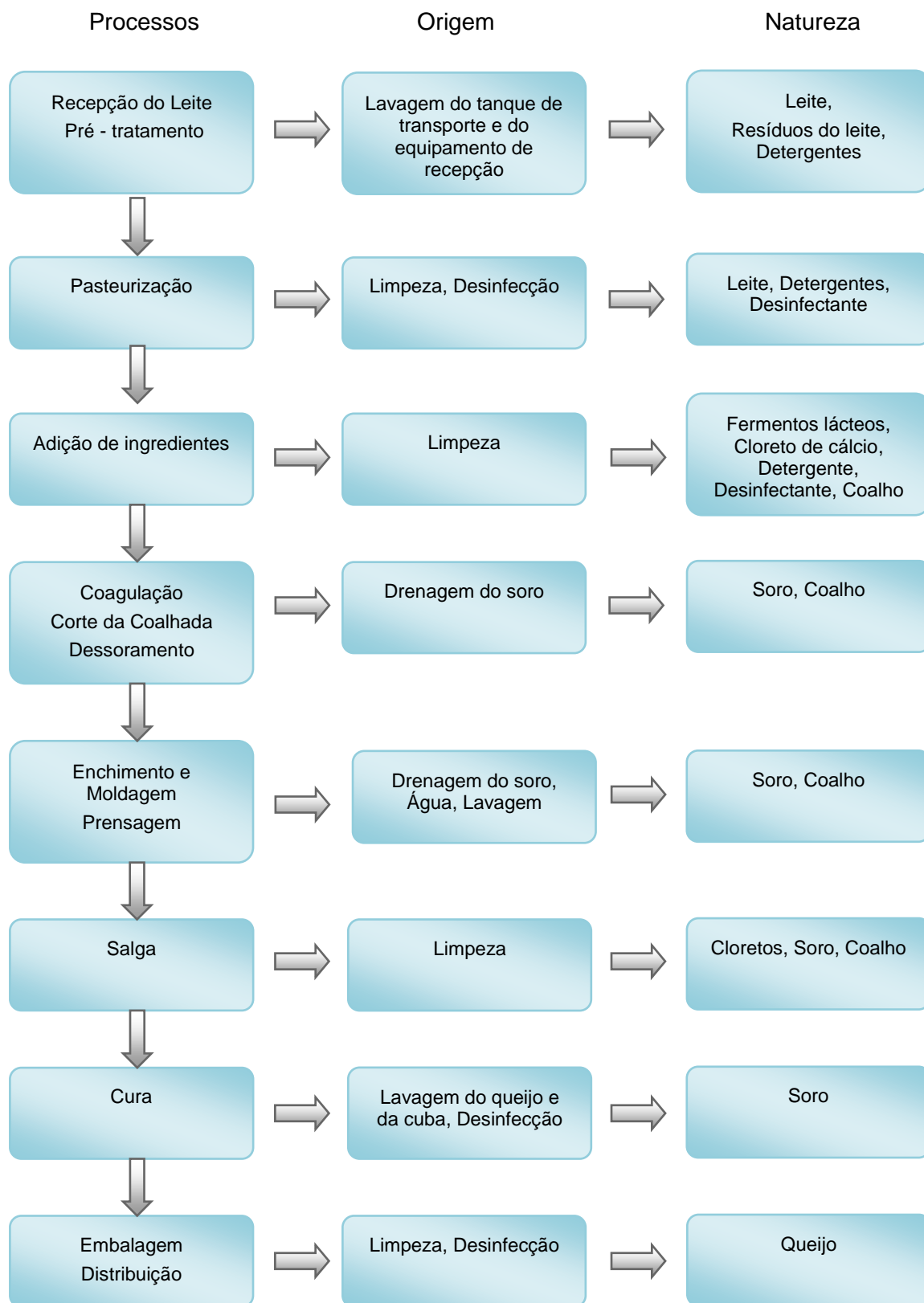


Figura 1.7. Processos de fabrico de queijo e origem e natureza das águas residuais
(PCA Consultants Ltd *et al.*, 1997; Figueiredo *et al.*, 2001)

1.4.1.2.1. Soro como principal poluente

O soro de leite, também conhecido como soro de queijo, é um subproduto do fabrico de queijos. A sua acidez e composição variam consoante o tipo de queijo e o processo de fabrico utilizado. O soro representa, aproximadamente, 90% do total do volume do leite utilizado no fabrico do queijo e mantém cerca de 55% dos seus nutrientes (Hosseini *et al.*, 2003). Os constituintes principais do soro são a lactose (68-72%), proteínas (12-13%), minerais (8-9%) e pequenas quantidades de gorduras e ácido láctico. Cada 100 litros de leite produz, em média, 12 kg de queijo, 3 kg de caseína, originando 87 litros de soro como subproduto (Handajani, 2004).

Existem dois tipos de soro, que dependem do tipo da coagulação do leite utilizada no fabrico de queijo: o soro doce e o soro ácido. O soro doce é produzido durante o fabrico do queijo, no processo de coagulação, quando esta é realizada por proteínas proteolíticas, como a quimosina e pepsina ou enzimas de origem microbiana. O valor de pH pode variar entre 5,2 e 6,7. O soro ácido é obtido através do processo de coagulação, quando esta é realizada principalmente por ácido láctico e ácido clorídrico. O ácido láctico é formado através da fermentação da lactose, fornecendo ao soro uma elevada acidez. Os valores de pH deste tipo de soro variam entre 3,8 e 4,6 (Alturkmani, 2007).

O soro possui uma elevada carga orgânica e de fácil biodegradabilidade, em que a CQO varia entre 50000-70000 mg O₂/l e a CBO₅ entre 30000-50000 mg O₂/l, constituída essencialmente por lactose (Frigon *et al.*, 2009). O soro quando descarregado directamente em sistemas naturais pode causar problemas graves de poluição.

Devido aos elevados custos de implantação e instalação de tratamentos biológicos para o soro, tendo em conta o elevado valor nutricional das proteínas constituintes do soro e as capacidades funcionais, é aconselhável o seu reaproveitamento. O soro pode ter diversas aplicações, tais como, a produção de requeijão, a incorporação nas rações para animais, introdução na alimentação humana, produção de lactose, glicose, álcool, ácido láctico ou como constituinte de diversos produtos farmacêuticos e mesmo cosméticos (Frazão, 2001).

1.4.1.3. Alguns processos de tratamento

A prevenção e a redução das águas residuais de indústrias de fabrico de queijo podem ser conseguidas através da reciclagem e reutilização das componentes destas águas, ou por uso de tratamento de efluentes, tais como físicos, químicos e biológicos (aeróbios e/ou anaeróbios) (Vidal *et al.*, 2000).

1.4.1.3.1. Tratamentos químicos

Os tratamentos químicos promovem a remoção de gorduras e sólidos. Os principais processos incluem: neutralização de pH, coagulação, floculação, oxidação, redução e processos com membranas.

No que respeita ao pH, as águas residuais apresentam um pH muito baixo o que não proporciona condições para o desenvolvimento dos microrganismos, pois a maioria dos microrganismos apresenta um crescimento óptimo a pH entre 6,5 e 8,5 e não toleram um pH abaixo de 6,5 ou acima de 10, sendo necessário um controlo de pH durante o tratamento (Bylund, 1995). O ajuste do pH também deve ser efectuado para prevenir a precipitação indesejada de certos compostos e para facilitar os processos de coagulação, floculação e decantação. O pH pode ser ajustado com bicarbonato (Ratusznei *et al.*, 2003) ou NaOH (Yang *et al.*, 2003).

O processo químico de coagulação-floculação é muito importante no tratamento das águas residuais industriais. Este processo promove a agregação de partículas de pequenas dimensões em partículas de maiores dimensões, facilitando a sua remoção nos processos posteriores. Este tratamento permite reduzir a quantidade de partículas coloidais em suspensão, contribuindo para uma diminuição das concentrações de CBO e CQO das águas residuais.

Estes tipos de tratamentos são pouco utilizados, devido ao custo elevado dos reagentes e, por vezes, a remoção de CQO é reduzida (Vidal *et al.*, 2000).

1.4.2. Indústria de produção de enchidos

A indústria de produção de enchidos conjuga várias operações cujo objectivo é o aproveitamento, tão completo quanto possível, da carne, vísceras, gorduras e sangue do porco e a sua conservação para usos diversificados (Elias *et al.*, 2005). Na salsicharia são produzidos produtos como os enchidos e as carnes curadas (os presuntos, as pás e outros).

De um modo geral, podem-se considerar seis fases importantes no que respeita à tecnologia de uma indústria de salsicharia e de enchidos: selecção de carne, preparação da massa, mistura, maturação, enchimento e cura.

A composição das águas residuais desta indústria depende dos métodos usados no corte, dos tipos de produtos finais, da recuperação de resíduos e das lavagens efectuadas durante a produção. Estas águas são caracterizadas por conterem elevadas concentrações de CBO, CQO, óleos e gorduras, SST, fósforo, azoto e cloretos (Doble, 2005).

Neste tipo de indústria, as águas residuais têm vários pontos de origem: zona de corte, dos locais de lavagem da matéria-prima, fabrico e preparação de produtos finais e lavagens das instalações, equipamentos e utensílios.

Segundo Reis (2008), um efluente de uma indústria de produção de enchidos pode conter cerca de 3000 mg/l de SST, 4300 mg O₂/l de CBO₅, 7200 mgO₂/l de CQO e 1300 mg/l de gorduras. É também caracterizado por ser um efluente biodegradável.

Tal como acontece com as águas residuais provenientes das queijarias, é necessário um tratamento dos efluentes das indústrias de salsichas e enchidos, de modo a cumprir as restrições impostas a nível de legislação de qualidade de efluentes.

1.5. Coagulação-Floculação

As águas potáveis e residuais contêm partículas em suspensão e/ou partículas sob a forma solúvel que podem ou não sedimentar graviticamente. Uma parte dessas partículas que não sedimentam pode ser colóides. Estes colóides, com estrutura muito estável, podem permanecer em suspensão num meio dispersivo durante muito tempo, apresentando características específicas devido às suas pequenas dimensões. Para a remoção das partículas do meio dispersivo é necessário aumentar as suas dimensões, promovendo a formação de flocos, utilizando-se o processo de coagulação-floculação.

A coagulação tem por objectivo a desestabilização das partículas em suspensão, proporcionando a colisão, enquanto que a floculação promove a aglomeração das partículas desestabilizadas, primeiro em microflocos e posteriormente em aglomerados mais volumosos chamados flocos (Metcalf & Eddy, 2003). Deste modo, o processo de coagulação-floculação tem como objectivo promover a agregação de partículas de pequenas dimensões em partículas de maiores dimensões para que possam ser removidas por sedimentação, ou filtração e, em alguns casos, por flotação. Esta agregação implica uma redução da estabilidade da suspensão de forma a verificar-se a adesão de partículas, postas em contacto, e um favorecimento das colisões entre as partículas desestabilizadas (Mano, 2005).

O processo de coagulação-floculação, inclui uma sequência de diversas etapas, designadamente a adição de um coagulante na água, de modo a promover a desestabilização de uma suspensão que se apresenta estável e posteriormente, a sua floculação (Mano, 2005).

Estes processos devem ser correctamente aplicados. Deve, por isso, evitar-se a formação de flocos leves e pequenos, dado que estes podem originar colmatações nos filtros, obrigando a lavagens mais frequentes, e flocos muito frágeis podem quebrar-se em

partículas muito pequenas, não sendo passíveis de remoção nos filtros (Vieira *et al.*, sem data).

O processo de coagulação-floculação, no tratamento de águas, é utilizado para:

- a) Remover a turvação;
- b) Remover a cor (verdadeira e aparente);
- c) Eliminar bactérias, vírus e outros organismos patogénicos;
- d) Remover algas e outros organismos planctónicos;
- e) Eliminar (parcialmente) substâncias responsáveis por gostos e cheiros;
- f) Remover fosfatos;
- g) Remover metais pesados (Almeida, 2007).

1.5.1. Colóides

As partículas coloidais provêm da desagregação de material solúvel inorgânico, da decomposição de material solúvel. São originados pelas descargas de águas residuais domésticas, industriais e agrícolas, podendo ser constituídas por argilas, substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos), polifenóis, complexos organometálicos e fitoplâncton.

As suspensões coloidais contêm finíssimas partículas, invisíveis a olho nu, que conferem à água cor e turvação (Godinho, 2002).

1.5.1.1. Dimensões das partículas

As dimensões das partículas coloidais podem ter entre 0,001 μm e 1 μm , sendo apenas visíveis ao microscópico. A sua dimensão é uma característica importante na velocidade de sedimentação.

Simplificando, as partículas com diâmetro inferior a 1 μm sofrem deposição mais lentamente do que as partículas de diâmetro superior a 1 μm (MetCalf & Eddy, 2003).

1.5.1.2. Sistemas Coloidais

1.5.1.2.1. Interação das partículas com o solvente

Existem dois tipos de partículas coloidais: hidrófilos e hidrófobos.

Os colóides hidrófilos são envolvidos por uma camada de moléculas de água, fixa por ligações físico-químicas a certos agrupamentos da superfície do colóide, como $-\text{COOH}$, -

NH_3 e $-\text{OH}$. Esta camada actua como uma barreira no contacto entre partículas, conferindo aos colóides uma elevada estabilidade. Estes sistemas são estáveis: as interacções com o solvente previnem o sistema contra alterações na sua “estrutura global” (Almeida, 2007).

Relativamente aos colóides hidrófobos, ocorrem geralmente em maior quantidade do que os hidrófilos nas águas destinadas a abastecimento. Estas partículas não são envolvidas por moléculas, não dispersam espontaneamente na água e proporcionam uma baixa estabilidade devida apenas à carga superficial (por exemplo: argilas, óxidos metálicos e microrganismos). Deste modo, são mais fáceis de desestabilizar. Trata-se de sistemas instáveis, dado que as interacções com o solvente são pequenas (Almeida, 2007).

Os colóides hidrófobos puros, na prática do tratamento de água, não se encontram presentes. Existe sempre uma ligação de moléculas de água que confere uma certa afinidade com este solvente.

Em geral, os óxidos metálicos e não metálicos são classificados como colóides hidrófobos, enquanto que sabões, gorduras, detergentes, óleos, amidos e proteínas solúveis são exemplos de colóides hidrófilos (Vieira *et al.*, sem data).

1.5.1.3. Propriedades eléctricas

As partículas coloidais possuem uma carga eléctrica à superfície, dependendo da natureza das próprias partículas. A carga varia em magnitude e pode ser positiva ou negativa. Se numa suspensão coloidal se aplicar uma corrente contínua observa-se um movimento das partículas em direcção ao pólo de sinal contrário à sua carga, denominando-se este fenómeno por electroforese (Vieira *et al.*, sem data).

Geralmente, as partículas coloidais suspensas em água, cujo pH se encontra entre 5 e 10, têm carga negativa, tal como os óxidos não metálicos, a argila, a matéria orgânica e as proteínas, contrariamente aos óxidos metálicos (por exemplo, ferro, alumínio) que apresentam carga positiva (Vieira *et al.*, sem data).

Gouy e Stern, para explicarem os comportamentos eléctricos, propuseram a Teoria da Dupla Camada (Fig 1.8).

Nas águas, as partículas coloidais apresentam cargas eléctricas negativas à superfície. Estas cargas atraem os iões positivos em solução na água aderindo fortemente às partículas e formam uma camada eléctrica em torno da partícula coloidal. A camada rígida (camada de Stern) é a camada absorvente dos iões estabilizadores que se desloca com a partícula, definindo uma fronteira entre a partícula e a solução. À volta da camada rígida forma-se uma camada de iões de carga eléctrica de sinal oposto, caracterizada por uma

fraca aderência designando-se por camada difusa. Deste modo, desenvolve-se um gradiente electrostático entre a superfície da partícula e a solução (Vieira *et al.*, sem data).

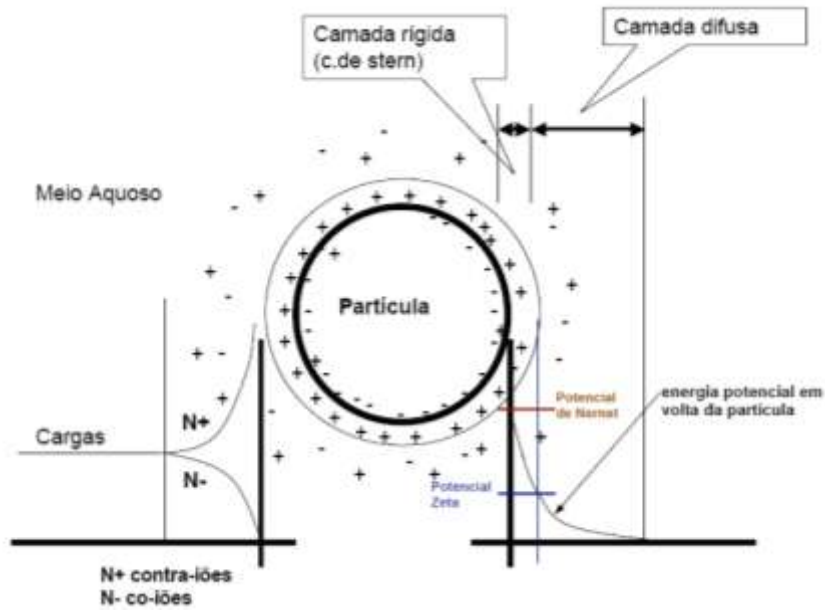


Figura 1.8. Teoria da dupla camada (Almeida, 2007)

O potencial zeta (Fig. 1.9) é uma medida tanto da carga de uma partícula coloidal como da distância até onde se estende o efeito da carga. As forças em jogo são as forças atractivas de *London-Van der Waals* e as forças de repulsão electrostática, devidas às cargas eléctricas das partículas em suspensão (Godinho, 2002).

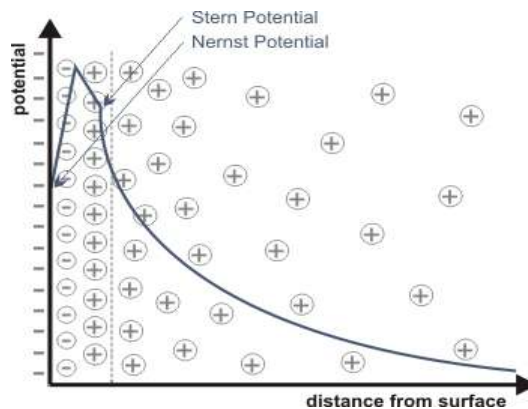


Figura 1.9. Potencial Zeta (Fonte: Wikimedia, 2009)

O potencial zeta apenas é aplicável a colóides hidrófobos, sendo que a estabilidade destes colóides depende da carga eléctrica que possuem através da relação expressa na equação 1.1:

$$\xi = \frac{4\pi\delta q}{D} \quad (1.1)$$

na qual, ξ representa o potencial zeta, q , a carga da partícula ou a diferença de carga entre a partícula e o seio da solução, δ , a espessura da camada (distância entre a partícula coloidal e a segunda camada), e D , a constante dielétrica do meio.

À medida que o potencial zeta diminui, as partículas aproximam-se mais e há um aumento da probabilidade de colisão. Os coagulantes fornecem cargas de sinal contrário, permitindo atenuar ou eliminar esse potencial. Ao adicionar-se demasiado coagulante, as partículas ficam carregadas com sinal contrário ao inicial e podem voltar a dispersar-se no líquido, formando de novo uma suspensão estável.

1.5.2. Factores que afectam a coagulação-floculação

- Tamanho das partículas

As dimensões das partículas podem variar permanentemente, dependendo de diversos factores, como precipitação dos sólidos ou colisões de partículas.

Em regra, níveis de turvação mais elevados requerem maiores dosagens de coagulante. No entanto, a relação entre o grau de turvação e a dosagem óptima de coagulante não é linearmente proporcional.

Quando a turvação é superior à normal, a quantidade de coagulante necessária poderá ser menor, pois existe uma maior probabilidade de colisões entre partículas devido à sua maior concentração na água (Trindade *et al.*, 2006).

- Temperatura

À medida que a temperatura da água diminui torna-se mais difícil distribuir uniformemente o coagulante na água. Consequentemente, o processo de coagulação é menos eficiente e são necessárias maiores quantidades de coagulante para compensar a sua dificuldade de distribuição (Netto *et al.*, 1977).

- pH

A gama de pH, na qual ocorre o processo de coagulação, pode ser o factor mais importante na eficiência do processo. A maior parte dos problemas de baixa eficiência na coagulação estão relacionados com níveis de pH inadequados.

Sempre que possível a coagulação deve ocorrer na zona óptima de pH do agente coagulante. Quando isto não acontece, sucedem-se eficiências de coagulação inferiores, resultando num desperdício de reagentes e numa qualidade inferior do líquido clarificado (Trindade *et al.*, 2006).

Sempre que é necessário efectuar o ajuste do pH antes da adição do coagulante, adiciona-se cal ou soda cáustica para manter um certo valor mínimo de pH. Nalgumas situações pode ser necessário adicionar ácidos para baixar o pH até aos valores adequados.

- Alcalinidade

Cada tipo de água apresenta diferentes teores em cations (cálcio, magnésio, ferro, manganésio, etc.) e anions (sulfato, cloreto, fosfato, nitrato, etc.). Alguns desses ions podem afectar significativamente a eficiência do processo de coagulação (Bratby, 2006). Por exemplo, à medida que se aumenta a concentração do anião sulfato na água, a gama de pH óptima do sal inorgânico coagulante tende a aumentar, geralmente para valores de pH mais baixos (ácidos). À medida que a concentração de ions fosfato aumenta, a gama de pH óptima tende a deslocar-se para valores inferiores de pH, sem registar alargamento.

A alcalinidade pode provocar disfunções no processo de coagulação, sobretudo se ocorrerem alterações abruptas na concentração destes ions (Trindade *et al.*, 2006).

- Agitação

Nos processos de coagulação/floculação são usados agitadores mecânicos que actuam em duas etapas: na primeira, em simultâneo com a adição dos agentes coagulantes, é necessária uma agitação intensa para que se produza uma rápida suspensão homogénea; na segunda pretende-se promover a colisão entre partículas para produzir flocos de maior dimensão, sem desagregar os existentes, pelo que a agitação deve ser pouco intensa.

Idealmente, os períodos de agitação deverão ser os menores possíveis, sendo o correspondente à homogeneização geralmente muito inferior ao de colisão (Trindade *et al.*, 2006).

- Dosagem e natureza do coagulante

A selecção do coagulante adequado para determinadas condições é de importância crítica na manutenção de um esquema de coagulação eficiente ao longo da gama normal de variação das características da suspensão.

Os reagentes químicos mais usados no processo de coagulação são o sulfato de alumínio, cloreto férrico e sulfato férrico, mas também diversos tipos de polímeros, sobretudo os cationicos (Trindade *et al.*, 2006).

1.5.3. Coagulação

1.5.3.1. Mecanismos da coagulação

O principal objectivo da coagulação é desestabilizar as partículas coloidais, proporcionando uma maior probabilidade de contacto na sua posterior aglomeração. A desestabilização pode ocorrer através dos seguintes mecanismos:

a) Compressão da dupla camada eléctrica (Redução do Potencial Zeta)

A regra de Schulze-Hardy explica que, na coagulação, o poder do coagulante de iões bivalentes é 20 a 30 vezes superior aos monovalentes e os trivalentes é cerca de 10 a 100 vezes superior aos bivalentes. Assim, a compressão pode ser obtida através do aumento da concentração do electrólito em suspensão e, conseqüentemente, na camada difusa, levando a uma redução da interacção entre as duplas camadas.

b) Adsorção com neutralização de carga

Este mecanismo é baseado na adição de iões metálicos ou polímeros orgânicos como coagulantes. Os iões com cargas eléctricas opostas às das partículas coloidais adsorvem e neutralizam as partículas. Este mecanismo ocorre quando se utiliza um excesso de dosagem de coagulante, verificando-se uma inversão da carga eléctrica associada à partícula (Vieira *et al.*, sem data).

c) Arrastamento de partículas por formação de precipitados

Ao adicionar um sal metálico trivalente (Al(III) ou Fe(III)) como coagulante, em concentrações elevadas, forma-se precipitados de hidróxidos dos iões metálicos. Estes precipitados são bastantes volumosos e permitem o aprisionamento e, conseqüentemente, o arrastamento de partículas em suspensão na água (Vieira *et al.*, sem data).

d) Formação de pontes químicas entre partículas

A adição de polímeros orgânicos (polielectrólitos) como coagulantes permite a formação de pontes entre partículas e que resultam da adsorção entre as partículas em suspensão e as moléculas de polímero. Os polímeros podem ter o mesmo sinal de carga que as partículas a precipitar ou podem ser neutros. Em certos casos, verifica-se um melhor desempenho (menor quantidade usada e maior redução de turvação) quando se utiliza polímeros orgânicos aniónicos na desestabilização de partículas coloidais com carga eléctrica do mesmo sinal.

1.5.3.2. Coagulantes

As partículas são de dimensões reduzidas, difíceis de remover e não sedimentam sem que antes se proceda à sua agregação, conseguida através da adição de agentes coagulantes.

Os sais de ferro e de alumínio são os mais utilizados no tratamento de águas. Os polímeros orgânicos podem ser utilizados como coagulantes ou como adjuvantes (processo complementar a um coagulante principal).

- Sais metálicos

Ao adicionar-se na água sais de alumínio ou de ferro, ocorre a libertação de iões Al^{3+} e Fe^{3+} que neutralizam a força de repulsão entre as partículas coloidais e favorecem a coagulação. Porém, os iões ao reagirem com os iões hidróxilos presentes na água formam hidróxidos, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ insolúveis e precipitados, tornando os coagulantes mais eficazes do que os próprios iões.

Sulfato de Alumínio

O Sulfato de Alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) é provavelmente o coagulante mais utilizado, devido ao seu baixo custo e obtenção fácil. Pode ser usado em estado sólido ou em estado líquido (Godinho, 2002). Utiliza-se para faixas de pH entre 5 e 8, predominando os monómeros $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ e o dímero $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ quando o pH é inferior ou igual a 5. Quando o pH está situado entre 5 e 6,5, inclusivé, predominam os compostos poliméricos, devido a mecanismos de adsorção ou neutralização forte. Quando o pH é superior a 6,5 predomina o $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, devido a mecanismo de arrastamento pelo precipitado formado (“sweep coagulation”).

Na situação em que o pH é superior a 6,5 dá-se a formação de um colóide de carga positiva que promove a coagulação mútua dos colóides de carga negativa que predominam na água (Almeida, 2007).

Teoricamente, 1 mg/l de sulfato de alumínio reage com 0,5 mg/l de alcalinidade natural, expressa em CaCO_3 , 0,33 mg/l de cal, a 85%, expressa como óxido de cálcio, 0,39 mg/l de cal hidratada, a 95%, expressa como hidróxido de cálcio, e 0,54 mg/l de carbonato de sódio e origina 0,26 mg/l de hidróxido de alumínio (Almeida, 2007).

O sulfato de alumínio não é muito usado no tratamento primário das águas residuais, sendo o seu uso frequente no tratamento da água potável e na redução de colóides orgânicos e fósforo no tratamento terciário das águas residuais.

Sulfato Férrico

O Sulfato Férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) produz flocos grandes e densos que decantam rapidamente, pelo que é mais usado do que o sulfato de alumínio em tratamento primário de águas residuais, urbanas ou industriais. Funciona de forma estável no intervalo de pH entre 4 e 11.

Teoricamente, 1 mg/l de sulfato férrico reage com 0,75 mg/l de alcalinidade natural (CaCO_3) e origina 0,5 mg/l hidróxido de ferro (III) (Almeida, 2007).

Cloreto Férrico

O Cloreto Férrico (FeCl_3) é um coagulante eficiente para águas macias, com elevado teor de cor, cuja acidez torna impossível uma coagulação com sulfato de alumínio e para águas que contêm gás sulfídrico (agente oxidante), ao contrário do sulfato de alumínio, que é redutor.

Teoricamente, 1 mg/l de FeCl_3 remove 0,92 g de alcalinidade expressa em mgCaCO_3/l e 0,72 mg/l de cal agregada, a 95%.

O Cloreto férrico é um coagulante muito utilizado por ser de fácil acesso no mercado (Godinho, 2002).

1.5.3.2.1. Escolha e eficácia do coagulante

A escolha do coagulante depende da natureza da água a tratar, do custo e da facilidade de obtenção em termos comerciais e físicos (Godinho, 2002).

A eficácia de um coagulante depende do conveniente ajustamento do pH, do emprego de uma quantidade mínima de coagulante, da presença de certos iões negativos de auxílio, do tempo adequado para a reacção e da agitação (Godinho, 2002).

- Ajustamento do pH

Cada coagulante tem uma zona óptima de pH, onde ocorre o máximo de precipitação. O conveniente ajustamento do pH pode ser obtido através da adição de:

(a) ácido sulfúrico ou CO_2 – para um óptimo ácido,

(b) cal ou carbonato de sódio – para um óptimo alcalino.

No Quadro 1.6 apresenta-se o pH óptimo para cada coagulante descrito anteriormente.

Quadro 1.5. pH óptimo para cada coagulante (Babbitt *et al.*, 1962)

| Coagulante | pH |
|--|------------|
| Sulfato de alumínio - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 5,5 – 8,0 |
| Cloreto férrico - FeCl_3 | 5,0 – 11,0 |
| Sulfato férrico - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 5,0 – 11,0 |

A remoção dos colóides que geram a turvação na água requer coagulantes cujo pH óptimo se localize em torno de 7,0, enquanto para a cor será entre 5,0 e 6,0 (Godinho, 2002).

- Quantidade mínima de coagulante

As doses excessivas de coagulante favorecem a formação de numerosos flocos, podendo não atingir a dimensão favorável a uma boa sedimentação. Ao longo do ano, a dosagem não é constante, variando consoante a alteração das características da água (Godinho, 2002). O ensaio *Jar-Test* permite determinar as dosagens mais adequadas.

- Presença de certos iões negativos de auxílio

As reacções normais precipitam as partículas de hidróxidos (Al ou Fe), cujas moléculas têm tendência a ionizar e a adquirir carga positiva, originando a repulsão entre partículas que impede a coagulação. A presença de iões sulfato, de carga negativa, neutraliza as cargas positivas proporcionando a coagulação.

- Tempo adequado para a reacção

O tempo adequado para a reacção é o tempo necessário para que se dê a reacção entre a substância coloidal e o agente coagulante. Está relacionado com a dose de coagulante necessário e com o grau de agitação (Godinho, 2002).

- Agitação

A homogeneidade da solução está relacionada com a dosagem dos reagentes e com o período de agitação, sendo necessário uma agitação mais acelerada para doses de coagulante mais baixas ou para períodos de agitação mais curtos (Godinho, 2002).

1.5.3.3. Adjuvantes de coagulação

O processo de floculação pode apresentar dificuldades, tais como:

- a) Formação de flocos de pequena dimensão caracterizados por baixa velocidade de sedimentação;
- b) Formação muito lenta dos flocos;
- c) Flocos frágeis que se fragmentam no processo de condicionamento (das lamas);
- d) Formação de microflocos que passam através dos filtros.

Para suprimir estas dificuldades utilizam-se os adjuvantes, permitindo assim, favorecer a coagulação e a floculação (Vieira *et al.*, sem data).

A acção dos adjuvantes ocorre ao nível da velocidade de reacção ou ao nível da qualidade do floco, formando um floco mais pesado, mais volumoso e mais coeso.

Os adjuvantes caracterizam-se pela sua natureza (mineral ou orgânica), origem (natural ou sintética) e pela sua carga eléctrica (aniónica, catiónica ou neutra) (Godinho, 2002). De

entre os adjuvantes utilizados no tratamento de águas e águas residuais, destacam-se os mais frequentemente utilizados: a sílica activada, as argilas, o carbonato de cálcio, os polielectrólitos e o carvão activado em pó.

1.5.4. Floculação

Após a desestabilização das partículas coloidais através dos mecanismos de coagulação, estas tendem a aglomerar-se, formando flocos. A floculação tem como objectivo aglomerar por adsorção dos minúsculos agregados formados por neutralização das cargas eléctricas durante a fase de coagulação, recorrendo essencialmente a dois tipos de mecanismos: ao movimento browniano das partículas (floculação pericinetica) e à turbulência provocada por forças mecânicas exteriores à solução (floculação ortocinetica).

Existem factores condicionantes no processo de floculação, tais como, o tempo de retenção e a velocidade de escoamento da água (Godinho, 2002).

O tempo de retenção depende das características da água bruta, do tipo e da quantidade do coagulante usado, do tipo de floculador usado e dos resultados pretendidos (Godinho, 2002).

1.5.4.1. Mecanismos de agregação de partículas

❖ Floculação Pericinetica (Movimento Browniano)

Na floculação pericinetica, as partículas coloidais apresentam um movimento aleatório, devido ao seu contínuo bombardeamento aleatório, sendo, importante, neste processo, o volume e o número de colisões por unidade de tempo (Fig. 1.10(a)).

❖ Floculação Ortocinetica (gradientes de Velocidade, G)

A floculação é provocada pela turbulência gerada na água por forças mecânicas que lhe são exteriores. As partículas, de dimensões superiores a 1 μm , são colocadas em contacto umas com as outras através do movimento do fluido, onde estão presentes gradientes de velocidade (Fig. 1.10(b)).

A agitação aumenta a probabilidade de colisão entre as partículas, facilitando a sua agregação. A turbulência provocada pela agitação da água conduz a uma variação no espaço e no tempo da velocidade de escoamento da água.

De acordo com Camp e Stein (1943), o gradiente de velocidade é determinado pela equação 1.2:

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad (1.2)$$

na qual G representa a média do gradiente de velocidade (s^{-1}), P a potência útil (W), μ a viscosidade dinâmica da água ($N.s/m^2$) e V o volume do equipamento flocculador (m^3).

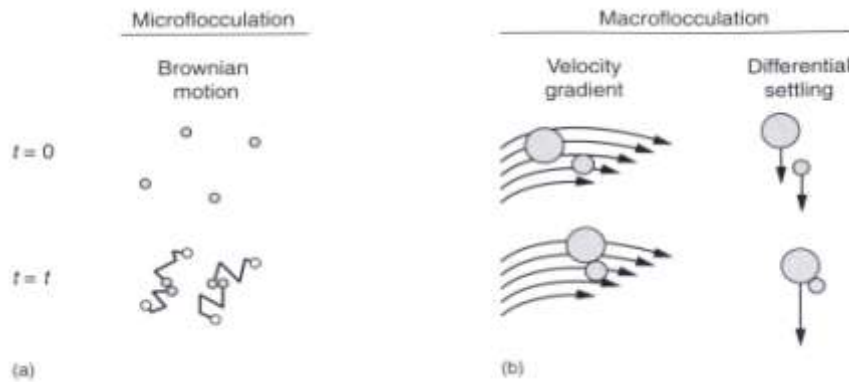


Figura 1.10. Flocculação Pericinética (Microflocculação)(a) e Flocculação Ortocinética (Macroflocculação)(b) (MetCalf & Eddy, 2003)

1.5.4.2. Classificação e descrição de flocculadores

Consoante os sistemas e equipamentos de mistura, encontram-se vários tipos de flocculadores: flocculadores hidráulicos e flocculadores mecânicos.

1.5.4.2.1. Flocculadores Hidráulicos

Os flocculadores hidráulicos, na prática, são os mais utilizados. Os flocculadores hidráulicos têm separadores nos quais a água escoar em tanques compartimentados, conduzindo a uma perda de energia à entrada e à saída da água no flocculador.

- Flocculadores com separadores de escoamento horizontal

No flocculador com separadores de escoamento horizontal (Fig.1.11), os separadores apresentam um espaçamento superior a 0,45 m para permitir a sua limpeza e o espaço livre deixado na extremidade dos separadores para a passagem da água nas curvas é de 1,5 vezes o espaço entre os separadores.

A velocidade da água varia entre 0,10-0,30 m/s. O período de retenção situa-se entre 20-60 minutos e o gradiente de velocidade pode ser obtido no intervalo de 10-100 s^{-1} .

Estes flocculadores são bastante utilizados em estações de pequena dimensão (Trindade *et al.*, 2006).

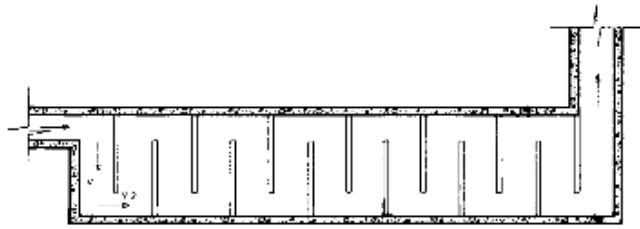


Figura 1.11. Floculador de chicanas de fluxo horizontal (Netto *et al.*, 1977)

- Floculador com separadores de escoamento vertical

O floculador com separadores de escoamento vertical (Fig. 1.12) tem o funcionamento e a configuração geométrica semelhante ao floculador de escoamento horizontal. A diferença reside no facto dos separadores serem colocados de modo a forçar a água a efectuar movimentos verticais descendentes e ascendentes, ao longo da chicana. Este tipo de floculador é frequente em estações de média e grande dimensão.



Figura 1.12. Floculador de chicanas de fluxo vertical (Netto *et al.*, 1977)

- Floculadores do tipo “Alabama”

O floculador do tipo “Alabama” (Fig. 1.13) é constituído por compartimentos separados em série, através dos quais a água escoa em duas direcções. A água tem primeiro um movimento ascendente e depois descendente. A passagem de um compartimento para o outro faz-se através de entradas de fundo e saídas instaladas na parte inferior.

A velocidade através das curvas ou dos orifícios de entrada da água nos compartimentos pode variar entre 0,75 e 0,25 m/s (Godinho, 2002).

Este tipo de câmara é aplicável em instalações de pequeno caudal.

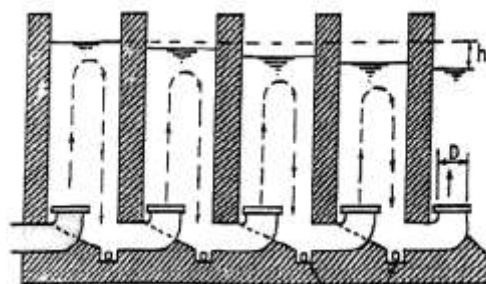


Figura 1.13. Floculador do tipo “Alabama” (Trindade *et al.*, 2006)

1.5.4.2.2. Floculadores Mecânicos

Os floculadores mecânicos consistem em tanques circulares ou rectangulares equipados com dispositivos de agitação.

- Floculadores rotativos de pás

O floculador rotativo dispõe de pás que giram em torno de um eixo vertical (Fig. 1.14(a)) ou horizontal (Fig. 1.14(b)).

As pás móveis podem complementar-se com pás fixas que se opõem ao movimento rotacional da água, eliminando a formação de vórtices (Godinho, 2002).

Estes floculadores mecânicos apresentam um tempo de retenção de 30-40 minutos. O número de compartimentos em série deve ser igual ou superior a 3 e o gradiente de velocidade entre $10-75 \text{ s}^{-1}$ (Almeida, 2007).

A velocidade periférica das pás situa-se entre 0,2-0,6 m/s (Trindade *et al.*, 2006).

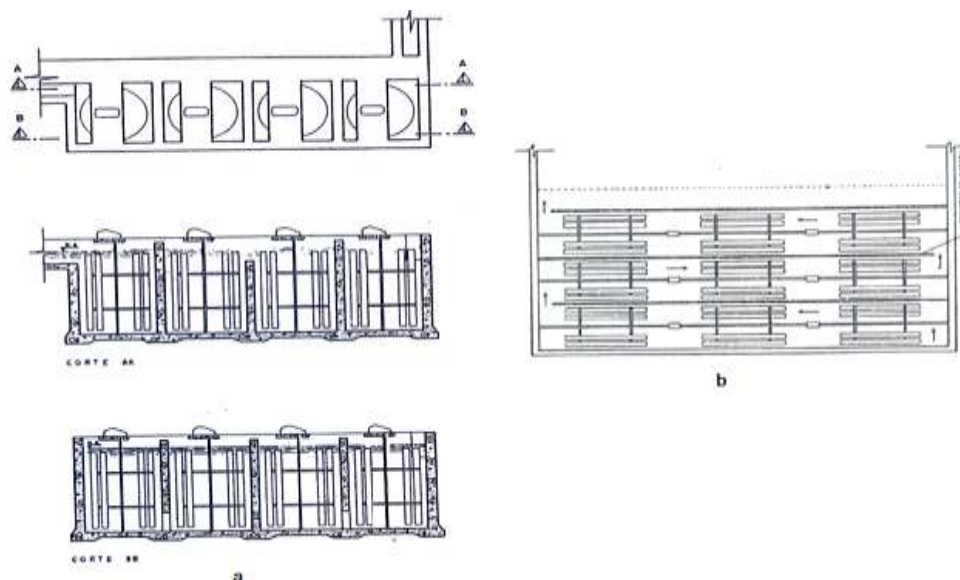


Figura 1.14. Floculador mecânico de pás num eixo vertical(a) e Floculador mecânico de pás num eixo horizontal(b) (Netto *et al.*, 1977)

- Turbinas e hélices

As turbinas (Fig. 1.15(a)) são constituídas por pás, planas ou curvas, ligadas por um braço radial a um eixo vertical ou horizontal.

A velocidade periférica da turbina deve ser inferior a 1,2 m/s. Se for superior surge uma turbulência elevada no local, deixando de existir uma agitação uniforme (Netto *et al.*, 1977).

As hélices (Fig. 1.15(b)) contêm pás colocadas num eixo vertical, proporcionando um fluxo em forma de “looping”.

Se forem aplicadas velocidades periféricas elevadas com as hélices, estas não destroem o floco, uma vez que as dimensões da hélice são pequenas e o número de partículas que colidem com o impulsor é baixo (Netto *et al.*, 1977).

As turbinas têm a capacidade de produzir um efeito de fluxo radial e as hélices um efeito de fluxo axial (MetCalf & Eddy, 2003).

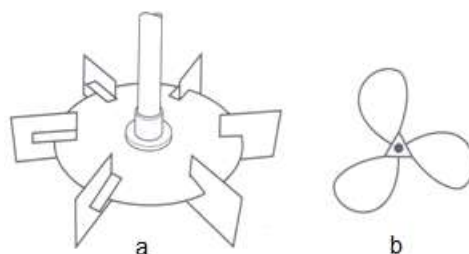


Figura 1.15. Floculador mecânico do tipo turbina (a) e do tipo hélice (b)
(Metcalf & Eddy, 2003)

1.5.4.2.3. Tanques de floculação combinada com sedimentação

Neste tipo de tanque ocorrem as operações de floculação e sedimentação. O escoamento da água dá-se em fluxo ascendente e forma uma camada de lamas em suspensão na zona de baixa turbulência, favorecendo a colisão entre as partículas, ocorrendo assim, um fenómeno com grande eficiência de floculação.

Este sistema tem como vantagem proporcionar maiores taxas de aplicação relativamente à sedimentação simples com custos de construção, floculação e sedimentação, menores. Como desvantagem, existem problemas operacionais tais como, acerto das dosagens e mistura rápida, a remoção de lamas e a estabilidade da camada de lamas (Bratby, 2006).

1.5.5. Ensaio utilizado para os estudos da coagulação-floculação

- Ensaio *Jar-test*

Para a selecção de coagulantes, determinação da dose necessária para melhorar a coagulação e a floculação e o grau de agitação a aplicar, procede-se à realização de testes laboratoriais designados por *Jar-Test*.

O *Jar-Test* compreende um equipamento laboratorial (Fig. 1.16) munido de 6 unidades de teste. Cada uma delas possui agitação com regulador de velocidade para a mistura rápida ou lenta nas etapas de coagulação e floculação respectivamente. Existe também um controlador de tempos e iluminação na parte posterior para facilitar a observação comparativa das amostras tratadas (Trindade *et al.*, 2006).



Figura 1.16. Equipamento laboratorial *Jar-test*

Apesar de não estar normalizado, um ensaio típico é realizado da seguinte maneira:

- a) Nos recipientes é adicionado a amostra a tratar e iniciada a agitação rápida (100 - 150 rpm);
- b) Adicionam-se diferentes doses de coagulantes em cada um dos recipientes e, após 1-5 minutos, a agitação é reduzida para 40 rpm;
- c) Após 15-20 minutos em agitação lenta, a agitação é parada e deixa-se repousar a mistura para promover a decantação das lamas;
- d) Após 30-45 minutos, retiram-se as amostras do sobrenadante de cada copo, com o auxílio de uma pipeta de e fazem-se as determinações dos parâmetros de controlo (por exemplo, turvação e pH).

É vantajoso que estas medições sejam realizadas antes e depois do ensaio (Bratby, 2006; Almeida, 2007), de modo a permitir uma avaliação dos rendimentos de remoção dos parâmetros analisados.

No decurso da operação de coagulação-floculação existem três fases fundamentais: agitação rápida, que promove a dispersão dos produtos químicos adicionados; agitação lenta, que favorece a agregação dos flocos formados; e repouso, durante a qual ocorre a sedimentação dos flocos e a clarificação do líquido tratado.

Durante a etapa de agitação lenta, as dimensões dos flocos aumentam, pelo que a manutenção de condições de agitação adequadas é fundamental para a formação de flocos com características desejáveis.

2. Material e Métodos

2.1. Amostras analisadas e metodologia de colheita

Para a concretização dos objectivos propostos, foram realizadas quatro campanhas de amostragem nos meses de Janeiro, Abril, Junho e Julho de 2009. As amostras foram colhidas em três pontos diferentes da obra de entrada, de modo a obterem-se amostras dos diferentes tipos de águas residuais que afluem à ETAR de Tolosa.

As amostras foram obtidas através da metodologia de colheita compósita, com uma duração total de 24 horas, por recurso a um amostrador automático da marca *ISCO*, modelo 3700 (Fig. 2.1), com intervalos de 30 minutos entre as colheitas das sub-amostras. Cada sub-amostra colhida tinha um volume de 180 ml e, no total, foram recolhidas 48 amostras, tendo resultado em amostras compósitas com um volume total de 8640 ml.



Figura 2.1. Amostrador automático da marca *ISCO*, modelo 3700

As colheitas foram realizadas em dias úteis da semana, de modo a traduzir o efeito da descarga das águas residuais das queijarias na água residual urbana, afluyente à ETAR de Tolosa.

Durante a campanha foram analisados, no local, os seguintes parâmetros: temperatura, pH, condutividade e oxigénio dissolvido (OD). Os equipamentos utilizados são apresentados na (Fig. 2.2).



Figura 2.2. Instrumentos de medição utilizados no local de recolha da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa (A: Condutímetro da marca *Milwaukee*, modelo *CD611*; B: Eléctrodo de pH da marca *Pocket*, modelo *ad 110 pH*; C: Medidor de OD e temperatura da marca *VWR SympHony*, modelo *SP70D*)

As amostras compósitas foram colocadas em dois reservatórios de 5 litros. Estes foram transportados em malas térmicas, a uma temperatura de 4°C. As amostras deram entrada no laboratório do GDEH-FCT-UNL nos segundos dias de cada campanha de colheita, tendo-se iniciado o processo analítico nos terceiros dias de cada campanha.

A colheita realizada no mês de Janeiro-09, assim como o local, os procedimentos de colheita e o transporte da amostra para o laboratório GDEH-FCT-UNL foram da responsabilidade dos técnicos da empresa AdNA. É contudo possível indicar que a colheita foi efectuada na obra de entrada e incidiu sobre a mistura das águas residuais doméstica, de queijarias e da indústria de enchidos.

A recolha da amostra compósita no mês de Abril-09 foi realizada na caixa de entrada, onde apenas se encontrava a água residual proveniente de indústrias de queijarias.

A amostra compósita colhida em Junho-09 resultou de uma mistura do efluente industrial das queijarias, com o efluente da salsicharia e com o efluente doméstico, na obra de entrada, a jusante do canal *Parshall*.

A campanha de amostragem no mês de Julho-09 foi realizada na obra de entrada, a jusante do canal *Parshall*, onde a água residual que afluía à ETAR era apenas constituída pelo efluente industrial da salsicharia e pelo efluente doméstico, uma vez que o efluente industrial das queijarias foi desviado para o circuito de *by-pass*.

2.2. Ensaio de caracterização químico-biológica das amostras compósitas e dos sobrenadantes dos ensaios de coagulação-floculação

Os trabalhos de colheita das amostras compósitas das águas residuais afluentes à ETAR de Tolosa e os ensaios de coagulação-floculação deram origem a diferentes amostras: água residual bruta, sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o Benolex 50, sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B. Estas amostras foram caracterizadas relativamente aos seguintes parâmetros químicos e biológicos:

- a) pH;
- b) CQO total;
- c) CBO₅ total;
- d) Carbono Orgânico Total (COT);
- e) SST;
- f) Azoto Kjeldahl;

- g) Fósforo total;
- h) Óleos e Gorduras;
- i) Cloretos.

2.2.1. pH

2.2.1.1. Método

O método utilizado foi o método electrométrico com eléctrodo de vidro modelo *ROSS*, da marca *ORION*.

Este método baseia-se na medição do pH através da diferença de potencial entre um eléctrodo de vidro e um eléctrodo de referência, os quais são mergulhados na mesma solução.

2.2.2. CQO total

2.2.2.1. Método

Para a determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO), na fracção total, utilizou-se o método volumétrico de oxidação pelo dicromato de potássio, que se baseia na digestão da amostra com refluxo, na presença de sulfato de mercúrio, à qual foi adicionada uma quantidade conhecida de dicromato de potássio (0,25 N), em meio fortemente acidificado por ácido sulfúrico (98-99%), a 160°C, durante 110 min. Durante a digestão da amostra, o dicromato de potássio é reduzido pela matéria orgânica presente na amostra. Posteriormente, o excesso de dicromato de potássio que não foi reduzido é titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal de título conhecido (0,25 N). O cálculo do parâmetro CQO é efectuado a partir da quantidade de dicromato de potássio que sofreu redução.

Calculou-se o título através da equação 2.1:

$$\text{Título (N)} = \frac{N \times V}{V_{\text{tit}}} \quad (2.1)$$

em que,

N- Normalidade de dicromato de potássio (0,25N);

V – Volume de dicromato de potássio utilizado (ml);

V_{tit} – Volume da solução de sulfato de ferroso amoniacal consumido na titulação (ml).

O parâmetro CQO foi calculado através da equação 2.2:

$$\text{CQO}(\text{mgO}_2/\text{l}) = \frac{(A - B) \times t \times 8000}{C} \quad (2.2)$$

em que,

A - Volume de titulante consumido no branco (ml);

B - Volume de titulante consumido na amostra (ml);

C - Volume da amostra (ml);

t - Título expresso em, normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal (0,25 N);

Factor 8000 - Massa molar de 1/2 de O₂ (mg/l) afectada pelo factor de correcção para se exprimir a CQO em mg O₂/l.

2.2.3. CBO₅

2.2.3.1. Método

Para a medição da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅) utilizou-se o método respirométrico, tendo-se recorrido a respirómetros *OXITOP* da marca *WTW*. A diminuição do oxigénio dissolvido, devido ao consumo durante a oxidação biológica aeróbia da matéria orgânica, provoca uma alteração da pressão dos gases no interior do respirómetro. Esta alteração da pressão é medida por um sensor de pressão que se localiza na tampa do respirómetro, podendo ser convertida em CBO (expresso em mg O₂/l) através de um factor de conversão que depende volume da amostra utilizado. A incubação dos respirómetros foi realizada numa câmara escura, a uma temperatura constante de 20°C. Os conteúdos dos respirómetros foram mantidos em agitação, de modo a ser possível realizarem-se as trocas gasosas. Ao longo dos ensaios foram efectuados registos automáticos diários dos valores de CBO em cada um dos respirómetros.

As amostras analisadas continham concentrações elevadas de CBO, pelo que foram efectuadas diluições das mesmas em balões volumétricos, adequadas a cada efluente (1:2, 1:3, 1:5).

Em cada respirómetro adicionou-se solução tampão de fosfatos, solução de sulfato de magnésio heptahidratado, solução de cloreto de cálcio e a solução de cloreto de ferro (III) hexahidratado, numa percentagem de 0,1% (v/v) em função do volume de amostra utilizada.

2.2.4. Carbono Orgânico Total

2.2.4.1. Método

Para a determinação do parâmetro Carbono Orgânico Total (COT) utilizou-se o método de combustão da amostra e quantificação do CO₂ produzido por radiação infravermelha. As determinações do COT foram realizadas num analisador de carbono, modelo *TOC 5000*, da marca *Shimadzu*. Neste equipamento, o carbono total (CT) é determinado pela oxidação da amostra a CO₂, através da sua combustão na presença de ar reconstituído (teor de CO₂ inferior a 0,01%). A quantificação do CO₂ produzido é realizada num detector de infravermelhos. O analisador permite ainda quantificar o carbono inorgânico (CI) a partir da injeção da amostra numa câmara de reacção contendo ácido fosfórico, a 25% (v/v). O CO₂ produzido é também quantificado num detector de infravermelhos. O COT é determinado pela diferença entre o CT e o CI.

2.2.5. Sólidos Suspensos Totais

2.2.5.1. Método

Os Sólidos Suspensos Totais (SST) foram quantificados pelo método gravimétrico, tendo-se utilizado membranas filtrantes de nitrato de celulose, da marca *Whatman*, com uma porosidade de 0,45 µm e com diâmetro de 47 mm. Este método baseia-se na filtração da amostra através da membrana filtrante, que é previamente tarada até peso constante, a 103±2°C. O resíduo que fica retido na membrana é seco, até peso constante, a 103±2°C. O aumento do peso verificado no filtro representa os sólidos suspensos totais presentes na amostra.

Os SST foram calculados através da equação 2.3:

$$\text{SST(g/l)} = \frac{(B - A) \times 10^6}{V} \quad (2.3)$$

sendo que,

A - Peso da cápsula + peso da membrana filtrante de Nitrato de Celulose (g);

B - Peso da cápsula + peso da membrana filtrante de Nitrato de Celulose + peso dos sólidos suspensos (g);

V - Volume de amostra (ml).

2.2.6. Fósforo Total

2.2.6.1. Método

O Fósforo total (P_T) foi determinado através da digestão prévia das amostras com ácido sulfúrico concentrado (98-99%) e quantificação do fósforo pelo método espectrofotométrico do ácido ascórbico e molibdato de amónio. Foi previamente construída uma recta de calibração entre a concentração de padrões de fósforo, de concentração conhecida, e a absorvância medida a um comprimento de onda de 880 nm.

As amostras digeridas foram tratadas com ácido ascórbico e molibdato de amónio (agente redutor) para darem origem à formação de complexos fosfomolibdicos com coloração azul. Estes complexos foram doseados num espectrofotómetro da marca *CECIL 9000 series*. A quantificação de fósforo presente nas amostras foi posteriormente efectuada pela equação da recta de calibração, tendo-se calculado a concentração de fósforo nas amostras através da equação 2.4:

$$\text{Concentração de Fósforo (mg P/l)} = M \times \frac{V}{V_a \times V_b} \quad (2.4)$$

sendo que,

M – Massa do fósforo (μg);

V - Volume do balão volumétrico (ml);

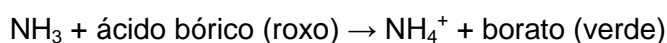
V_a - Volume de amostra a digerir (ml);

V_b - Volume de amostra digerida (ml).

2.2.7. Azoto Kjeldahl

2.2.7.1. Método

O método utilizado para a determinação do parâmetro Azoto Kjeldahl foi a digestão com ácido sulfúrico concentrado (98-99%) e a quantificação por destilação com corrente de vapor, retenção numa solução de ácido bórico e titulação com ácido sulfúrico diluído. Às amostras diluídas juntaram-se algumas gotas de NaOH (6 N), de modo a obter-se um $\text{pH} > 8$. As amostras foram posteriormente destiladas com corrente de vapor para que o NH_3 fosse arrastado e fixado numa solução indicadora de ácido bórico, dando-se a seguinte reacção química:



Para se conhecer a quantidade de azoto amoniacal presente na amostra, realizou-se a titulação da solução contendo NH_4^+ e borato, tendo-se recorrido ao método de volumetria

por neutralização. Sendo o borato a base conjugada do ácido bórico, foi titulado e neutralizado com ácido sulfúrico até a coloração passar de novo a roxo. Sendo a estequiometria da reacção de 1:1, foi possível quantificar-se a concentração de NH_4^+ na amostra.

O azoto kjeldahl foi calculado através da equação 2.5:

$$\text{AzotoKjeldahl (mg N/l)} = \frac{t \times 14 \times V_{\text{tit}} \times V_b \times 1000}{V_d \times V_a} \quad (2.5)$$

em que,

t - Título de H_2SO_4 usado na titulação (0,2 N) (ml);

V_{tit} - Volume de H_2SO_4 gasto na titulação (ml);

V_b - Volume do balão volumétrico (ml);

V_d - Volume utilizado na destilação (ml);

V_a - Volume de amostra (ml).

2.2.8. Óleos e Gorduras

2.2.8.1. Método

Para a determinação do parâmetro Óleos e Gorduras utilizou-se o método gravimétrico por extracção com Triclorotrifluoretano. Este solvente orgânico é separado da fase aquosa por diferença de densidades entre o meio aquoso e o meio orgânico, sendo posteriormente evaporado e seco, a 70°C , permitindo a determinação do resíduo extraído por gravimetria.

Para a determinação deste parâmetro utilizou-se a equação 2.6:

$$\text{Óleos e Gorduras (g/l)} = \frac{(B - A) \times 10^6}{V} \quad (2.6)$$

Sendo que,

A - Peso inicial do balão (g);

B - Peso final do balão (g);

V - Volume de amostra (ml).

2.2.9. Cloretos

2.2.9.1. Método

Para a determinação dos cloretos utilizou-se o método argentimétrico (método de Mohr). Este método baseia-se numa volumetria de precipitação, em que o reagente volumétrico que precipita os iões cloreto é uma solução de AgNO_3 de título conhecido (0,02 N). Para a determinação do ponto final da reacção de precipitação utiliza-se cromato de potássio como indicador, o qual reage com os iões Ag^+ quando estes se encontram em excesso na solução titulada, dando origem à formação de cromato de prata que apresenta cor de pêssego e que indica o fim da titulação. É de salientar a necessidade de se realizar um branco com água desionizada, utilizada na diluição da amostra, para determinar o consumo de AgNO_3 que é devido á água utilizada como meio de diluição.

Os cloretos foram calculados através da equação 2.7:

$$\text{Cloretos (mg Cl}^- \text{/l)} = \frac{(A - B) \times t \times 35,45 \times 1000}{V_a} \quad (2.7)$$

sendo que:

A – volume de AgNO_3 gasto na titulação da amostra (ml);

B – volume de AgNO_3 gasto na titulação do branco (ml);

t – título da solução de AgNO_3 usado na titulação (0,02 N);

V_a – Volume de amostra utilizado na titulação (ml);

35,45 - Massa molar do ião Cl^- (g).

2.3. Descrição do ensaio coagulação-floculação

Os ensaios de coagulação-floculação, realizados em laboratório, tiveram como objectivo determinar a concentração óptima dos coagulantes Benolox 50 e Benolox 3010B, através da percentagem de remoção do parâmetro COT e do aumento da transmitância das amostras. Mais adiante, na secção 2.4, faz-se uma descrição destes novos coagulantes que a empresa NETIRA Ambiente está a tentar introduzir no mercado nacional do tratamento de águas.

Os ensaios de coagulação-floculação foram realizados num equipamento *Jar-test*, o qual é constituído por uma plataforma com seis posições. Cada posição possui um sistema de agitação mecânica constituído por um eixo vertical em alumínio e por duas pás (Fig 2.3).



Figura 2.3. Equipamento *Jar-test* utilizado nos ensaios de coagulação-floculação

Cada um dos ensaios de coagulação-floculação compreendeu os seguintes ensaios:

- a. Ensaio preliminar de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolox 50 - permitiu definir a dosagem óptima deste agente coagulante;
- b. Ensaio definitivo de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolox 50 - permitiu avaliar a eficiência de remoção deste agente coagulante;
- c. Ensaio preliminar de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolox 3010B, efectuando-se previamente o ensaio de coagulação-floculação com a dosagem óptima do coagulante Benolox 50 - permitiu definir a dosagem óptima do coagulante Benolox 3010B;
- d. Ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolox 3010B, efectuando-se previamente o ensaio de coagulação-floculação com a dosagem óptima do coagulante Benolox 50 - permitiu avaliar a eficiência de remoção do coagulante Benolox 3010B, bem como a eficiência global de remoção obtida na coagulação-floculação sequencial Benolox 50 - Benolox 3010B.

O controlo dos ensaios de coagulação-floculação foi realizado com medições de transmitância (a 580 nm) e do teor de COT nos sobrenadantes das amostras. O COT é directamente proporcional aos substratos orgânicos dissolvidos, coloidais e suspensos, enquanto a transmitância é inversamente proporcional ao teor de sólidos suspensos presentes nos sobrenadantes das amostras.

Determinou-se o ponto isoeléctrico do coagulante orgânico Benolox 50, que permitiu definir o intervalo óptimo de valores de pH para o qual se poderá obter os melhores resultados de remoção do COT e dos SST. Esse intervalo foi definido como estando compreendido entre os valores de pH 6,0 e 7,0.

2.3.1. Ensaio preliminar de coagulação-floculação das amostras compósitas com o coagulante orgânico Benolex 50

Os ensaios preliminares de coagulação-floculação das amostras compósitas com o coagulante orgânico Benolex 50 foram realizados sobre as amostras compósitas brutas com correcção prévia dos valores de pH (6,0-7,0). Esta correcção foi obtida através da adição de NaOH a um volume de 2 litros das amostras compósitas.

No equipamento *Jar-test*, foram realizadas adições sucessivas do coagulante Benolex 50 a dois recipientes contendo, cada um deles, um volume de 1 litro de cada uma das amostras das águas residuais brutas, com o pH corrigido.

Para cada uma das amostras das águas residuais, foram testadas duas amostras, ambas com um volume de 1 litro. Numa das amostras foram testados volumes compreendidos entre 0 a 300 µl (75 mg/l) de coagulante Benolex 50 (25% m/v). Na outra amostra de 1 litro, os volumes testados foram de 400 µl (100 mg/l) a 600 ou 700 µl (155-180 mg/l) de coagulante Benolex 50 (25% m/v), dependendo da amostra compósita que estava a ser ensaiada.

Utilizou-se uma agitação rápida (100 rpm), durante 1 minuto, para assegurar uma boa distribuição do coagulante no meio aquoso. De seguida, a agitação foi reduzida para 40 rpm, durante 15 minutos, para favorecer o crescimento dos flocos. Após esta fase, suspendeu-se a agitação, durante 30 minutos, permitindo a decantação dos flocos formados. Foram depois colhidas amostras nos sobrenadantes, nas quais se procedeu à quantificação dos parâmetros (COT) e transmitância (a 580 nm).

Este ensaio teve como objectivo definir a menor concentração de Benolex 50 que permitia atingir uma elevada percentagem de remoção do parâmetro COT e um aumento significativo da transmitância.

2.3.2. Ensaio definitivo de coagulação-floculação das amostras compósitas com o coagulante orgânico Benolex 50

Este ensaio foi realizado com 2 litros de cada uma das águas residuais compósitas brutas (2 replicados de 1 litro), que foram submetidos a uma correcção inicial do pH para valores entre 6 e 7, com NaOH.

Após a correcção do pH, fez-se a medição da transmitância e do COT da amostra residual bruta. De seguida, adicionou-se o coagulante orgânico Benolex 50 (25% m/v) com a concentração óptima definida no ensaio preliminar de coagulação-floculação com este coagulante. Os ciclos de agitação rápida, agitação lenta e sedimentação foram idênticos aos indicados na secção 2.3.1.

Num dos replicados, o sobrenadante foi recolhido para ser submetido à caracterização químico-biológica, tal como indicado na secção 2.2. O outro replicado, foi submetido ao ensaio de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolox 3010B.

Este ensaio permitiu avaliar a eficiência de remoção do agente coagulante designado por Benolox 50.

2.3.3. Ensaio preliminar de coagulação-floculação das amostras compósitas com o coagulante mineral Benolox 3010B

Este ensaio de coagulação-floculação foi realizado sobre os sobrenadantes resultantes do ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante orgânico Benolox50 (2.3.2). Estes sobrenadantes foram introduzidos em dois copos de 1 litro cada. Num dos copos foram testadas concentrações compreendidas entre 0 a 300 mg/l de coagulante Benolox 3010B. No outro copo, as concentrações testadas foram de 300 mg/l a 500 mg/l de coagulante Benolox 3010B.

Os ciclos de agitação rápida, agitação lenta e sedimentação foram idênticos aos referidos na secção 2.3.1.

Foram colhidas amostras dos sobrenadantes dos ensaios com este coagulante mineral, as quais foram caracterizadas relativamente ao COT e à transmitância (a 580 nm).

Este ensaio teve como objectivo definir a menor concentração de Benolox 3010B que permitia atingir uma elevada percentagem de remoção do parâmetro COT e um aumento significativo da transmitância.

2.3.4. Ensaio definitivo de coagulação-floculação das amostras compósitas com o coagulante mineral Benolox 3010B

Os ensaios de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolox 3010B foram realizados sobre as amostras compósitas das águas residuais brutas, utilizando-se as dosagens óptimas determinadas nos ensaios preliminares de coagulação-floculação com o coagulante orgânico Benolox 50 (secção 2.3.1) e com o coagulante mineral Benolox 3010B (secção 2.3.3).

As amostras das águas residuais brutas foram submetidas à correcção de pH, para o valor de pH entre 6 e 7, através de uma titulação com NaOH.

Os sobrenadantes resultantes destes ensaios foram submetidos ao ensaio de caracterização químico-biológica referido na secção 2.2.

Estes ensaios permitiram avaliar a eficiência de remoção do coagulante Benolex 3010B, bem como a eficiência global de remoção obtida na coagulação-floculação sequencial Benolex 50 - Benolex 3010B.

2.4. Coagulantes

O coagulante orgânico Benolex 50 foi fornecido pela empresa NETIRA Ambiente, no estado líquido e com uma concentração de 25% (m/v). O coagulante mineral Benolex 3010B foi fornecido pela mesma empresa, em estado sólido, e os seus doseamentos foram executados com o coagulante neste estado físico.

2.4.1. Benolex 50

O Benolex 50 (Fig. 2.4) é um polímero orgânico catiónico de baixo peso molecular, de origem vegetal e com estrutura química composta por Tanato Quaternário de Amónio. Este produto é obtido através de um processo de lixiviação aquosa da casca da Acácia Negra, contendo estruturas antioxidantes de peso molecular médio 1700 g/mol, e uma parcela de açúcares, gomas hidro-coloidais e sais solúveis. Actua como agente coagulante, floculante e auxiliar de coagulação nos tratamentos de águas residuais e de abastecimento. Pode ser aplicado directamente, ou em solução diluída, sozinho ou em conjunto com outros agentes coagulantes, tais como sulfato de alumínio, cloreto férrico, entre outros (NETIRA Ambiente, 2007).



Figura 2.4. Benolex 50

Em sistemas de partículas coloidais neutraliza as cargas e forma pontes entre as partículas, dando origem a flocos e, conseqüentemente, proporciona a sua sedimentação. Como não consome a alcalinidade do meio, o Benolex 50 não altera o pH da água, mas apresenta maior eficiência na gama de pH 4,5-8 (NETIRA Ambiente, 2007).

O Benolex 50 é recomendado nas seguintes áreas de aplicação (NETIRA Ambiente, 2007):

i) Efluentes domésticos;

- ii) Efluentes de metalurgia, papel e cartão, curtumes, indústrias alimentares e químicas, em tratamentos primários e secundários;
- iii) Efluentes petroquímicos, no tratamento secundário;
- iv) Indústria cerâmica, na recuperação de esmaltes e separação de argilas;
- v) Processos de flotação;
- vi) Tratamento de água de abastecimento, em ETA's convencionais e compactas;
- vii) Absorvente de gorduras e hidrocarbonetos.

O Benolex 50 deve ser armazenado em embalagens fechadas, em ambientes secos, ventilados, e protegido da luz solar, para que as suas características se mantenham inalteradas. Quando colocado em ambientes com temperaturas elevadas e/ou períodos prolongados poderá ocorrer alterações nas suas características físicas, como o aumento da viscosidade (NETIRA Ambiente, 2009a).

Este produto é biodegradável, permitindo a sua digestão nas etapas biológicas do processo de tratamento. As lamas criadas através deste produto não possuem alumínio e podem ser utilizadas como fertilizantes (NETIRA Ambiente, 2007).

As propriedades físicas e químicas do produto Benolex 50 estão representadas no Quadro 2.1.

Quadro 2.1. Propriedades físicas e químicas do Benolex 50 (NETIRA Ambiente, 2009a)

| | |
|---|---|
| Estado físico | Líquido |
| Cor | Castanho-escuro |
| Odor | Suave |
| Mudança de estado | Ponto de fusão: decompõem-se Ponto de ebulição: 98°C Ponto de congelamento: -13°C |
| Ponto de inflamação | Não aplicável |
| Temperatura de decomposição | Não disponível |
| Temperatura de ignição | Não aplicável |
| Limites de inflamabilidade | Não aplicável |
| Pressão de vapor | Não disponível |
| Densidade (23°C) | 1,1 a 1,2 g/cm ³ |
| Solubilidade em água | Total |
| pH | 1,8 a 2,7 |
| Viscosidade (N.s/m²; 25 °C) | 0,07 |
| Característica iónica | catiónico |

2.4.2. Benolex 3010B

O Benolex 3010B (Fig. 2.5) é um polímero orgânico catiónico de baixo peso molecular de origem vegetal. Tal como o Benolex 50, actua como coagulante, floculante e auxiliar de coagulação no tratamento de águas residuais e de abastecimento (NETIRA Ambiente, 2009b).

O produto contém argilas seleccionadas, de origem bentonítica e desengordurantes naturais, sendo indicado para a resolução de problemas de clarificação de águas residuais. O Benolex 3010B é utilizado como produto único, tendo uma óptima aplicação nos casos onde existe processo de coagulação, tanto de origem biológica, como físico-química (NETIRA2Ambiente, sem data).



Figura 2.5. Benolex 3010B

O Benolex 3010B é recomendado no tratamento de (NETIRA Ambiente, sem data a):

- i) Efluentes residuais domésticos;
- ii) Efluentes residuais com tintas de impressão;
- iii) Efluentes residuais com elevado teor de óleos e gorduras.

O Benolex 3010B apresenta benefícios de utilização (NETIRA Ambiente, sem data b):

- i) Aumento da remoção de CQO, de CBO_5 , de fósforo e azoto;
- ii) Diminuição dos SST presentes no efluente;
- iii) Aumento das velocidades de decantação;
- iv) Diminui a quantidade de polímeros a serem doseados na desidratação das lamas;
- v) Controlo total sobre os fenómenos de “bulking”;
- vi) Diminuição de carga bacteriana no efluente de descarga.

As propriedades físicas e químicas do produto Benolex 3010B estão representadas no Quadro 2.2.

Quadro 2.2. Propriedades físicas e químicas do Benolex Pó (Benolex 3010B) (NETIRA Ambiente, 2009b)

| | |
|------------------------------------|--|
| Estado físico | Sólido |
| Cor | Castanho |
| Odor | Característica do produto |
| Mudança de estado | Ponto de fusão: decompõem-se Ponto de ebulição: não aplicável Ponto de congelamento: não aplicável |
| Ponto de inflamação | Não disponível |
| Temperatura de decomposição | Não disponível |
| Temperatura de ignição | Não aplicável |
| Limites de inflamabilidade | Não aplicável |
| Densidade (23°C) | 0,35 a 0,45 g/cm ³ |
| Solubilidade em água | Total |
| pH | 1,8 a 2,7 |
| Característica iônica | Catiônico |

3. Resultados e discussão

3.1. Campanha realizada em Janeiro-09

3.1.1. Determinações efectuadas no local de colheita

A colheita da amostra, que foi submetida aos ensaios de coagulação-floculação, foi da responsabilidade dos operadores da empresa AdNA. A campanha de colheita foi realizada na obra de entrada compreendendo a mistura das águas residuais domésticas, de queijarias e da indústria de fabrico de enchidos. Antes e durante a colheita ocorreu uma forte precipitação, havendo uma afluência de águas pluviais à rede de colectores da Vila de Tolosa.

Não foram realizadas as determinações dos parâmetros pH, condutividade, temperatura e oxigénio dissolvido.

3.1.2. Resultados da caracterização químico-biológica da amostra compósita afluyente à ETAR

No Quadro 3.1 apresentam-se os resultados médios dos diferentes parâmetros químico-biológicos analisados na amostra compósita da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa.

Quadro 3.1. Características químico-biológicas médias da amostra compósita da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa (campanha de Janeiro-09)

| Parâmetro | Média [a] | Desv. Padrão [b] | N | Coef. Var. (%) [(b/a)*100] |
|---|--------------|---------------------|----|-------------------------------|
| pH | 5,5 | 0,1 | 2 | 1,8 |
| CQO (mg O ₂ /l) | 7911 | 671 | 3 | 8,5 |
| CBO ₅ (mg O ₂ /l) | 5600 | 283 | 2 | 5,1 |
| CBO ₅ /CQO | 0,71 | // | // | // |
| COT (mg C/l) | 2752 | 61 | 2 | 2,2 |
| Óleos e Gorduras (g/l) | 4,2 | 0,4 | 2 | 8,5 |
| SST (g/l) | 1,4 | 0,05 | 2 | 3,4 |
| N-Kjeldahl (mg N/l) | 193 | 4 | 2 | 2,0 |
| P _T (mg P/l) | 60 | 3 | 2 | 4,9 |

N: Número de determinações; Coef. Var.: Coeficiente de variação; //: Sem significado.

A água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa apresentou elevadas concentrações em Óleos e Gorduras e de matéria orgânica (CBO₅, CQO e COT).

Com base no resultado da razão CBO₅/CQO que apresentou valores superiores a 0,5, pode-se concluir que os substratos orgânicos, presentes nesta água residual, apresentavam características passíveis de serem submetidas a processos de biodegradação.

3.1.3. Resultados dos ensaios de coagulação-floculação

3.1.3.1. Ensaio preliminar de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolox 50

O ensaio de coagulação-floculação foi realizado sobre a amostra compósita bruta, com e sem correcção prévia do pH. A amostra bruta apresentou um valor de pH natural de 5,5, tendo este sido corrigido para um valor de 8,0.

Na Figura 3.1 apresenta-se a curva de variação do pH da amostra compósita, em função da adição de NaOH (1N) expressa em miliequivalentes (meq) de OH⁻/l.

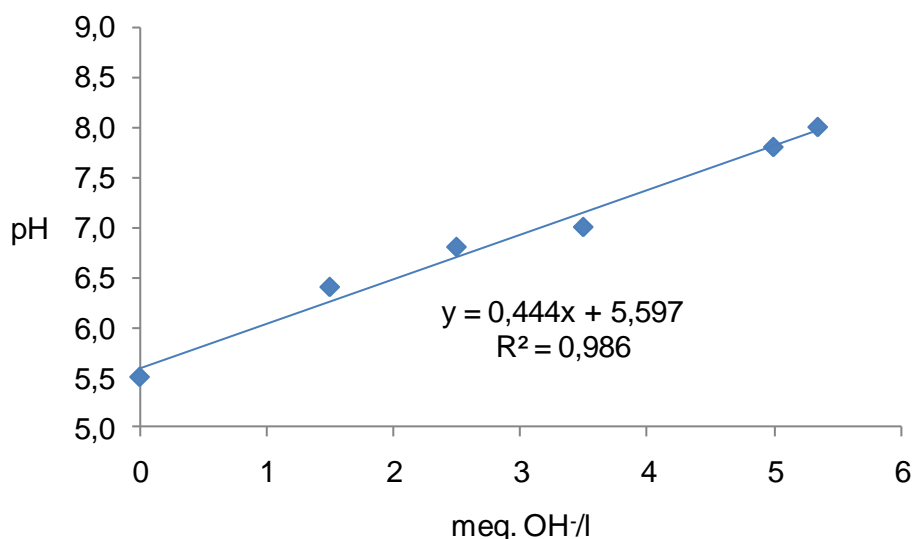


Figura 3.1. Variação do pH da amostra da água residual bruta em função da adição de NaOH (1 N), expressa em meq de OH⁻/l (1 meq NaOH 1 N = 1 ml NaOH 1 N)

Foi possível observar que a variação do pH da amostra da água residual apresentou uma evolução quase linear ($R^2=0,986$). Pode-se observar também que a amostra apresentou um fraco poder tampão, tendo-se registado uma pequena resistência de variação do pH da amostra compósita da água residual para um valor compreendido entre 6,8 e 7,0.

A amostra da água residual bruta, com pH de 5,5, e a amostra de água residual bruta com pH corrigido para 8,0, foram colocadas em dois recipientes de 1000 ml e submetidas a adições sucessivas do coagulante orgânico Benolox 50 (Fig.3.2). Foram testadas concentrações de Benolox 50 na gama de 0 a 186 mg/l, sendo que este intervalo de

concentrações corresponde aos volumes adicionados da solução de Benolex 50, a 25% m/v, compreendidos na gama de 0 a 700 μ l por cada litro da água residual.



Figura 3.2. Amostra compósita da água residual afluyente à ETAR de Tolosa (recipiente da direita: amostra com pH inicial corrigido para um valor de 8,0; recipiente da esquerda: amostra com pH inicial natural com um valor de 5,5)

Na Figura 3.3 é possível observar-se a evolução da transmitância, em %, dos sobrenadantes, com e sem correcção inicial do pH, em função das dosagens do coagulante Benolex 50 adicionado às amostras.

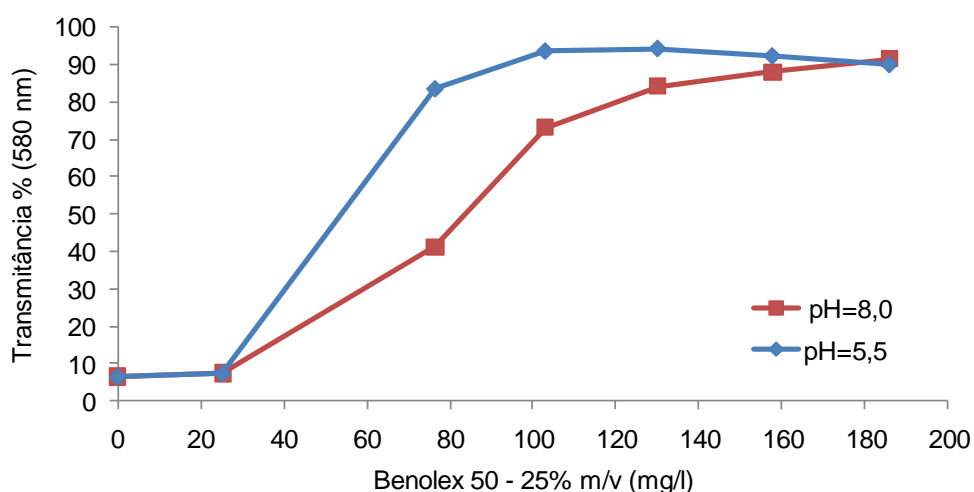


Figura 3.3. Variação da transmitância, em %, dos sobrenadantes, com e sem correcção inicial do pH, em função da concentração do coagulante Benolex 50

Verificou-se um aumento significativo da transmitância das amostras dos sobrenadantes com a adição de Benolex 50. Os valores mais elevados de transmitância (valores superiores a 90%) foram atingidos para uma concentração intermédia de Benolex 50 de cerca de 103 mg/l, na amostra que não foi submetida à correcção inicial do pH (valor inicial de 5,5). Quanto à amostra da água residual com o pH corrigido para 8,0, a evolução da transmitância foi sempre mais desfavorável, apresentando valores inferiores aos que foram registados para a amostra com o pH inicial no valor de 5,5.

É possível concluir-se que a correcção do pH inicial da amostra da água residual para o valor de 8,0 foi desfavorável para a remoção da matéria em suspensão na amostra.

Na Figura 3.4 apresenta-se a variação da percentagem de remoção de COT nos sobrenadantes das amostras da água residual bruta, com e sem correcção do pH inicial, em função das dosagens do coagulante Benolox 50.

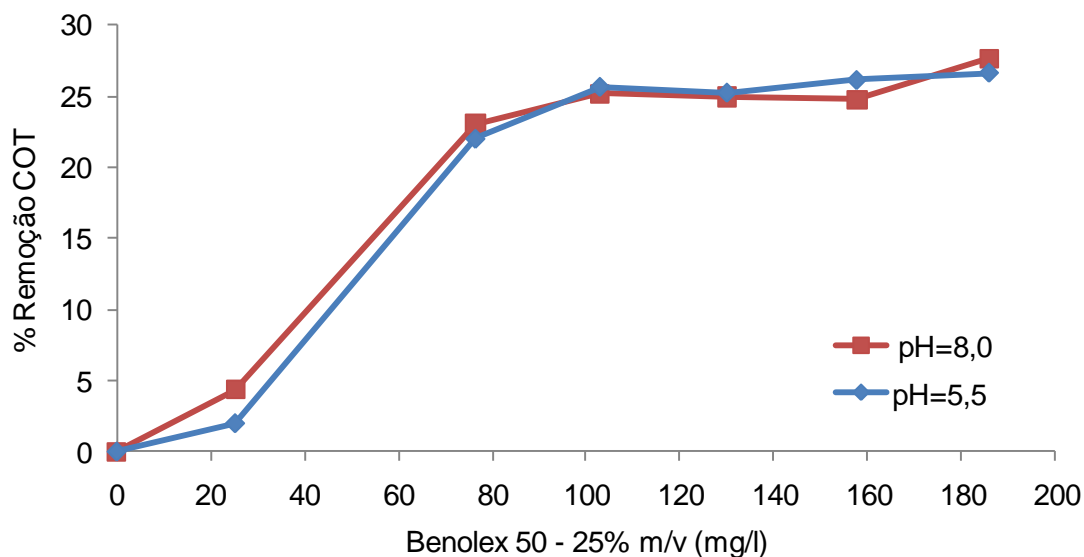


Figura 3.4. Variação da percentagem de remoção do COT nas amostras da água residual bruta, com e sem correcção inicial do pH, em função da concentração do coagulante Benolox 50

A Figura 3.4 mostra que a remoção do COT foi semelhante em ambas amostras. Os diferentes valores de pH inicial da amostra parecem não ter tido assim um efeito significativo na remoção do COT pelo Benolox 50.

A Figura 3.4 indica que as percentagens mais elevadas de remoção do COT (26,7% para a amostra com pH inicial de 5,5, e 27,7% para a amostra com pH inicial de 8,0) foram atingidas na dosagem de 186 mg/l do coagulante Benolox 50. Porém, as diferenças de percentagens de remoção obtidas para as dosagens de 103 mg/l e 186 mg/l não foram significativas, cerca de 25% para ambas as águas residuais.

Assim, tendo em conta o custo do coagulante Benolox 50 (cerca de 1,40 €/kg + IVA), o aumento de cerca de 2% na remoção do COT, que é conseguido com a dosagem adicional de 83 mg/l (de 103 mg/l para 186 mg/l), não é significativamente elevado para justificar que se seleccione a dosagem de 186 mg/l como sendo a dosagem óptima para a remoção do COT. Uma dosagem de Benolox 50 de cerca de 100 mg/l foi considerada como sendo a óptima para o aumento da transmitância e a redução do COT na amostra da água residual bruta.

3.1.3.1.1. Determinação do ponto isoeléctrico do coagulante Benolex 50

Para a determinação do ponto isoeléctrico do coagulante Benolex 50, a 25% m/v, efectuou-se a titulação de 1,0 ml do coagulante num volume de 199 ml de água desionizada, com NaOH (0,6 N) (Fig.3.5).



Figura 3.5. Titulação do coagulante Benolex 50 com controlo do pH

A Figura 3.6 apresenta a curva de titulação com NaOH (0,6 N).

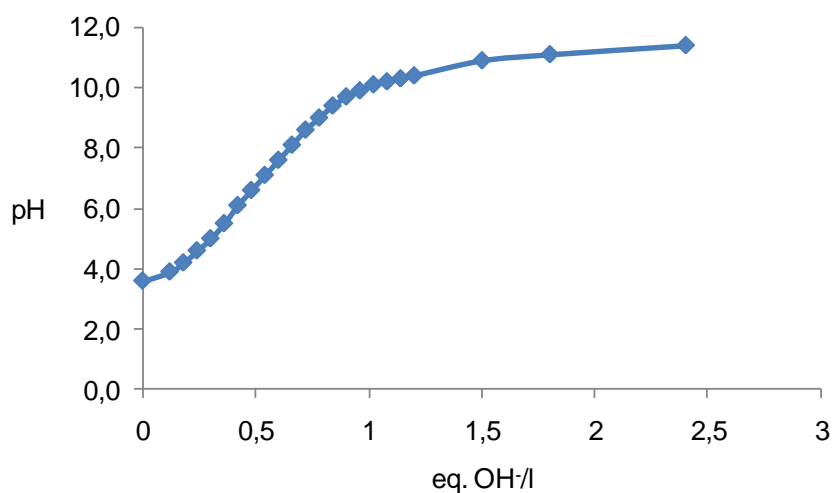


Figura 3.6. Curva de titulação, com NaOH (0,6 N), de 1,0 ml do coagulante Benolex 50, a 25% m/v, diluído com 199 ml de água desionizada

A curva de titulação do Benolex 50 (Figura 3.6) aparenta ter um ponto isoeléctrico no intervalo de valores de pH compreendido entre 6,0 e 7,0. Deste modo, o coagulante Benolex 50 deverá apresentar melhores resultados de remoção da matéria em suspensão e coloidal para valores de pH iniciais compreendidos nesse intervalo.

3.1.3.2. Ensaio definitivo de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolex 50

Este ensaio foi realizado com 4 litros da água residual compósita bruta (4 replicados de 1 litro) que foram previamente submetidos a uma correcção inicial do pH para um valor de 6,0. Utilizou-se NaOH (1 N) para efectuar a correcção do pH.

Na Figura 3.7 apresenta-se a curva de correcção do pH da amostra de 4 litros da água residual compósita.

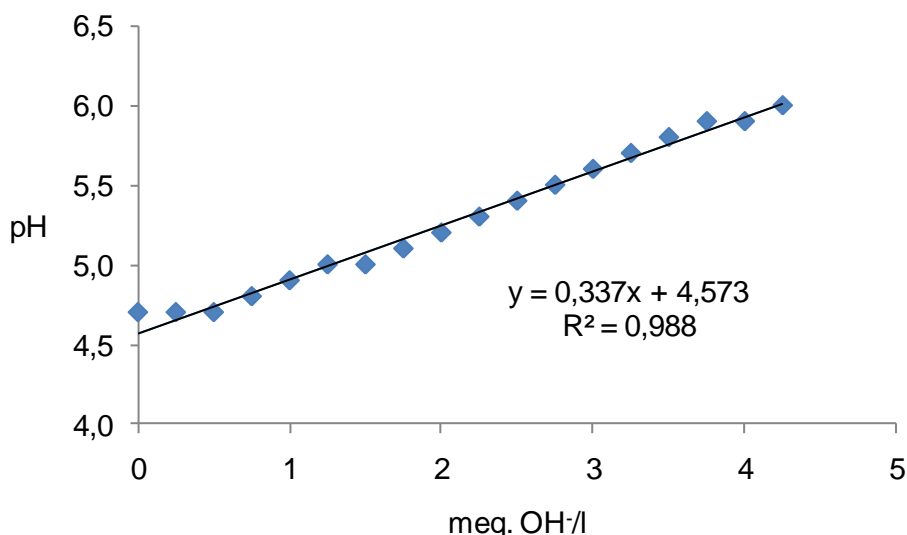


Figura 3.7. Variação do pH da amostra da água residual bruta utilizada no ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolex 50, em função da adição de NaOH (1 N), expressa em meq de OH⁻/l (1 meq NaOH 1 N = 1 ml NaOH 1 N)

Verificou-se que para atingir o valor de pH 6 foi necessário utilizar um volume de NaOH (1 N) superior (4,25 meq/l = 4,25 ml/l) ao que foi utilizado no ensaio preliminar de coagulação-floculação. Este facto deve-se à acidificação da amostra da água residual compósita durante o processo do seu armazenamento entre os dois ensaios de coagulação-floculação, devido à actividade biológica, a qual terá dado origem à libertação de ácidos orgânicos e à consequente acidificação da amostra.

O Quadro 3.2 apresenta as características químico-biológicas médias do sobrenadante que resultou do ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante orgânico Benolex 50 (dosagem de 100 mg/l), bem como as percentagens de remoção de cada um dos parâmetros relativamente às concentrações determinadas na amostra compósita da água residual bruta (Quadro 3.1).

Quadro 3.2. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com a dosagem óptima (100 mg/l) do coagulante orgânico Benolex 50 (campanha de Janeiro-09)

| Parâmetro | Média [a] | Desv. Padrão [b] | N | Coef. Var. (%) [(b/a)*100] | Remoção (%) [1] |
|---|------------------|-------------------------|----------|-----------------------------------|------------------------|
| pH | 6,1 | 0,1 | 2 | 1,6 | // |
| CQO (mg O₂/l) | 3775 | 35 | 2 | 0,9 | 52,3 |
| CBO₅ (mg O₂/l) | 3399 | 370 | 2 | 10,9 | 39,3 |
| CBO₅/CQO | 0,90 | // | // | // | // |
| COT (mg C/l) | 2013 | 4 | 2 | 0,2 | 26,9 |
| Óleos e Gorduras (g/l) | 2,0 | 0,2 | 2 | 12,4 | 53,5 |
| SST (g/l) | 0,34 | 0,05 | 2 | 13,7 | 75,4 |
| N-Kjeldahl (mg N/l) | 154 | 4 | 2 | 2,6 | 20,3 |
| P_T (mg P/l) | 50 | 2 | 2 | 4,7 | 16,6 |

N: Número de determinações; Coef. Var.: Coeficiente de variação; //: Sem significado; [1] Percentagem de remoção relativamente às concentrações que foram determinadas na amostra compósita da água residual bruta.

O ensaio de coagulação-floculação com 100 mg/l de Benolex 50, a 25% m/v, permitiu obter remoções elevadas de SST (75,4%), de CQO (52,3 %), de COT (26,9%) e de Óleos e Gorduras (53,5%).

A percentagem de remoção do CBO₅ (39,3%) foi inferior à do CQO (52,3%). Ocorreu assim um aumento significativo da razão CBO₅/CQO para um valor de 0,90, relativamente ao valor que se obteve na amostra compósita da água bruta (0,71), o que poderá indiciar uma melhoria das condições de biodegradabilidade da água residual após a coagulação-floculação com a dosagem óptima do coagulante Benolex 50.

Quanto aos parâmetros N-Kjeldahl e P_T, as percentagens de remoção observadas (20,3% e 16,6%, respectivamente) poderão ser importantes para que se cumpram eventuais níveis máximos de emissão de N e P no efluente da ETAR.

3.1.3.3. Ensaio preliminar de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B

O ensaio foi realizado sobre dois sobrenadantes que resultaram do ensaio definitivo de coagulação-floculação com a dosagem óptima de Benolex 50 (25% m/v) (100 mg/l):

- i) Sobrenadante de um replicado do ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolex 50 (“sobrenadante”);
- ii) Sobrenadante e lama de um replicado do ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolex 50 (“sobrenadante+lama”).

Pretendeu-se avaliar com este ensaio se a presença de lama, proveniente do ensaio de coagulação-floculação com a dosagem óptima de Benolex 50, poderia afectar o ensaio de coagulação-floculação com Benolex 3010B. Isto é, procurou-se saber se a adição dos dois coagulantes poderia ser feita sequencialmente sem uma separação prévia (por exemplo, por sedimentação) da lama proveniente do primeiro ensaio de coagulação-floculação com Benolex 50.

Ambas as amostras foram ensaiadas com o valor de pH que resultou do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 50 (pH = 6,1). O valor final de pH obtido neste ensaio de coagulação-floculação comprova que o Benolex 50 não consumiu alcalinidade da amostra da água residual bruta, pelo que não será necessária a adição de alcalinidade à água residual, no caso de se optar pela utilização deste agente coagulante.

Os sobrenadantes foram submetidos a adições sucessivas do coagulante mineral Benolex 3010B. Foram testadas concentrações deste agente coagulante na gama de 200 a 500 mg/l.

Na Figura 3.8 apresenta-se a evolução da transmitância, em %, das amostras do “sobrenadante” e do “sobrenadante + lamas”, em função de diferentes dosagens do coagulante Benolex 3010B.

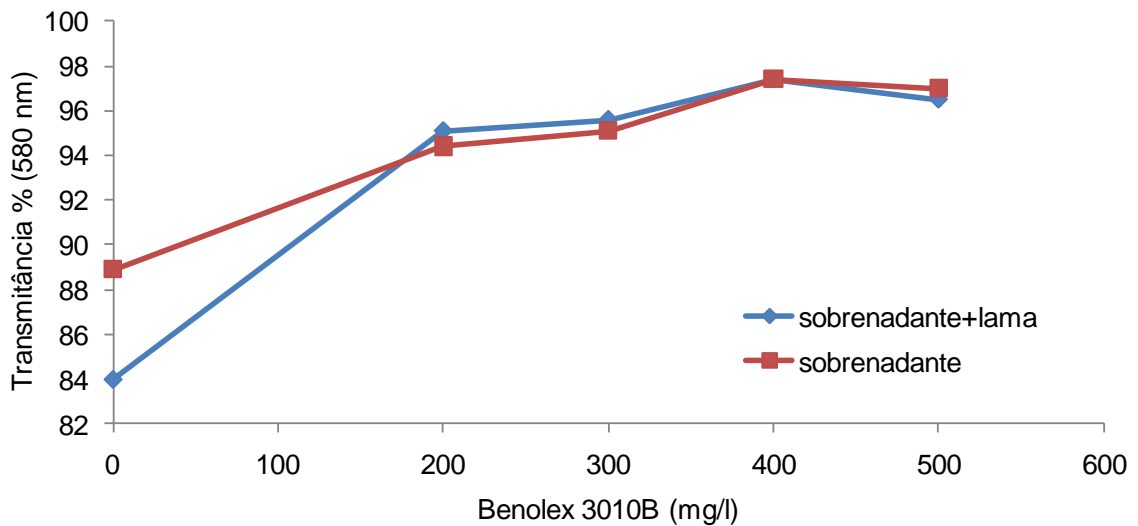


Figura 3.8. Variação da transmitância, em %, das amostras do “sobrenadante” e do “sobrenadante+lama” resultante do ensaio de coagulação-floculação com o Benolex 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolex 3010B

Comparando as Figuras 3.4 e 3.8, pode-se verificar que o coagulante Benolex 3010B não contribui tão significativamente para o aumento da transmitância como o Benolex 50 na amostra compósita da água residual bruta. Este facto deve-se à mais elevada transmitância das amostras que foram utilizadas como ponto de partida do ensaio de coagulação-floculação com Benolex 3010B, as quais já haviam sido submetidas ao ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 50.

Observou-se um aumento da transmitância em ambas as amostras estudadas neste ensaio de coagulação-floculação com o Benolex 3010B. A dosagem de 400 mg/l permitiu obter o maior aumento deste parâmetro, com um valor de cerca de 14% da transmitância para a amostra designada por “sobrenadante” e com um valor de cerca de 9% para a amostra designada por “sobrenadante+lama”.

A presença da lama formada no ensaio de coagulação-floculação com o Benolex 50 não causou nenhuma diferença significativa na variação da transmitância das amostras com a adição do coagulante Benolex 3010B.

Na Figura 3.9 apresenta-se a variação da percentagem de remoção de COT, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante mineral Benolex 3010B, para as amostras do “sobrenadante” e do “sobrenadante+lama” resultantes do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 50.

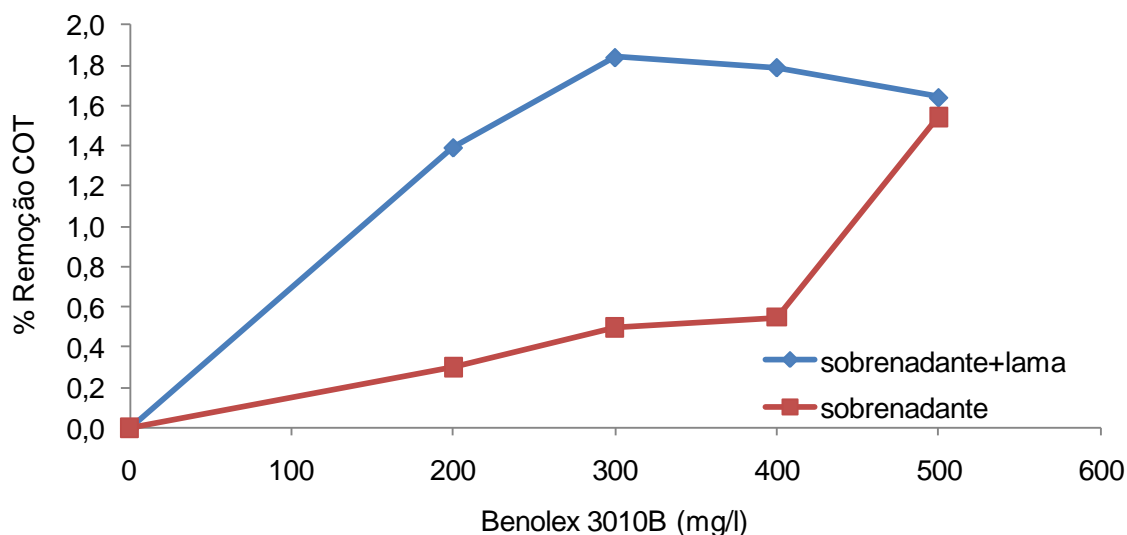


Figura 3.9. Variação do COT nas amostras do “sobrenadante” e do “sobrenadante+lama” resultantes do ensaio de coagulação-floculação com o Benolex 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolex 3010B

Apesar da presença de lama resultante do ensaio de coagulação-floculação com o Benolex 50 parecer ter tido um efeito positivo na remoção do COT, as remoções deste parâmetro, para ambas as amostras, foram pouco significativas, tendo atingido o valor mais elevado de 1,84% para a dosagem de 300 mg/l, relativamente à amostra “sobrenadante+lama”.

Face aos resultados obtidos no aumento da transmitância e na remoção de COT nos ensaios com e sem lama, conclui-se que os processos de coagulação-floculação com Benolex 50 e Benolex 3010B podem ser realizados sequencialmente, sem que seja necessário efectuar uma separação sólido-líquido entre ambos.

Em função dos resultados da transmitância obtidos neste ensaio de coagulação-floculação, considerou-se que a concentração de 400 mg/l correspondeu à dosagem óptima do coagulante mineral Benolex 3010B, não sendo esta dosagem dependente da separação prévia da lama resultante do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante orgânico Benolex 50.

3.1.3.4. Ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B

O ensaio de coagulação-floculação sequencial com os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B foi realizado sobre a amostra compósita da água residual bruta, utilizando-se as dosagens óptimas determinadas nos ensaios preliminares de coagulação-floculação (Benolex 50 (25% m/v) = 100mg/l; Benolex 3010B = 400 mg/l). A amostra da água residual

bruta foi submetida à correção de pH, para o valor de pH=6,0, através de uma titulação com NaOH (1 N).

No Quadro 3.3 apresentam-se as características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação sequencial com as dosagens ótimas dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B. Apresentam-se também as percentagens de remoção de cada um dos parâmetros, relativamente às concentrações determinadas no sobrenadante do ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 50 e às concentrações determinadas na amostra compósita da água residual bruta.

Quadro 3.3. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação sequencial com os coagulantes Benolex 50 (100 mg/l) e Benolex 3010B (400 mg/l) (campanha de Janeiro-09)

| Parâmetro | Média [a] | Desv. Padrão [b] | N | Coef. Var. (%) [(b/a)*100] | Remoção (%) [1] | Remoção (%) [2] |
|--|--------------|------------------------|----|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| pH | 6,2 | 0,1 | 2 | 1,6 | // | // |
| CQO (mg O ₂ /l) | 3450 | 71 | 2 | 2,0 | 8,6 | 56,4 |
| CBO ₅ (mg O ₂ /l) | 3333 | 93 | 2 | 2,8 | 1,9 | 40,5 |
| CBO ₅ /CQO | 0,97 | // | // | // | // | // |
| COT (mg C/l) | 1989 | 22 | 2 | 1,1 | 1,2 | 27,7 |
| Óleos e Gorduras (g/l) | 1,4 | 0,1 | 2 | 5,2 | 31,6 | 68,2 |
| SST (g/l) | 0,23 | 0,03 | 2 | 12,5 | 33,2 | 83,6 |
| N-Kjeldahl (mg N/l) | 145 | 0,4 | 2 | 0,3 | 5,6 | 24,8 |
| P _T (mg P/l) | 47 | 2 | 2 | 3,6 | 5,9 | 21,5 |

N: Número de determinações; Coef. Var.: Coeficiente de variação; //: Sem significado; [1] Percentagem de remoção relativamente às concentrações que foram determinadas no sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolex 50; [2] Percentagem de remoção relativamente às concentrações que foram determinadas na amostra compósita da água residual bruta.

O Quadro 3.3 demonstra que a dosagem de 400 mg/l do coagulante Benolex 3010B, após a dosagem de 100 mg/l do coagulante Benolex 50, pode conduzir a eficiências elevadas de SST (33,2%) e Óleos e Gorduras (31,6%).

O processo global de coagulação-floculação da amostra compósita da água residual bruta com os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B, nas dosagens de 100 mg/l e 400 mg/l, respectivamente, conduziu a percentagens de remoção muito significativas de SST ($\approx 84\%$), Óleos e Gorduras ($\approx 68\%$) e CQO ($\approx 56\%$).

As percentagens de remoção de CQO ($\approx 56\%$) e CBO_5 ($\approx 41\%$) permitiram melhorar significativamente a razão CBO_5/CQO (0,97) do sobrenadante, o que representa a melhoria do nível de biodegradabilidade do sobrenadante e poderá facilitar o seu tratamento secundário.

Apesar do coagulante Benolex 3010B não ter apresentado eficiências de remoção tão elevadas como o Benolex 50, aquele coagulante mineral tem um efeito positivo no desenvolvimento do floco, apresentando este uma maior dimensão e maior densidade, logo uma melhor decantabilidade.

3.2. Campanha realizada em Abril-09

3.2.1. Determinações efectuadas no local de colheita

A recolha da amostra compósita foi realizada na caixa de entrada, onde apenas se encontrava em escoamento a água residual proveniente de indústrias de produção de queijos.

Nos dois dias de colheita foram realizadas, no local de recolha da água residual bruta, determinações dos parâmetros pH, condutividade, temperatura e Oxigénio Dissolvido (OD) (Quadro 3.4).

Quadro 3.4. Parâmetros medidos no local de recolha da água residual bruta colhida na campanha de Abril-09

| Parâmetro | 20-Abril-09 | 21-Abril-09 |
|------------------------------|-------------|-------------|
| pH (Escala de Sörensen) | 4,4 | 4,4 |
| Condutividade ($\mu S/cm$) | 3200 | 3900 |
| Temperatura ($^{\circ}C$) | 14,3 | 18,3 |
| OD (mgO_2/l) | 4,41 | 7,35 |

O Quadro 3.4 demonstra que houve um aumento da temperatura, do OD e da condutividade, do dia 20 para o dia 21 de Abril. Os aumentos dos valores da condutividade e da temperatura poderão estar relacionados com o aumento do caudal associado às indústrias de produção de queijos, uma vez que a água afluyente à ETAR se apresentava

mais carregada no dia 21 de Abril (aspecto leitoso mais intenso). Os valores de OD estão associados a um ressalto existente na obra de entrada que provoca uma forte turbulência na água residual, em especial quando o caudal afluente é mais intenso, contribuindo para a dissolução de OD.

Verificou-se que a água residual bruta, que afluía à ETAR, apresentava um forte carácter ácido (pH 4,4), e um aspecto leitoso intenso, o que indicou a forte contribuição das águas residuais das indústrias de queijos.

3.2.2. Resultados da caracterização químico-biológica da amostra compósita afluente à ETAR de Tolosa

Os resultados médios dos diferentes parâmetros químico-biológicos que foram analisados na amostra compósita da água residual são apresentados no Quadro 3.5.

Quadro 3.5. Características químico-biológicas médias da amostra compósita da água residual bruta afluente à ETAR de Tolosa (campanha de Abril-09)

| Parâmetro | Média [a] | Desv. Padrão [b] | N | Coef. Var. (%) [(b/a)*100] |
|---|--------------|---------------------|----|-------------------------------|
| pH | 4,89 | 0,76 | 3 | 15,5 |
| CQO (mg O ₂ /l) | 5960 | 143 | 2 | 2,4 |
| CBO ₅ (mg O ₂ /l) | 4000 | 0 | 3 | 0,0 |
| CBO ₅ /CQO | 0,67 | // | // | // |
| COT (mg C/l) | 2092 | // | 1 | // |
| Óleos e Gorduras (g/l) | 3,2 | // | 1 | // |
| SST (g/l) | 1,23 | 0,07 | 2 | 5,7 |
| N-Kjeldahl (mg N/l) | 154 | 0 | 2 | 0,0 |
| P _T (mg P/l) | 43,1 | 0,4 | 2 | 0,9 |
| Cloretos (mg Cl/l) | 532 | // | 1 | // |

N: Número de determinações; Coef. Var.: Coeficiente de variação; //: Sem significado.

A água residual bruta afluente à ETAR de Tolosa apresentou elevadas concentrações em Óleos e Gorduras e matéria orgânica (CQO, CBO₅ e COT). Estes resultados são semelhantes aos que foram obtidos na colheita realizada em Janeiro-09.

Considerando que a razão CBO₅/CQO foi superior a 0,5, pode concluir-se que os substratos orgânicos presentes na água residual compósita apresentavam características passíveis de serem submetidos a processos de biodegradação.

Uma vez que a água residual tem uma forte influência de águas residuais de queijarias, e sendo os queijos da região de Nisa salgados, a água residual compósita apresentou um teor de cloretos relativamente elevado, devido à ao sal utilizado no fabrico e conservação do queijo.

3.2.3. Resultados dos ensaios de coagulação-floculação

3.2.3.1. Ensaio preliminar de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolox 50

Na Figura 3.10 apresenta-se a curva de variação do pH da amostra compósita, em função da adição de NaOH (0,6 N) expressa em miliequivalentes (meq) de OH⁻/l.

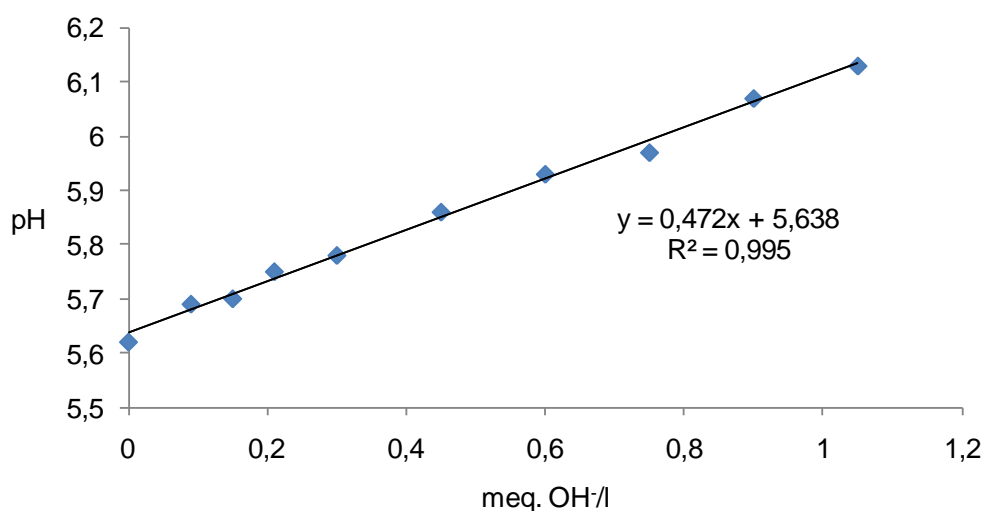


Figura 3.10. Variação do pH da amostra da água residual bruta em função da adição de NaOH (0,6 N), expressa em meq de OH⁻/l (1 meq NaOH 0,6 N = 1 ml NaOH 0,6 N)

Foi possível observar que a variação do pH da amostra da água residual apresentou uma evolução linear ($R^2=0,995$), tendo sido necessário apenas 1 meq OH⁻/l para corrigir o valor do pH de 5,6 para 6,1. Pode-se assim concluir que a água residual compósita analisada, apesar do seu carácter ácido, apresentava um fraco poder tampão, o que fará com que a correcção do pH da água residual afluyente à ETAR de Tolosa não necessite de quantidades significativas de uma base forte.

Na Figura 3.11 visualizam-se dois recipientes de 1000 ml com a amostra compósita da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa, antes do início do ensaio de coagulação-floculação com Benolox 50. Num dos recipientes foram testadas dosagens sequenciais compreendidas entre 0 e 101 mg/l. No outro recipiente foram testadas as dosagens sequenciais compreendidas entre 100 mg/l e 182 mg/l.

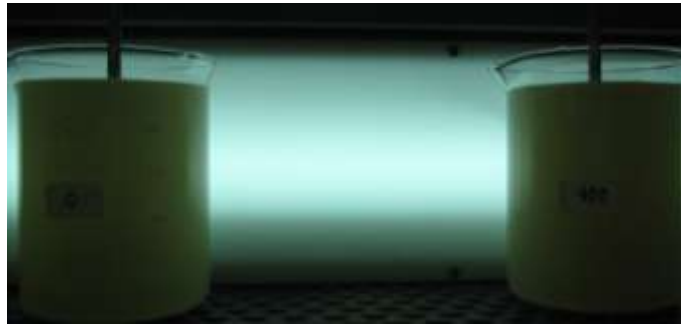


Figura 3.11. Aspecto da amostra composta da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa, antes do início do ensaio de coagulação-floculação com Benolex 50

Na Figura 3.12 é possível observar a evolução da transmitância, em %, dos sobrenadantes, em função das dosagens do coagulante Benolex 50.

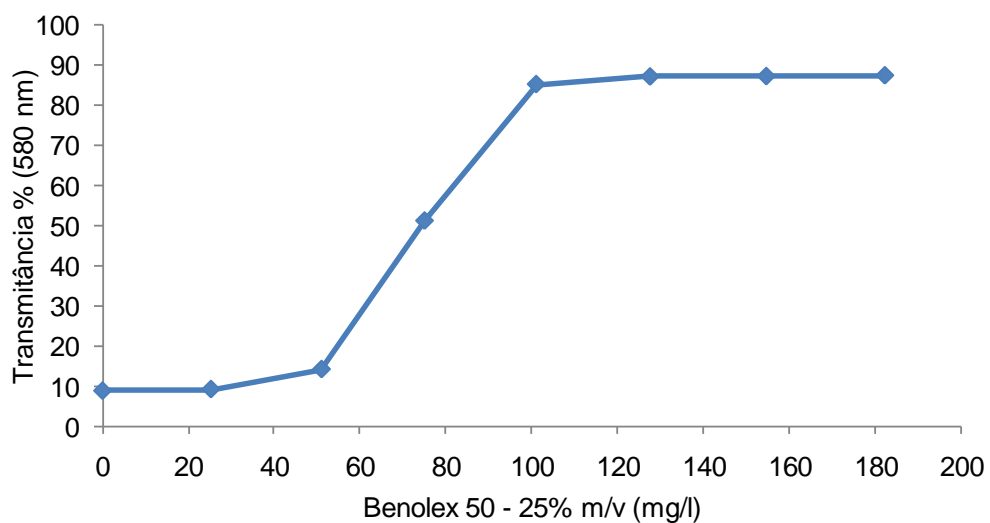


Figura 3.12. Variação da transmitância (em %) dos sobrenadantes, em função das concentrações do coagulante Benolex 50 (25% m/v)

Verificou-se um aumento significativo da transmitância das amostras dos sobrenadantes com a adição de Benolex 50, em especial a partir da dosagem de 101 mg/l a concentração de coagulante Benolex 50, para a qual foi registado o valor mais elevado de transmitância, foi exactamente de 101 mg/l.

Na Figura 3.13 apresenta-se a variação da percentagem de remoção de COT nos sobrenadantes da amostra composta da água residual bruta, em função das dosagens do coagulante Benolex 50.

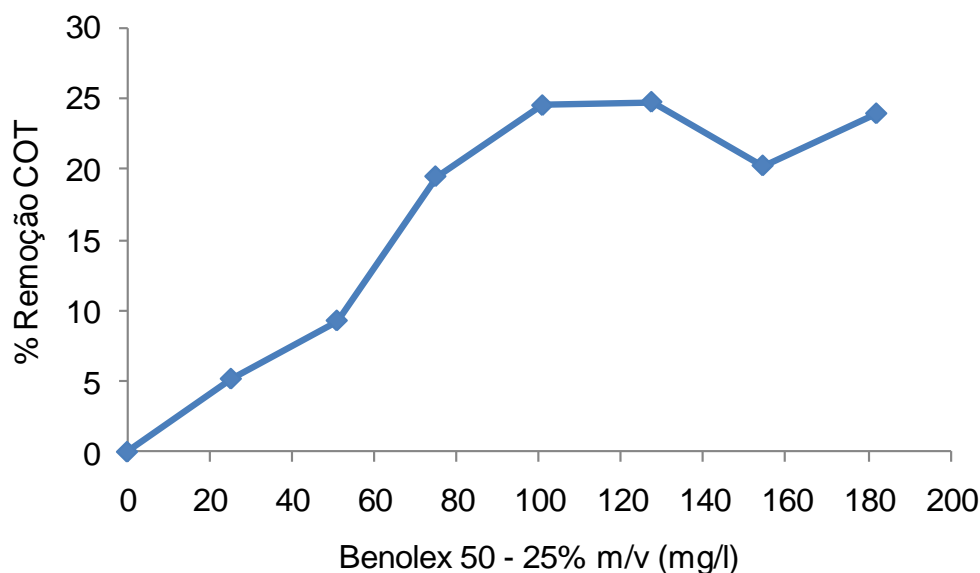


Figura 3.13. Variação da percentagem de remoção do COT nas amostras da água residual bruta, em função da concentração do coagulante Benoplex 50 (25% m/v)

A Figura 3.13 mostra que a percentagem mais elevada de remoção do COT (24,7 %) foi atingida na concentração de 128 mg/l do coagulante Benoplex 50. Porém, a diferença entre as percentagens de remoção para as concentrações 101 mg/l e 128 mg/l não foi significativa (24,5% e 24,7%, respectivamente). Tendo em conta o custo do coagulante orgânico Benoplex 50, o aumento de 0,2% na remoção de COT, relativamente a um aumento de 27 mg/l de Benoplex 50, não pode ser considerado como significativo, pelo que se considerou a dosagem de 101 mg/l (400 µl da solução de Benoplex 50 a 25% m/v por litro de água residual) como sendo a dosagem óptima deste coagulante relativamente à água residual compósita ensaiada.

Esta concentração óptima de Benoplex 50 é semelhante à que foi obtida no ensaio realizado em Janeiro de 2009, para o mesmo coagulante (103 mg/l).

3.2.3.2. Ensaio definitivo de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benoplex 50

Na Figura 3.14 é possível observar a curva de correcção do pH de uma amostra de 2 litros da água residual compósita bruta.

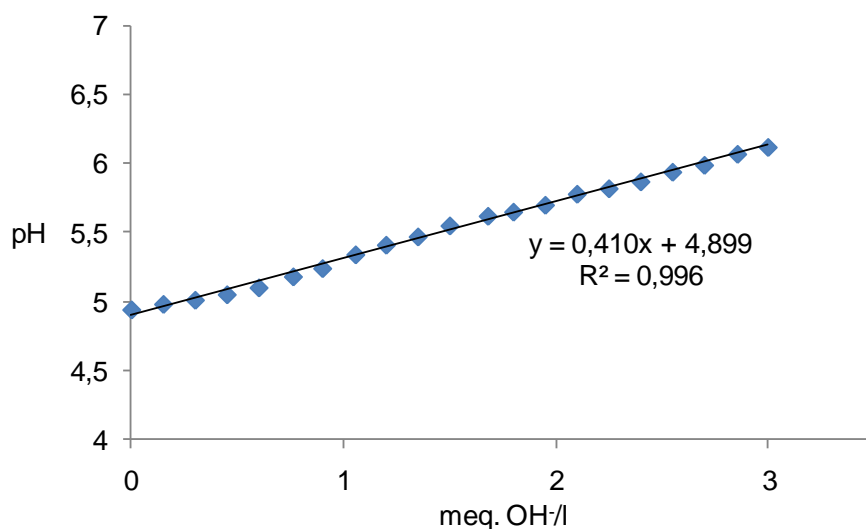


Figura 3.14. Variação do pH da amostra da água residual compósita bruta utilizada no ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolex 50, em função da adição de NaOH (0,6 N), expressa em meq de OH⁻/l (1 meq NaOH 0,6 N = 1 ml NaOH 0,6 N)

Verificou-se que, para atingir o valor de pH=6,0, foi necessário adicionar uma maior quantidade de NaOH (0,6 N) do que a que foi necessária no ensaio preliminar de coagulação-floculação. No ensaio elaborado em Janeiro de 2009, ocorreu a mesma situação. Também aqui este facto deveu-se à acidificação da amostra da água residual compósita durante o processo do seu armazenamento entre os dois ensaios de coagulação-floculação. Apesar da amostra ter sido armazenada a 4°C, terá ocorrido actividade biológica na amostra da água residual, levando à libertação de ácidos orgânicos e, conseqüentemente, acidificação da amostra.

Para a caracterização químico-biológica do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com Benolex 50, foram utilizadas duas amostras: uma foi obtida no dia 23 de Abril de 2009, sendo proveniente do ensaio definitivo com o coagulante Benolex 50, e a outra foi obtida no dia 27 de Abril de 2009, sendo proveniente do ensaio sequencial com Benolex 50 e com Benolex 3010B. Nesta segunda amostra, antes de se ter procedido à adição de Benolex 3010B, foi recolhida uma amostra de sobrenadante, resultante da coagulação-floculação com Benolex 50, para ser submetida à caracterização químico-biológica.

No Quadro 3.6 apresentam-se as características químico-biológicas médias dos sobrenadantes resultantes dos ensaios de coagulação-floculação com o coagulante orgânico Benolex 50 (100 mg/l = 400 µl/l), bem como as percentagens de remoção de cada um dos parâmetros relativamente às concentrações determinadas na amostra compósita da água residual bruta (Quadro 3.5).

Quadro 3.6. Características químico-biológicas dos sobrenadantes resultantes dos ensaios de coagulação-floculação com a dosagem óptima do coagulante orgânico Benolex 50 (100 mg/l) (campanha de Abril-09)

| Parâmetro | Média [a] | Desv. Padrão [b] | N | Coef. Var. (%) [(b/a)*100] | Remoção (%) [1] |
|---|------------------|-------------------------|----------|-----------------------------------|------------------------|
| pH | 5,11 | 0,1 | 2 | 2,0 | // |
| CQO (mg O₂/l) | 2998 | 998 | 4 | 33,3 | 49,7 |
| CBO₅ (mg O₂/l) | 2463 | 359 | 4 | 14,6 | 38,4 |
| CBO₅/CQO | 0,82 | // | // | // | // |
| COT (mg C/l) | 1517 | 68 | 3 | 4,5 | 27,5 |
| Óleos e Gorduras (g/l) | 2,4 | 2,2 | 2 | 88,6 | 23,4 |
| SST (g/l) | 0,22 | 0,06 | 2 | 26,4 | 82,1 |
| N-Kjeldahl (mg N/l) | 130 | 2 | 4 | 1,2 | 15,5 |
| P_T (mg P/l) | 35 | 4 | 4 | 10,5 | 19,5 |
| Cloretos (mg Cl⁻/l) | 535 | 5 | 2 | 0,9 | -0,7 |

N: Número de determinações; Coef. Var.: Coeficiente de variação; //: Sem significado; [1] Percentagem de remoção relativamente às concentrações que foram determinadas na amostra compósita da água residual bruta.

Como seria de prever, não se observou qualquer remoção dos iões cloreto durante o processo de coagulação-floculação com Benolex 50, uma vez que estes iões não sofrem qualquer tipo de complexação química nos ensaios de coagulação-floculação química.

O ensaio de coagulação-floculação com 100 mg/l de Benolex 50 (25% m/v) permitiu obter remoções elevadas de SST (82,1%), CQO (49,7%), COT (27,5%) e Óleos e Gorduras (23,4%).

Foi também observado um aumento significativo da razão CBO₅/CQO, devido do facto da percentagem de remoção do CBO₅ (38,4%) ter sido inferior à percentagem de remoção do CQO (49,7%), o poderá indicar uma melhoria das condições de biodegradabilidade da água residual após a coagulação-floculação com a dosagem óptima do coagulante Benolex 50.

No que diz respeito aos parâmetros N-Kjeldahl e P_T, as percentagens de remoção observadas (15,5% e 19,5%, respectivamente) poderão ser importantes para o cumprimento dos níveis máximos de emissão de N e P no efluente da ETAR.

3.2.3.3. Ensaio preliminar de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B

O sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação com a dosagem óptima de Benolex 50 (25% m/v) (100 mg/l), foi submetido a adições sucessivas do coagulante mineral Benolex 3010B.

Na Figura 3.15 apresenta-se a evolução da transmitância, em %, do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com Benolex 50, em função da dosagem do coagulante orgânico Benolex 3010B.

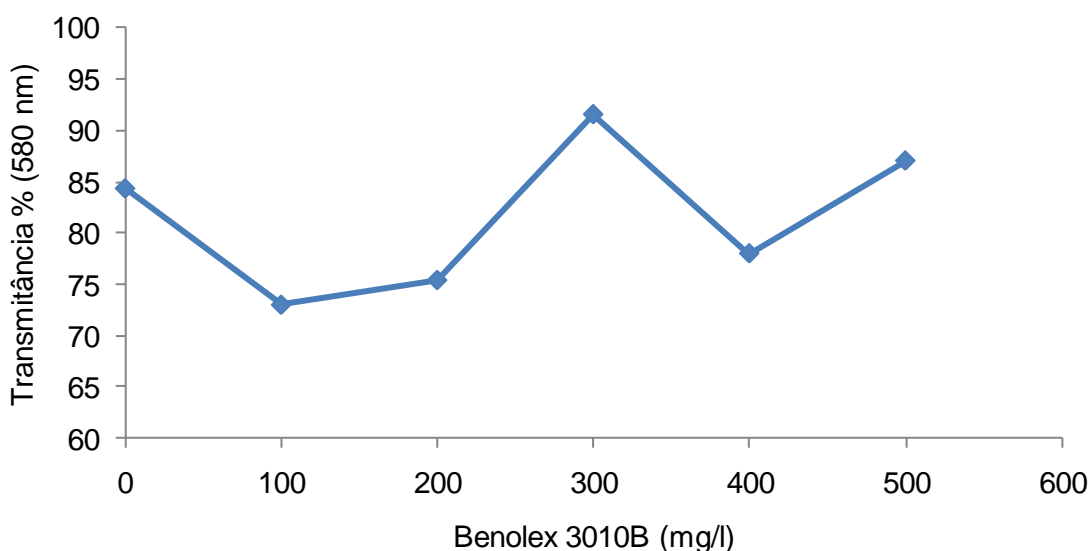


Figura 3.15. Variação da transmitância, em %, do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolex 3010B

A variação da transmitância não seguiu um padrão específico e apresentou uma variabilidade acentuada, pelo facto dos flocos, que foram gerados pela adição do Benolex 3010B, apresentarem uma instabilidade acentuada. A sua decantabilidade era acentuada no início do processo de floculação, mas após cerca de 15 minutos de sedimentação, o floco ascendia à superfície do líquido, aumentando a turvação do sobrenadante.

A dosagem de 300 mg/l do coagulante Benolex 3010B foi a que apresentou a maior percentagem de transmitância (91,5%).

Foi ainda possível verificar que o coagulante mineral Benolex 3010B não contribuiu para aumentos tão significativos da transmitância da amostra como os que foram registados para o coagulante Benolex 50, quando aplicado à amostra compósita da água residual bruta.

Na Figura 3.16 apresenta-se a variação da percentagem de remoção de COT, em função da adição de diferentes dosagens de coagulante mineral Benolex 3010B, para o sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 50.

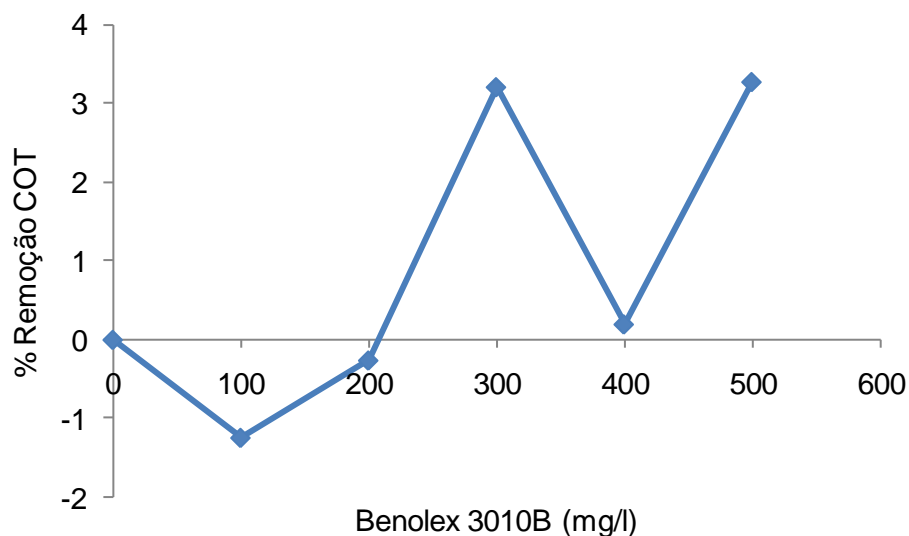


Figura 3.16. Variação do COT do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação floculação com o Benolex 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolex 3010B

Tal como aconteceu no caso do parâmetro transmitância, verificou-se uma acentuada variação da percentagem de remoção de COT que pode ser explicada pela instabilidade dos flocos produzidos pelo coagulante Benolex 3010B.

Comparando os resultados das Figuras 3.15 e 3.16, é possível observar que o maior aumento de percentagem de transmitância e a maior remoção do COT ocorreram na dosagem de 300 mg/l, permitindo assim considerar esta concentração como sendo a dosagem óptima do coagulante Benolex 3010B.

3.2.3.4. Ensaio definitivo de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante mineral Benolex 3010B

O ensaio de coagulação-floculação com os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B foi realizado sobre a amostra compósita da água residual bruta, utilizando-se as dosagens óptimas determinadas nos ensaios preliminares de coagulação-floculação (Benolex 50 (25% m/v) = 100 mg/l; Benolex 3010B = 300 mg/l). A amostra de água residual bruta foi submetida à correcção de pH, para o valor de pH 6,0, através de uma titulação com NaOH (0,6 N).

Na Figura 3.17 mostra-se a curva de correcção do pH da amostra da água residual bruta compósita para o ensaio sequencial de coagulação-floculação.

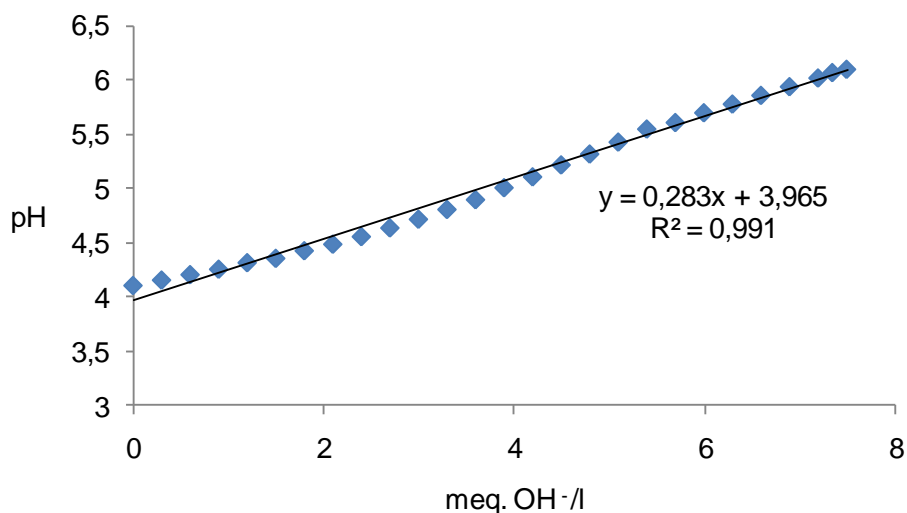


Figura 3.17. Variação do pH da amostra da água residual bruta utilizada no ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolox 50 e Benolox 3010B, em função da adição de NaOH (0,6 N), expressa em meq de OH⁻/l (1 meq NaOH 0,6 N = 1 ml NaOH 0,6 N)

Neste ensaio foi necessário um volume de NaOH (0,6 N) muito superior ao que foi utilizado nos ensaios anteriores. Tal como foi referido anteriormente, a amostra terá sofrido alteração da sua decomposição química, nomeadamente acidificação, devido à actividade biológica que ocorreu durante o armazenamento, entre o primeiro ensaio e os ensaios seguintes.

No Quadro 3.7 apresentam-se as características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com as dosagens óptimas dos coagulantes Benolox 50 (100 mg/l) e Benolox 3010B (300 mg/l). Apresentam-se também as percentagens de remoção de cada um dos parâmetros, relativamente às concentrações determinadas no sobrenadante do ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante Benolox 50 e às concentrações determinadas na amostra compósita da água bruta residual.

Quadro 3.7. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação sequencial com os coagulantes Benolex 50 (100 mg/l) e Benolex 3010B (300 mg/l) (campanha de Abril-09)

| Parâmetro | Média [a] | Desv. | N | Coef. Var. | Remoção | Remoção |
|---|-----------|------------|----|-----------------|---------|---------|
| | | Padrão [b] | | (%) [(b/a)*100] | (%) [1] | (%) [2] |
| pH | 7,13 | // | 1 | // | // | // |
| CQO (mg O ₂ /l) | 2353 | 1109 | 2 | 47,1 | 21,5 | 60,5 |
| CBO ₅ (mg O ₂ /l) | 1575 | 106 | 2 | 6,7 | 36,0 | 60,6 |
| CBO ₅ /CQO | 0,67 | // | // | // | // | // |
| COT (mg C/l) | 1429 | // | 1 | // | 5,8 | 31,7 |
| Óleos e Gorduras (g/l) | 0,6 | // | 1 | // | 75,4 | 81,1 |
| SST (g/l) | 0,10 | 0,00 | 2 | 2,8 | 53,6 | 91,7 |
| N-Kjeldahl (mg N/l) | 123 | 0,0 | 2 | 0,0 | 5,4 | 20,0 |
| P _T (mg P/l) | 37 | 2 | 2 | 4,4 | -5,3 | 15,2 |
| Cloretos (mg Cl/l) | 532 | // | 1 | // | 0,7 | 0,0 |

N: Número de determinações; Coef. Var.: Coeficiente de variação; //: Sem significado; [1] Percentagem de remoção relativamente às concentrações que foram determinadas no sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolex 50; [2] Percentagem de remoção relativamente às concentrações que foram determinadas na amostra compósita da água residual bruta.

Através da análise do Quadro 3.7 verifica-se que após a dosagem de 100 mg/l do coagulante orgânico Benolex 50, a dosagem de 300 mg/l do coagulante mineral Benolex 3010B conduziu a eficiências elevadas de remoção de SST (53,6%) e de Óleos e Gorduras (75,4%).

Em relação aos demais parâmetros, o coagulante mineral Benolex 3010B apresentou eficiências de remoção menores do que as do coagulante orgânico Benolex 50. No entanto, o coagulante Benolex 3010B apresenta um aspecto positivo: permite um melhor e mais rápido desenvolvimento do floco químico, proporcionando o desenvolvimento rápido de flocos de maior dimensão e com maior densidade do que os que são obtidos com o Benolex 50.

O processo de coagulação-floculação sequencial da amostra compósita da água residual bruta com os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B, nas dosagens de 100 mg/l e 300 mg/l, conduziu à obtenção de percentagens de remoção muito significativas de SST ($\approx 92\%$), de Óleos e Gorduras ($\approx 81\%$) e de CQO ($\approx 61\%$).

As percentagens de remoção, apesar de elevadas, fizeram com que se mantivesse a mesma razão CBO_5/CQO do sobrenadante, em relação à razão CBO_5/CQO da amostra compósita da água residual bruta. Pode assim afirmar-se que, após o tratamento sequencial da amostra compósita da água residual, afluente à ETAR de Tolosa, com Benolex 50 e Benolex 3010B, a água residual apresentou características de um efluente facilmente biodegradável.

Quando comparada com os ensaios realizados em Janeiro de 2009, a extração sequencial com os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B apresentou, nesta amostra de Abril-09, eficiências de remoção mais elevadas para o parâmetro Óleos e Gorduras. Estes agentes coagulantes parecem ter sido mais eficientes na água residual proveniente das queijarias do que na água residual que resulta da mistura de todas as águas residuais afluentes à ETAR.

3.3. Campanha realizada em Junho-09

3.3.1. Determinações efectuadas no local de colheita

A campanha de amostragem foi realizada nos dias 15 e 16 de Junho de 2009. A amostra foi colhida na obra de entrada, a jusante do canal *Parshall*, onde se obteve uma amostra compósita resultante da mistura do efluente industrial de queijarias, com o efluente da salsicharia e com o efluente doméstico. Esta colheita correspondeu a uma repetição da que foi realizada em Janeiro-09.

No local de recolha da água residual, foram realizadas determinações dos parâmetros pH, condutividade, temperatura, Oxigénio Dissolvido (OD), caudal instantâneo (Q_{inst}) e caudal diário (Q) (Quadro 3.8). O caudal diário diz respeito ao período de 24 horas de recolha da amostra compósita da água residual.

Quadro 3.8. Parâmetros medidos no local de recolha da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa (campanha de Junho-09)

| Parâmetro | 15-Junho-09 | 16-Junho-09 |
|--|--------------------|--------------------|
| pH (Escala Sörensen) | 5,4 | 4,4 |
| Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) | 1400 | 4200 |
| Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | 23,3 | 23,0 |
| OD ($\text{mg O}_2/\text{l}$) | 0,55 | 0,20 |
| Qinst (m^3/h) | 7,6 | 16,1 |
| Q (m^3/d) | | 189 |

O Quadro 3.8 demonstra que houve um aumento da condutividade e do caudal instantâneo, do primeiro para o segundo dia de colheita. Contudo, houve uma redução do pH, do OD e da temperatura. Os aumentos dos valores da condutividade e da temperatura, bem como o aumento dos valores do pH poderão estar relacionados com o aumento do caudal associado às indústrias de fabrico de queijos, uma vez que a água residual afluyente à ETAR se apresentava, no segundo dia, com um aspecto leitoso intenso.

A diminuição dos valores de OD está associada ao aumento do caudal instantâneo, devido ao aumento dos caudais industriais. Nesta campanha, o ressalto existente na caixa de entrada não teve qualquer efeito no teor de OD, uma vez que a medição dos parâmetros de campo foi efectuada muito a jusante desse ressalto.

3.3.2. Resultados da caracterização químico-biológica da amostra compósita afluyente à ETAR

Os resultados médios dos diferentes parâmetros químico-biológicos, que foram analisados na amostra compósita da água residual colhida em Junho-09, são apresentados no Quadro 3.9.

Quadro 3.9. Características químico-biológicas médias da amostra composta da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa (campanha de Junho-09)

| Parâmetro | Média [a] | Desv. Padrão [b] | N | Coef. Var. (%) [(b/a)*100] |
|---|--------------|---------------------|----|-------------------------------|
| pH | 4,49 | 0,43 | 3 | 9,5 |
| CQO (mg O ₂ /l) | 4909 | 257 | 2 | 5,2 |
| CBO ₅ (mg O ₂ /l) | 3833 | 208 | 3 | 5,4 |
| CBO ₅ /CQO | 0,78 | // | // | // |
| COT (mg C/l) | 1494 | // | 1 | // |
| Óleos e Gorduras (g/l) | 1,6 | // | 1 | // |
| SST (g/l) | 1,32 | 0,01 | 2 | 0,5 |
| N-Kjeldahl (mg N/l) | 200 | 2 | 2 | 1,0 |
| P _T (mg P/l) | 43,7 | 2,0 | 2 | 4,6 |
| Cloretos (mg Cl/l) | 460 | // | 1 | // |

N: Número de determinações; Coef. Var.: Coeficiente de variação; //: Sem significado.

Os resultados obtidos na caracterização químico-biológica da amostra composta da água residual bruta confirmam elevadas concentrações em Óleos e Gorduras, assim como elevados teores de matéria orgânica (CQO, CBO₅ e COT).

De modo semelhante ao que já havia sido observado nos ensaios realizados nas campanhas anteriores, os substratos orgânicos presentes na água residual composta apresentaram características passíveis de serem submetidos a processos de biodegradação, uma vez que a razão CBO₅/CQO foi superior a 0,5.

Tal como aconteceu nos outros ensaios, foi detectado um elevado teor de cloretos, devido ao sal utilizado no fabrico e conservação do queijo.

3.3.3. Resultados dos ensaios de coagulação-floculação

3.3.3.1. Ensaio preliminar de coagulação-floculação da amostra composta com o coagulante orgânico Benolex 50

A amostra da água residual bruta apresentou um valor de pH inicial de 4,97, sendo necessário realizar a sua correcção prévia para um valor de pH 6,0.

A curva de variação do pH da amostra composta, em função da adição de NaOH (0,6 N) expressa em miliequivalentes (meq) de OH⁻/l, é apresentada na Figura 3.18.

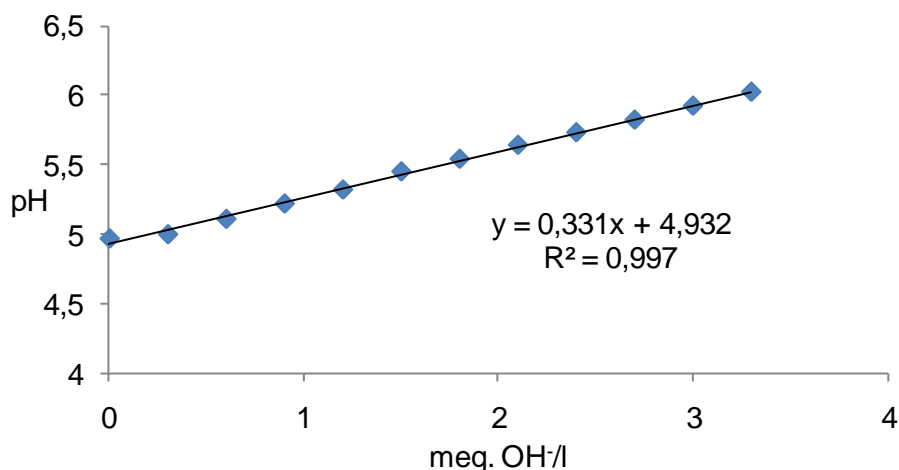


Figura 3.18. Variação do pH da amostra da água residual bruta em função da adição de NaOH (0,6 N), expressa em meq de OH⁻/l (1 meq NaOH 0,6 N = 1 ml NaOH 0,6 N)

A curva de variação do pH em função da adição de NaOH (Fig.3.18) demonstra que a amostra de água residual apresentou uma evolução linear ($R^2=0,997$), tendo sido necessário 3,3 meq OH⁻/l para corrigir o pH de um valor de 4,97 para um valor de 6,02. Isto significa que a água residual compósita analisada (Fig. 3.19) apresentava um fraco poder tampão, apesar do seu carácter ácido, fazendo com que a correcção do pH da água residual afluyente à ETAR de Tolosa não necessite de quantidades significativas de uma base forte.



Figura 3.19. Amostra compósita da água residual afluyente à ETAR de Tolosa com o pH inicial corrigido para um valor de 6,02

Na Figura 3.20 apresenta-se a evolução da transmitância, em %, dos sobrenadantes, em função das dosagens do coagulante Benolox 50 que foi adicionado às amostras.

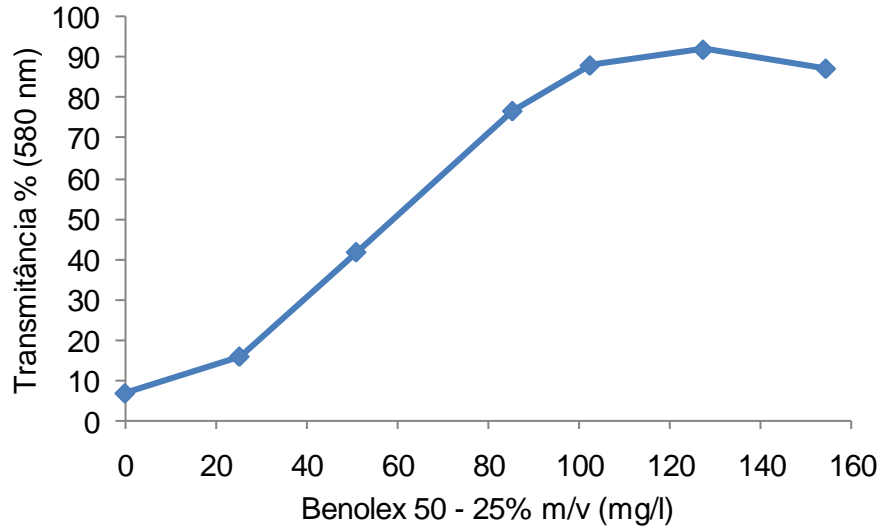


Figura 3.20. Variação da transmitância, em %, dos sobrenadantes, em função das concentrações do coagulante Benolex 50

Foi possível obter um aumento significativo da transmitância das amostras dos sobrenadantes com a adição do Benolex 50, em especial para uma dosagem de 128 mg/l.

Na Figura 3.21 apresenta-se a variação da percentagem de remoção de COT nos sobrenadantes da amostra compósita da água residual bruta, em função das dosagens do coagulante Benolex 50.

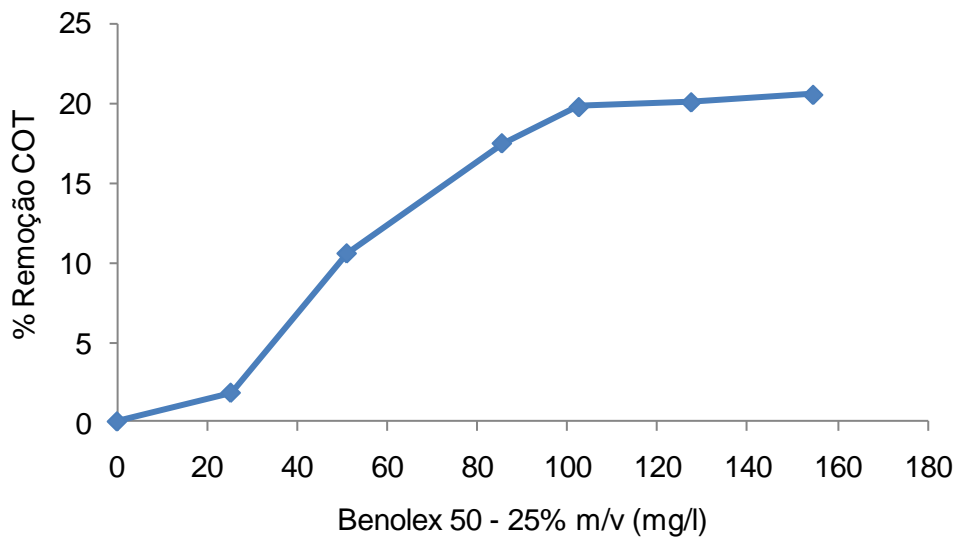


Figura 3.21. Variação da percentagem de remoção do COT nas amostras da água residual bruta, em função da concentração do coagulante Benolex 50

A Figura 3.21 permite concluir que a percentagem mais elevada de remoção de COT (20,5%) foi atingida na maior dosagem de Benolex 50, cerca de 155 mg/l. Contudo, esta percentagem de remoção do COT não foi significativamente superior à que foi obtida para a dosagem de 128 mg/l, que foi cerca de 20,1%. Tendo em conta os custos do coagulante

Benolex 50, o aumento de cerca de 0,4% na remoção de COT, que foi conseguido com uma dosagem adicional de 27 mg/l, não é significativamente elevado para que se justifique o uso da dosagem de 155 mg/l como sendo a dosagem óptima para a remoção do COT. Deste modo, considerou-se como dosagem óptima do Benolex 50, a 25% m/v, a de 128 mg/l, correspondendo a um volume de 500 µl/l.

3.3.3.2. Ensaio definitivo de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolex 50

Na Figura 3.22 é possível observar a curva de correcção do pH de uma amostra da água residual compósita, com um volume de 2 litros.

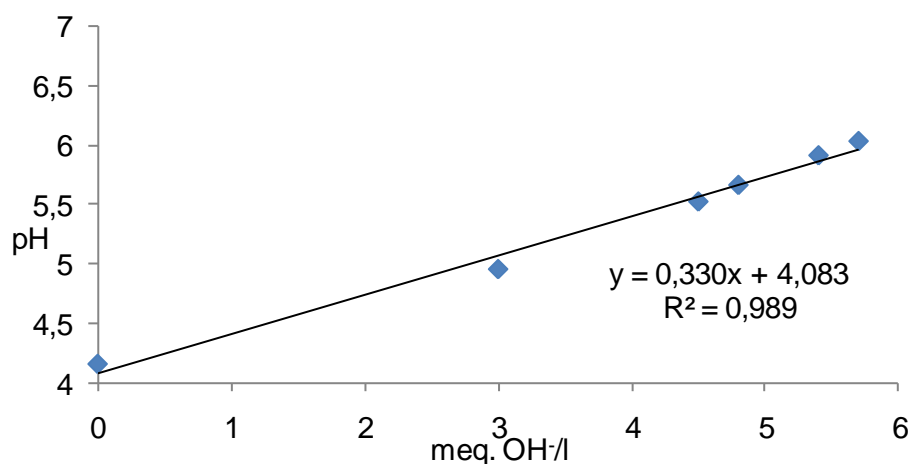


Figura 3.22. Variação do pH da amostra da água residual bruta em função da adição de NaOH (0,6 N), expressa em meq de OH/l (1 meq NaOH 0,6 N = 1 ml NaOH 0,6 N)

A Figura 3.22 permite observar que para atingir o valor de pH 6,0 foi necessário utilizar-se um volume de NaOH (0,6 N) superior ao que foi utilizado no ensaio preliminar de coagulação-floculação. Tal como ocorreu nos ensaios anteriores, este facto deve-se à acidificação da amostra da água residual compósita durante o processo do seu armazenamento entre os dois ensaios de coagulação-floculação.

No Quadro 3.10 apresentam-se as concentrações médias dos parâmetros químico-biológicos analisados no sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com a dosagem óptima do coagulante orgânico Benolex 50 (125 mg/l = 500 µl/l), bem como as percentagens de remoção de cada um dos parâmetros relativamente às concentrações determinadas na amostra compósita da água residual bruta (Quadro 3.9).

Quadro 3.10. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com a dosagem óptima (125 mg/l) do coagulante orgânico Benolex 50 (campanha de Junho-09)

| Parâmetro | Média [a] | Desv. Padrão [b] | N | Coef. Var. (%) [(b/a)*100] | Remoção (%) [1] |
|---|------------------|-------------------------|----------|-----------------------------------|------------------------|
| pH | 5,1 | // | 1 | // | // |
| CQO (mg O₂/l) | 2909 | 0 | 2 | 0,0 | 40,7 |
| CBO₅ (mg O₂/l) | 2150 | 212 | 2 | 9,9 | 43,9 |
| CBO₅/CQO | 0,74 | // | // | // | // |
| COT (mg C/l) | 1181 | 13 | 3 | 1,1 | 21,0 |
| Óleos e Gorduras (g/l) | 1,2 | // | 1 | // | 22,6 |
| SST (g/l) | 0,09 | 0,00 | 2 | 3,8 | 93,0 |
| N-Kjeldahl (mg N/l) | 160 | 4 | 2 | 2,5 | 20,3 |
| P_T (mg P/l) | 40 | 1 | 2 | 3,1 | 9,2 |
| Cloretos (mg Cl⁻/l) | 490 | // | 1 | // | -6,5 |

N: Número de determinações; Coef. Var.: Coeficiente de variação; //: Sem significado; [1] Percentagem de remoção relativamente às concentrações que foram determinadas na amostra compósita da água residual bruta.

O ensaio de coagulação-floculação com 125 mg/l (500µl/l) de Benolex 50, a 25% m/v, permitiu obter remoções elevadas de SST (93%), CQO (40,7%) e de CBO₅ (43,9%).

Quanto ao parâmetro Óleos e Gorduras, nesta amostra compósita da água residual bruta, a remoção não foi tão significativa como ocorreu nos ensaios realizados anteriormente. Nesta campanha, a remoção foi apenas de 22,6 %.

Apesar de ter ocorrido uma diminuição da razão CBO₅/CQO relativamente à água residual bruta, o sobrenadante do ensaio de coagulação-floculação com o Benolex 50 continuou a apresentar uma fácil biodegradabilidade dos substratos orgânicos.

As percentagens de remoção de N-Kjeldahl e de P_T, 20,3% e 9,2 %, respectivamente, apesar de não serem muito elevadas, poderão ser importantes para que se cumpram eventuais níveis máximos de emissão de azoto e fósforo no efluente da ETAR de Tolosa.

3.3.3.3. Ensaio preliminar de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B

O sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação com a dosagem óptima de Benolex 50 (125 mg/l), foi submetido a adições sucessivas do coagulante mineral Benolex 3010B.

Na Figura 3.23 apresenta-se a evolução da transmitância, em %, do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com Benolex 50, em função da dosagem do coagulante Benolex 3010B.

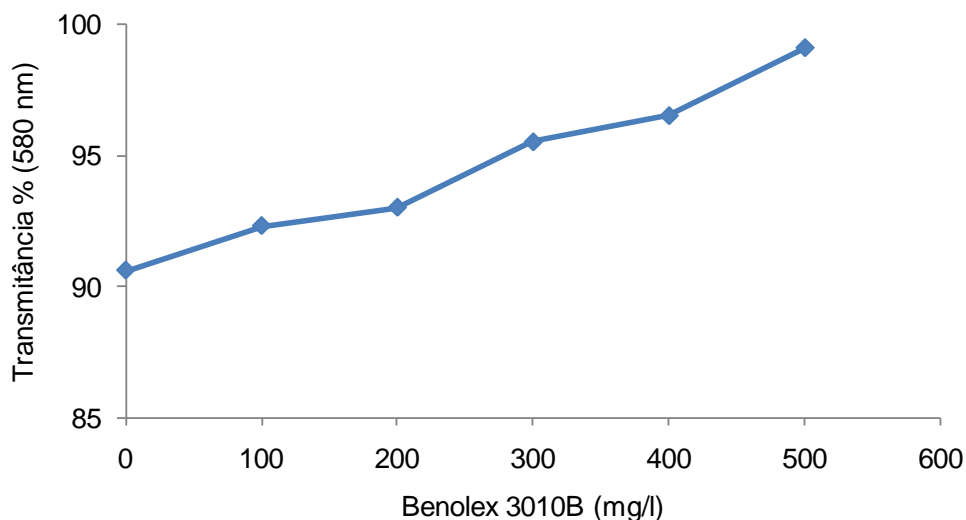


Figura 3.23. Variação da transmitância, em %, do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolex 3010B

Observou-se um aumento significativo da transmitância na amostra compósita da água residual bruta com a adição de Benolex 3010B, tendo a dosagem de 500 mg/l permitido obter o maior aumento deste parâmetro, com um valor de 99,1%.

A variação da percentagem de remoção de COT, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante mineral Benolex 3010B, para o sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 50, é apresentada na Figura 3.24.

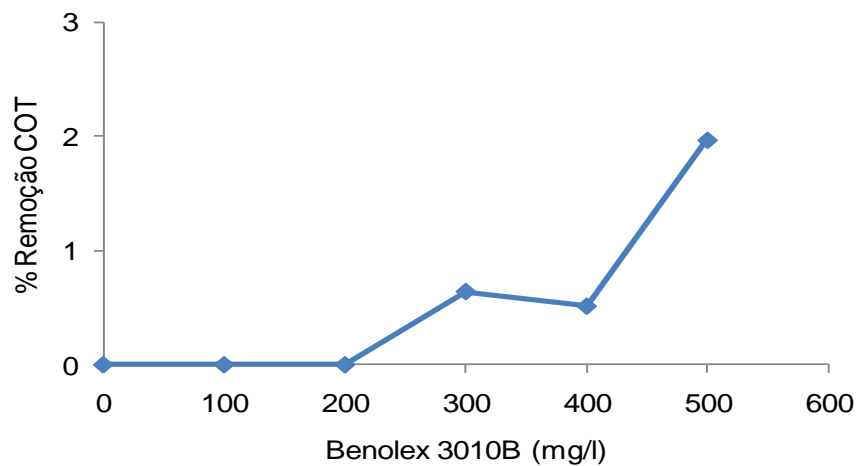


Figura 3.24. Variação do COT do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o Benolex 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolex 3010B

A Figura 3.24 mostra que, embora o uso do coagulante Benolex 3010B apresente um efeito positivo na remoção do COT, as remoções deste parâmetro foram pouco significativas. A percentagem mais elevada de remoção do COT (2,0 %) foi atingida na concentração de 500 mg/l do coagulante Benolex 3010B. Verificou-se também alguma variação da percentagem de remoção de COT que pode ter sido devida à instabilidade dos flocos produzidos pelo coagulante Benolex 3010B.

Comparando os resultados das Figuras 3.23 e 3.24, considerou-se a que a dosagem óptima de Benolex 3010B, para os parâmetros de controlo transmitância e COT, foi de 500 mg/l.

3.3.3.4. Ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B

O ensaio de coagulação-floculação sequencial com os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B foi realizado sobre a amostra compósita da água residual bruta, utilizando-se as dosagens óptimas determinadas nos ensaios preliminares de coagulação-floculação (Benolex 50 (25% m/v) = 125 mg/l; Benolex 3010B = 500 mg/l). A amostra de água residual bruta foi submetida à correcção do valor inicial do pH, com NaOH (0,6 N), para o valor de pH 6,0.

Na Figura 3.25 mostra-se a curva de correcção do pH da amostra da água residual bruta compósita que foi utilizada no ensaio sequencial de coagulação-floculação.

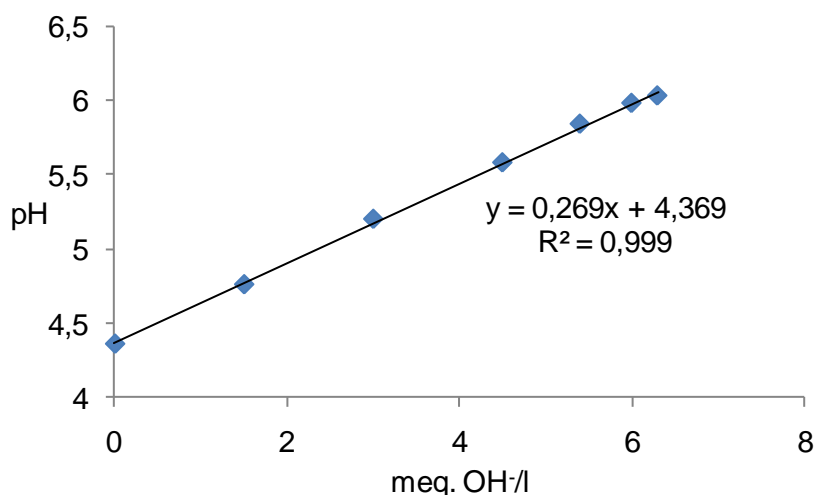


Figura 3.25. Variação do pH da amostra da água residual bruta utilizada no ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolex 50 e Benolex 3010B, em função da adição de NaOH (0,6 N), expressa em meq de OH⁻/l (1 meq NaOH 0,6 N = 1 ml NaOH 0,6 N)

Neste ensaio foi necessário um volume de NaOH (0,6 N) muito superior ao que foi utilizado nos ensaios anteriores. Tal como foi referido anteriormente, terá ocorrido a acidificação da amostra, devido à actividade biológica durante o seu armazenamento, alterando a sua composição química.

No Quadro 3.11 apresentam-se as características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com as dosagens óptimas dos coagulantes Benolex 50 (125 mg/l) e Benolex 3010B (500 mg/l). Apresentam-se também as percentagens de remoção de cada um dos parâmetros, relativamente às concentrações determinadas no sobrenadante do ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 50 e também relativamente às concentrações determinadas na amostra compósita da água residual bruta.

Quadro 3.11. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação sequencial com os coagulantes Benolox 50 (125 mg/l) e Benolox 3010B (500 mg/l) (campanha de Junho-09)

| Parâmetro | Média [a] | Desv. | N | Coef. Var. | Remoção | Remoção |
|---|-----------|------------|----|-----------------|---------|---------|
| | | Padrão [b] | | (%) [(b/a)*100] | (%) [1] | (%) [2] |
| pH | 5,8 | // | 1 | // | // | // |
| CQO (mg O ₂ /l) | 2569 | 519 | 2 | 20,2 | 11,7 | 47,7 |
| CBO ₅ (mg O ₂ /l) | 2225 | 389 | 2 | 17,5 | -3,5 | 42,0 |
| CBO ₅ /CQO | 0,87 | // | // | // | // | // |
| COT (mg C/l) | 1160 | 20 | 2 | 1,7 | 1,8 | 22,4 |
| Óleos e Gorduras (g/l) | 1,2 | // | 1 | // | 0,0 | 22,6 |
| SST (g/l) | 0,07 | 0,01 | 2 | 7,9 | 22,2 | 94,5 |
| N-Kjeldahl (mg N/l) | 146 | 0,00 | 2 | 0,0 | 8,8 | 27,3 |
| P _T (mg P/l) | 35 | 2 | 2 | 5,8 | 12,9 | 20,9 |
| Cloretos (mg Cl ⁻ /l) | 490 | // | 1 | // | 0,0 | -6,5 |

N: Número de determinações; Coef. Var.: Coeficiente de variação; //: Sem significado; [1] Percentagem de remoção relativamente às concentrações que foram determinadas no sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolox 50; [2] Percentagem de remoção relativamente às concentrações que foram determinadas na amostra compósita da água residual bruta.

O Quadro 3.11 demonstra que a dosagem de 500 mg/l do coagulante Benolox 3010B, após a dosagem de 125 mg/l de coagulante Benolox 50, conduziu a eficiências muito pouco significativas. Os parâmetros Óleos e Gorduras e Cloretos, não sofreram qualquer remoção. Neste ensaio apenas houve remoções nos parâmetros SST (22,2%), CQO (11,7%), N-Kjeldahl (8,8%) e P_T (12,9%).

Houve uma melhoria da razão CBO₅/CQO (0,87) do sobrenadante, revelando uma melhoria do nível de biodegradabilidade do efluente.

3.4. Campanha realizada em Julho-09

3.4.1. Determinações efectuadas no local de colheita

A campanha de amostragem foi realizada nos dias 13 e 14 de Julho de 2009. A amostra foi colhida na obra de entrada, a jusante do canal *Parshall*. O efluente industrial das queijarias foi desviado para o circuito de *by-pass*, pelo que a água residual que afluía à ETAR era apenas constituída pelo efluente industrial da salsicharia e pelo efluente doméstico.

No local de recolha da água residual bruta, procedeu-se à determinação dos parâmetros pH, condutividade, temperatura, Oxigénio Dissolvido (OD), caudal instantâneo (Q_{inst}) e caudal diário (Q) (Quadro 3.12). O caudal diário diz respeito ao período de 24 horas de recolha da amostra compósita da água residual.

Quadro 3.12. Parâmetros medidos no local de recolha da água residual bruta afluente à ETAR de Tolosa (campanha de Julho-09)

| Parâmetro | 13- Julho-09 | 14- Julho-09 |
|--------------------------------------|--------------|--------------|
| pH (Escala Sørensen) | 6,2 | 6,3 |
| Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) | 1197 | 1255 |
| Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | 26,3 | 24,5 |
| OD ($\text{mg O}_2/\text{l}$) | 0,24 | 0,27 |
| Q_{inst} (m^3/h) | 3,1 | 2,0 |
| Q (m^3/d) | | 53 |

O Quadro 3.12 demonstra que houve uma pequena variação nos parâmetros de medição, não sendo esta muito significativa.

Como era de prever, os parâmetros medidos apresentaram características semelhantes às das águas residuais domésticas, uma vez que foi excluído o efluente das queijarias. Poderá existir apenas uma pequena fracção de efluentes de queijarias familiares.

Como a colheita foi realizada de uma segunda-feira para uma terça-feira, poderá não ter havido descargas significativas das indústrias de enchidos. Tal como acontece nas indústrias de fabrico de queijo, as descargas são intermitentes.

Comparando o caudal diário desta campanha com o caudal da campanha realizada no mês de Junho-09, conclui-se que o caudal das indústrias de queijos tem uma forte influência cerca de 80% no caudal afluente à ETAR de Tolosa.

3.4.2. Resultados da caracterização químico-biológica da amostra compósita afluyente à ETAR

Os resultados médios dos diferentes parâmetros químico-biológicos, que foram analisados na amostra compósita da água residual, são apresentados no Quadro 3.13.

Quadro 3.13. Características químico-biológicas médias da amostra compósita da água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa (campanha de Julho-09)

| Parâmetro | Média [a] | Desv. Padrão [b] | N | Coef. Var. (%) [(b/a)*100] |
|---|----------------------|-----------------------------|----------|---------------------------------------|
| pH | 6,66 | 0,12 | 2 | 1,8 |
| CQO (mg O₂/l) | 965 | 62 | 2 | 6,4 |
| CBO₅ (mg O₂/l) | 520 | // | 1 | // |
| CBO₅/CQO | 0,54 | // | // | // |
| COT (mg C/l) | 261,5 | 3 | 2 | 1,1 |
| Óleos e Gorduras (g/l) | 1,6 | // | 1 | // |
| SST (g/l) | 0,36 | 0,01 | 2 | 3,9 |
| N-Kjeldahl (mg N/l) | 78 | 0 | 2 | 0,0 |
| P_T (mg P/l) | 20,9 | 0,4 | 2 | 1,9 |
| Cloretos (mg Cl/l) | 160 | // | 1 | // |

N: Número de determinações; Coef. Var.: Coeficiente de variação; //: Sem significado.

Segundo os valores típicos de alguns parâmetros característicos das águas residuais domésticas, definidos no Quadro 1.3., descritos no capítulo 1.4. “Características gerais de águas residuais”, esta amostra compósita da água residual bruta assemelha-se a uma água residual doméstica.

A água residual bruta afluyente à ETAR de Tolosa apresentou concentrações superiores às concentrações caracterizadas pelos autores referidos anteriormente, em Óleos e Gorduras e de matéria orgânica (CBO₅, CQO e COT). Este aumento pode dever-se a uma pequena fracção de efluente de queijarias familiares e ao efluente proveniente da indústria de salsicharia presente na zona. Estas concentrações são, contudo, muito inferiores às obtidas nas campanhas anteriores.

3.4.3. Resultados dos ensaios de coagulação-floculação

3.4.3.1. Ensaio preliminar de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolox 50

Uma vez que a amostra compósita da água residual bruta (Fig. 3.26) apresentava um valor de pH 6,57, não foi necessária a correção do mesmo.

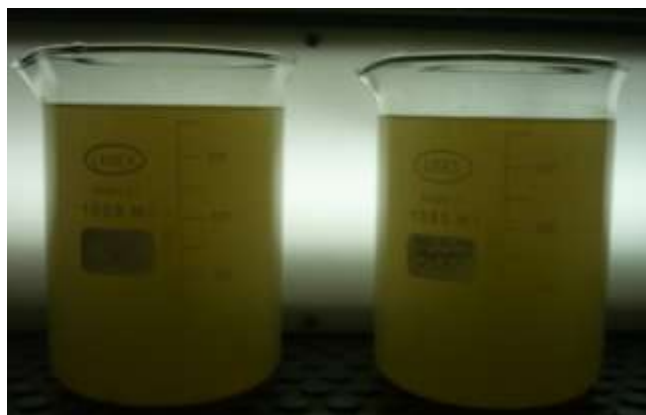


Figura 3.26. Amostra compósita da água residual afluyente à ETAR de Tolosa com pH inicial com um valor 6,57

Na Figura 3.27 apresenta-se a evolução da transmitância, em %, dos sobrenadantes, em função das dosagens do coagulante Benolox 50.

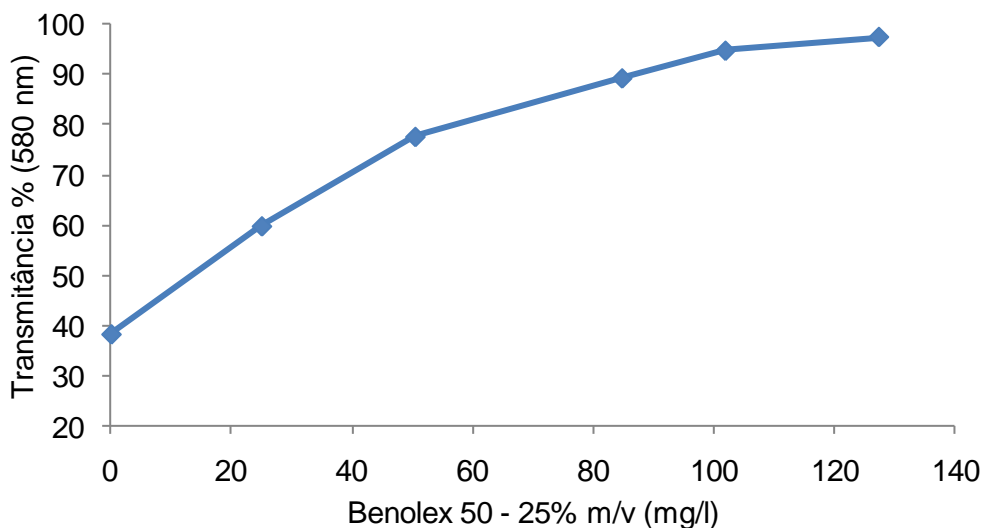


Figura 3.27. Variação da transmitância, em %, dos sobrenadantes, em função das concentrações do coagulante Benolox 50 (25% m/v)

Verificou-se um aumento significativo da transmitância das amostras dos sobrenadantes com a adição de Benolox 50, em especial a partir da dosagem de 85 mg/l (300 µl/l). O valor mais elevado (97,4%) foi atingido para uma concentração de Benolox 50 de cerca de 128 mg/l (500 µl/l). Contudo, a diferença de percentagem da variação da transmitância das

dosagens 103 mg/l (400 µl/l) e 128 mg/l (500 µl/l) é pouco significativa (cerca de 25%). Assim, tendo em conta os custos do coagulante, seleccionou-se a concentração de cerca de 103 mg/l como sendo a dosagem óptima para o parâmetro transmitância.

Na Figura 3.28 apresenta-se a variação da percentagem de remoção de COT nos sobrenadantes da amostra compósita da água residual bruta, em função das dosagens do coagulante Benolex 50.

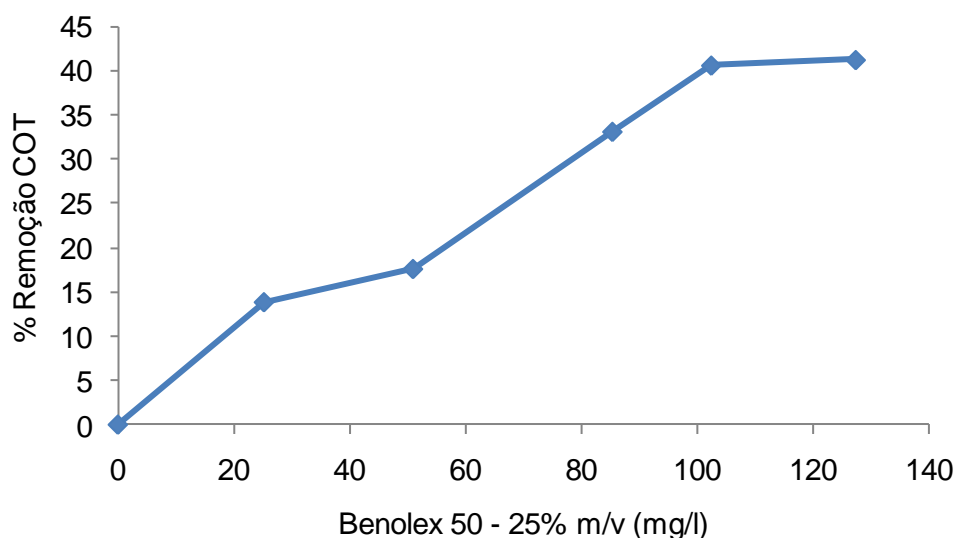


Figura 3.28. Variação da percentagem de remoção do COT nas amostras da água residual bruta, em função da concentração do coagulante Benolex 50 (25% m/v)

Foi possível obter um aumento significativo da percentagem de remoção de COT com a adição de Benolex 50.

A Figura 3.28 mostra que os valores mais elevados da percentagem de remoção de COT (41,2%) foram atingidos para uma dosagem de 128 mg/l. As percentagens de remoção de COT registadas para a dosagem de 103 mg/l e 128 mg/l, 40,6 % e 41,2 % respectivamente, foram semelhantes. Assim, tendo em conta os custos do coagulante Benolex 50, considerou-se a dosagem de 103 mg/l (400 µl/l) como sendo também a dosagem óptima do coagulante para o parâmetro COT.

3.4.3.2. Ensaio definitivo de coagulação-floculação da amostra compósita com o coagulante orgânico Benolex 50

Quando se iniciou este ensaio, a amostra compósita de água residual bruta apresentava um valor de pH de 6,74, não sendo necessário realizar a sua correcção.

No Quadro 3.14 apresentam-se as características químico-biológicas médias do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante orgânico

Benolex 50, 25% m/v (100 mg/l = 400 µl/l), bem como as percentagens de remoção de cada um dos parâmetros relativamente às concentrações determinadas na amostra compósita da água residual bruta (Quadro 3.13).

Quadro 3.14. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com a dosagem óptima (100 mg/l) do coagulante orgânico Benolex

50

| Parâmetro | Média [a] | Desv. Padrão [b] | N | Coef. Var. (%) [(b/a)*100] | Remoção (%) [1] |
|---|-----------|------------------|----|----------------------------|-----------------|
| pH | 6,5 | // | 1 | // | // |
| CQO (mg O ₂ /l) | 658 | 62 | 2 | 9,4 | 31,8 |
| CBO ₅ (mg O ₂ /l) | 300 | // | 1 | // | 42,3 |
| CBO ₅ /CQO | 0,46 | // | // | // | // |
| COT (mg C/l) | 157 | 4 | 4 | 2,8 | 40,1 |
| Óleos e Gorduras (g/l) | 0,7 | // | 1 | // | 55,6 |
| SST (g/l) | 0,01 | 0 | 2 | 28,3 | 96,5 |
| N-Kjeldahl (mg N/l) | 73 | 0 | 2 | 0,0 | 7,1 |
| P _T (mg P/l) | 15 | 0,4 | 2 | 2,7 | 27,4 |
| Cloretos (mg Cl/l) | 160 | // | 1 | // | 0,0 |

N: Número de determinações; Coef. Var.: Coeficiente de variação; //: Sem significado; [1] Percentagem de remoção relativamente às concentrações que foram determinadas na amostra compósita da água residual bruta.

O ensaio de coagulação-floculação com 100 mg/l de Benolex 50 (25% m/v) permitiu obter remoções elevadas de SST (96,5%), de Óleos e Gorduras (55,6%), CBO₅ (42,3%), de COT (40,1%), de CQO (31,8%) e de P_T (27,4%).

Ocorreu uma diminuição da razão CBO₅/CQO, devido do facto da percentagem de remoção do CBO₅ (42,3%) ter sido superior à percentagem de remoção do CQO (31,8%).

Em relação aos parâmetros N-Kjeldahl e P_T, as percentagens de remoção observadas 7,1% e 27,4, respectivamente) poderão ser importantes para o cumprimento do nível máximo de emissão de N e P no efluente da ETAR.

3.4.3.3. Ensaio preliminar de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B

O sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação com a dosagem óptima de Benolex 50 (25% m/v) (100 mg/l), foi submetido a adições sucessivas do coagulante mineral Benolex 3010B.

Na Figura 3.29 apresenta-se a evolução da transmitância, em %, do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com Benolex 50, em função da dosagem do coagulante Benolex 3010B.

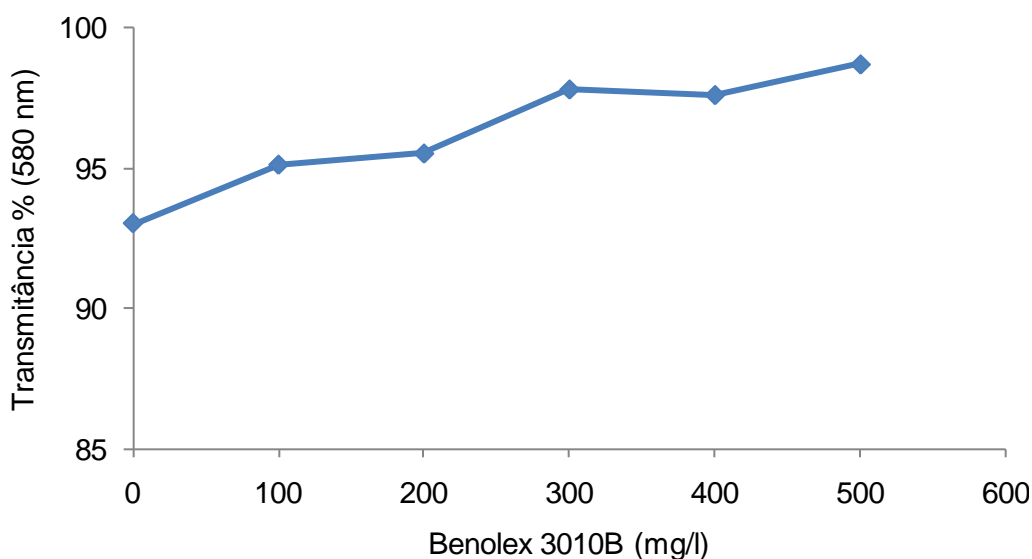


Figura 3.29. Variação da transmitância, em %, do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolex 3010B

Observou-se um aumento significativo da transmitância da amostra estudada neste ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 3010B, tendo a dosagem de 500 mg/l permitido atingir-se o maior aumento deste parâmetro. A transmitância do sobrenadante com a dosagem de 300 mg/l do Benolex 3010B foi semelhante à obtida com a dosagem de 500 mg/l. Tendo em conta os custos do coagulante Benolex 3010B, considerou-se a dosagem 300 mg/l como sendo a dosagem óptima do coagulante para este parâmetro químico.

Na Figura 3.30 apresenta-se a variação da percentagem de remoção de COT, em função da adição de diferentes dosagens de coagulante mineral Benolex 3010B, para o sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 50.

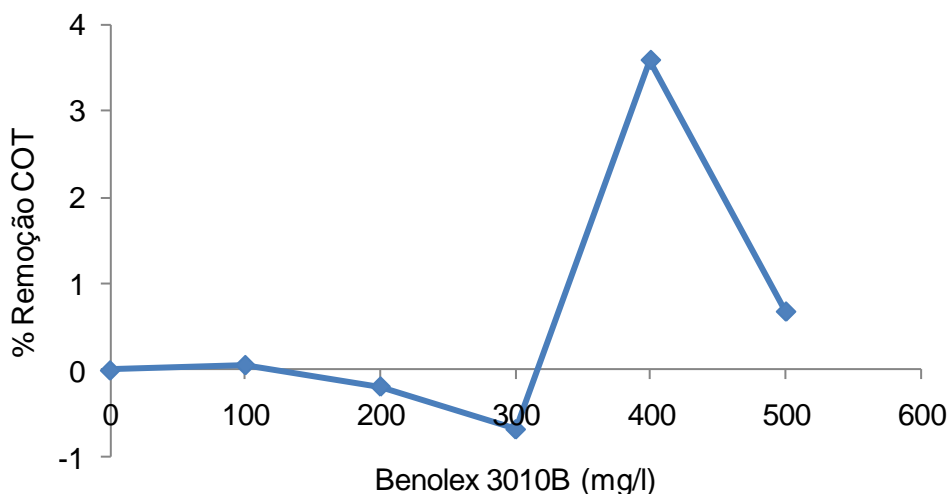


Figura 3.30. Variação do COT do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com o Benolex 50, em função da adição de diferentes dosagens do coagulante Benolex 3010B

A variação da percentagem de remoção de COT não seguiu um padrão específico e apresentou uma variabilidade acentuada, pelo facto dos flocos, que foram gerados pela adição do Benolex 3010B, apresentarem uma instabilidade acentuada.

Dada a variabilidade acentuada dos resultados obtidos na remoção do COT, optou-se por se considerar a dosagem óptima registada para o parâmetro transmitância (300 mg/l) como sendo globalmente a dosagem óptima do coagulante Benolex 3010B.

3.4.3.4. Ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante mineral Benolex 3010B

O ensaio de coagulação-floculação sequencial com os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B foi realizado sobre a amostra compósita da água residual bruta, utilizando-se as dosagens óptimas determinadas nos ensaios preliminares de coagulação-floculação (Benolex 50 (25% m/v) = 100 mg/l (400µl/l); Benolex 3010B = 300 mg/l).

No Quadro 3.15 apresentam-se as características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio de coagulação-floculação com as dosagens óptimas dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B. Apresentam-se também as percentagens de remoção de cada um dos parâmetros, relativamente às concentrações determinadas no sobrenadante do ensaio definitivo de coagulação-floculação com o coagulante Benolex 50 e às concentrações determinadas na amostra compósita da água bruta residual.

Quadro 3.15. Características químico-biológicas do sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação sequencial com os coagulantes Benolox 50 (100 mg/l) e Benolox 3010B (300 mg/l) (campanha de Junho-09)

| Parâmetro | Média [a] | Desv. | N | Coef. Var. | Remoção | Remoção |
|---|-----------|------------|----|-----------------|---------|---------|
| | | Padrão [b] | | (%) [(b/a)*100] | (%) [1] | (%) [2] |
| pH | 6,74 | // | 1 | // | // | // |
| CQO (mg O ₂ /l) | 482 | 62 | 2 | 12,9 | 26,7 | 50,0 |
| CBO ₅ (mg O ₂ /l) | 300 | // | 1 | // | 0,0 | 42,3 |
| CBO ₅ /CQO | 0,62 | // | // | // | // | // |
| COT (mg C/l) | 163 | 2 | 3 | 1,0 | -2,0 | 37,8 |
| Óleos e Gorduras (g/l) | 0,3 | // | 1 | // | 62,0 | 83,1 |
| SST (g/l) | 0,01 | 0,003 | 2 | 20,2 | 0,0 | 96,1 |
| N-Kjeldahl (mg N/l) | 67 | 0 | 2 | 0,0 | 7,7 | 14,3 |
| P _T (mg P/l) | 11 | 0,4 | 2 | 3,8 | 30,2 | 49,3 |
| Cloretos (mg Cl ⁻ /l) | 170 | // | 1 | // | -6,3 | -6,3 |

N: Número de determinações; Coef. Var.: Coeficiente de variação; //: Sem significado; [1] Percentagem de remoção relativamente às concentrações que foram determinadas no sobrenadante resultante do ensaio definitivo de coagulação-floculação com Benolox 50; [2] Percentagem de remoção relativamente às concentrações que foram determinadas na amostra compósita da água residual bruta.

O ensaio de coagulação-floculação com 100 mg/l de Benolox 50 (25% m/v) e 300 mg/l de Benolox 3010B permitiu obter remoções elevadas de SST (96,1%), de CBO₅ (42,3%), de CQO (50%), de COT (37,8%) e de Óleos e Gorduras (83,1%).

As percentagens de remoção do CBO₅ e do CQO, fizeram com que ocorresse um aumento da razão CBO₅/CQO do sobrenadante, em relação à razão CBO₅/CQO da amostra compósita da água residual bruta, apresentando uma melhoria a nível da biodegradabilidade do efluente, o que poderá facilitar o tratamento secundário do sobrenadante.

Em relação aos parâmetros Óleos e Gorduras, N- Kjeldahl e P_T, o coagulante mineral Benolox 3010B apresentou eficiências de remoção maiores do que as do coagulante orgânico Benolox 50. Isto não ocorreu nos ensaios realizados anteriormente. Este facto

poderá dever-se à quantidade de matéria orgânica presente no efluente, ou seja, o coagulante Benolex 3010B apresenta maiores eficiências de remoção em efluentes com baixas concentrações de matéria orgânica.

3.5.Comparação das dosagens óptimas dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B definidas nas diferentes campanhas realizadas

No Quadro 3.16 apresentam-se as dosagens óptimas dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B definidas para cada uma das águas residuais colhidas em cada uma das campanhas de amostragem.

Quadro 3.16. Dosagens óptimas dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B definidas em cada campanha de amostragem

| Coagulantes | Janeiro-09 | Abril-09 | Junho-09 | Julho-09 |
|-----------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Benolex 50 (mg/l) | 100 | 100 | 125 | 100 |
| Benolex 3010B (mg/l) | 400 | 300 | 500 | 300 |

As campanhas realizadas em de Janeiro-09 e Junho-09 foram efectuadas de modo a obter-se uma amostra compósita resultante da mistura do efluente industrial de queijarias com o efluente da salsicharia e com o efluente doméstico. A colheita de Janeiro-09 definiu dosagens óptimas dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B menores que as definidas na campanha de colheita realizada em Junho-09, este facto, poderá dever-se ao facto da água residual analisada em Janeiro-09 ter apresentado uma carga orgânica inferior à da amostra analisada na colheita de Junho-09. A menor carga orgânica da amostra colhida em Janeiro-09 poderá ter sido devida à influência da água pluvial que afluía à ETAR durante o período de colheita.

As amostras colhidas em Abril-09 e Julho-09 foram caracterizadas por dosagens óptimas iguais dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B, apesar de serem constituídas por efluentes diferentes: Abril-09 - efluente industrial de produção de queijos; Julho-09 - efluente industrial da salsicharia misturado com o efluente doméstico.

Mediante os resultados que são apresentados no Quadro 3.16, definiu-se como dosagens óptimas para os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B as concentrações de 125 mg/l e 500 mg/l, respectivamente, que são correspondentes às maiores dosagens encontradas nos quatro ensaios de coagulação-floculação.

3.6. Dimensionamento de um sistema de coagulação-floculação para a ETAR de Tolosa utilizando os agentes coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B

3.6.1. Características da água residual afluyente

No Quadro 3.17 apresenta-se as características da água residual afluyente à ETAR de Tolosa consideradas no dimensionamento.

Quadro 3.17. Características da água residual afluyente à ETAR de Tolosa

| | |
|--------------------------------|-----|
| Q dim (m³/d) | 189 |
| pH | 4,7 |

No Quadro 3.18 são apresentadas as dosagens óptimas dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B consideradas para o dimensionamento do sistema coagulação-floculação.

Quadro 3.18. Dosagens óptimas dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B para o dimensionamento

| | |
|-----------------------------|-----|
| Benolex 50 (mg/l) | 125 |
| Benolex 3010B (mg/l) | 500 |

3.6.1.1. Câmara de mistura rápida - correcção do pH

Após a passagem da água residual afluyente à ETAR pelo desarenador/desengordurador, esta deverá ser encaminhada para um tanque com objectivo de corrigir o pH da água residual.

Considerou-se a utilização de uma câmara de mistura rápida para se corrigir o pH da água residual bruta. Na entrada da câmara de mistura rápida adiciona-se uma base forte, NaOH (0,6 N). Admitiu-se um tempo de retenção de cerca de 60 s e um gradiente de velocidade de 800 s⁻¹. A dispersão da base será promovida por um agitador.

Para o dimensionamento da câmara de mistura rápida considerou-se os critérios apresentados no Quadro 3.19.

Quadro 3.19. Critérios de dimensionamento da câmara de mistura rápida

| | |
|--|------------------------|
| Gradiente de velocidade, G (s⁻¹) | 800 |
| Tempo de retenção (s) | 60 |
| Viscosidade (Nsm⁻²) a 15°C | 1,136x10 ⁻³ |

Com os valores do Quadro 3.19 dimensionou-se a câmara de correcção do pH, tendo-se admitido que a câmara apresentará uma forma cúbica. Obtiveram-se as características apresentadas no Quadro 3.20.

Quadro 3.20. Características da câmara de correcção de pH

| | |
|--------------------------------------|------|
| Volume (m³) | 0,1 |
| Altura (m) | 0,5 |
| Largura (m) | 0,5 |
| Comprimento (m) | 0,5 |
| Área (m²) | 0,3 |
| Potência de Agitação (W) | 95,4 |
| Energia para a Agitação (kWh) | 2,3 |

A Potência de Agitação foi calculada através da expressão 4.1:

$$P = G^2 \mu V \quad (3.1)$$

em que,

G - Gradiente de velocidade (s⁻¹);

P - Potência útil (W);

μ - Viscosidade dinâmica da água (N.s/m²);

V - Volume do equipamento flocculador (m³)

Admitiu-se um período de funcionamento do agitador de mistura de cerca de 24 h. Através do produto do período de agitação (h) pela potência de agitação obteve-se a energia para a agitação com um valor de cerca de 2,3 kWh.

A base, NaOH, permite aumentar o pH da água residual, proporcionando uma maior eficiência dos coagulantes, uma vez que, devido à presença de efluentes de queijarias, mais propriamente soro de leite, a água residual deverá apresentar valores de pH compreendidos entre 4,0 e 5,0, os quais se encontram afastados do intervalo óptimo de funcionamento do coagulante Benolex 50 (pH entre 6,0 e 7,0).

Considerou-se uma concentração de hidróxido de sódio de 0,6 N antes do doseamento e uma dose necessária à correcção do valor do pH para o intervalo 6,0-7,0 de 5 ml/l

Para um caudal afluyente de água residual de 189 m³/d será necessário adicionar cerca de 22,7 kg/d de NaOH sólido, o que equivale a um caudal de 94,5x10⁻² m³/d.

No Quadro 3.21 encontram-se as características do reagente hidróxido de sódio.

Quadro 3.21. Características do Hidróxido de Sódio

| | |
|---|-----------------------|
| NaOH (kg/dia) | 22,7 |
| Volume diário a dosear (m³/dia) | 94,5x10 ⁻² |

De acordo com as características descritas no Quadro 3.21, procedeu-se ao dimensionamento da cuba de preparação/armazenamento do NaOH (Quadro 3.22).

Quadro 3.22. Características da cuba de preparação/armazenamento de NaOH

| | |
|--|-----|
| Volume da cuba (m³) | 1,4 |
| Período de armazenamento (dias) | 15 |
| Altura (m) | 1 |
| Largura (m) | 1,2 |
| Comprimento (m) | 1,2 |

3.6.1.2. Mistura Rápida - Coagulação

Após a passagem da água residual pelo tanque de correcção de pH, esta é enviada para uma câmara de mistura rápida onde ocorre o processo de coagulação.

À entrada da câmara de mistura rápida adiciona-se o coagulante Benolex 50 (125 mg/l), de modo a ser difundido de forma rápida e uniforme em toda a massa líquida, através de uma agitação vigorosa, durante um curto período de tempo. Considerou-se um tempo de retenção, nesta câmara de mistura rápida, de cerca de 60 s e um gradiente de velocidade de 800 s⁻¹. A mistura rápida, bem como a dispersão do coagulante, serão promovidas por um agitador.

Para o dimensionamento da câmara de mistura rápida foram considerados os mesmos critérios utilizados no dimensionamento da câmara de correcção de pH (Quadro 3.19).

Com os valores do Quadro 3.19 dimensionou-se a câmara de coagulação, admitindo que a câmara apresentará uma forma cúbica. Obtiveram-se as características apresentadas no Quadro 3.23.

Quadro 3.23. Características da câmara de mistura rápida

| | |
|--------------------------------------|------|
| Volume (m³) | 0,1 |
| Altura (m) | 0,5 |
| Largura (m) | 0,5 |
| Comprimento (m) | 0,5 |
| Área (m²) | 0,3 |
| Potência de Agitação (W) | 95,4 |
| Energia para a Agitação (kWh) | 2,3 |

Considerando um doseamento de Benolex 50 cerca de 500 µl/l, que corresponde a 125 mg/l. Tendo-se considerado o caudal de água residual afluyente à ETAR de Tolosa com um valor de 189 m³/d, obteve-se um consumo diário de Benolex 50 de 23,6 kg/d.

O Benolex 50 apresenta uma concentração em solução de 25% (m/v), sendo assim, obteve-se um volume diário a dosear cerca de 94,5 l/d.

No Quadro 3.24 estão apresentadas as características obtidas para o coagulante Benolex 50.

Quadro 3. 24. Características obtidas para o Benolex 50

| | |
|---|-------------------------|
| Concentração do Benolex 50 fornecido à ETAR (kg/m³) | 250 |
| Benolex 50 (kg/dia) | 23,6 |
| Volume diário a dosear (m³/dia) | 94,5 x 10 ⁻³ |

De acordo com as características admitidas e o caudal a dosear diariamente, admitiu-se as características da cuba de preparação/armazenamento do coagulante Benolex 50 que são sintetizadas no Quadro 3.25.

Quadro 3.25. Características da cuba de preparação/armazenamento de Benolex 50

| | |
|--|-----|
| Volume da cuba (m³) | 1,4 |
| Período de armazenamento (dias) | 15 |
| Altura (m) | 1 |
| Largura (m) | 1,2 |
| Comprimento (m) | 1,2 |

3.6.1.3. Mistura Lenta - Flocculação

O caudal que sai da câmara de coagulação segue para a câmara de flocculação. Esta câmara divide-se em dois compartimentos de igual volume.

No descarregador de entrada da primeira câmara de flocculação é feita a adição de Benolex 3010B (500 mg/l), de modo a facilitar a formação do floco.

O Quadro 3.26 mostra os critérios de dimensionamento utilizados para a câmara de mistura lenta.

Quadro 3.26. Critérios de dimensionamento da câmara de mistura lenta

| | | |
|--|------------------------|----|
| Tempo de retenção (min) | 20 | |
| Viscosidade (Nsm⁻²) a 15°C | 1,136x10 ⁻³ | |
| Gradiente (s⁻¹) | Câmara 1 | 70 |
| | Câmara 2 | 30 |

Com base nos critérios de dimensionamento da câmara de flocculação apresentados no Quadro 3.26, dimensionou-se a câmara de flocculação e obtiveram-se as características indicadas no Quadro 3.27.

Quadro 3. 27. Dimensões construtivas da câmara de mistura lenta

| | | |
|-----------------------------------|------------|------|
| Volume (m³) | Individual | 1,3 |
| | Total | 2,6 |
| Área (m²) | Individual | 0,9 |
| | Total | 1,8 |
| Altura (m) | | 1,5 |
| Largura (m) | Individual | 0,9 |
| Comprimento (m) | Individual | 0,9 |
| Potência de Agitação (W) | Câmara 1 | 7,4 |
| | Câmara 2 | 1,4 |
| Energia de Agitação (kW.h) | Câmara 1 | 0,18 |
| | Câmara 2 | 0,03 |

Considerando-se como dosagem óptima do coagulante Benolex 3010B a concentração de 500 mg/l e um caudal de dimensionamento de cerca de 189 m³/d obteve-se um consumo diário de Benolex 3010B cerca de 95 kg/d.

O silo tem como função armazenar o Benolex 3010B (pó), que será enviada para a câmara de mistura lenta através de um parafuso de Arquimedes.

Para o dimensionamento do silo de armazenamento do coagulante, considerou-se um período de armazenamento de 30 dias, pelo que os valores estimados estão representados no Quadro 3.28.

Quadro 3. 28. Parâmetros de dimensionamento do silo

| | |
|--|------|
| Consumo diário de Benolex 3010B (kg/dia) | 95 |
| Volume para um mês (m³) | 6,3 |
| Área (m²) | 3,15 |
| Raio (m) | 1 |
| Altura admitida (m) | 2 |
| Peso específico do Benolex 3010B (kg/m³) | 450 |

Após a floculação, a água residual é encaminhada para o decantador primário já existente na ETAR de Tolosa, no qual se efectuará a remoção das lamas formadas no sistema de coagulação-floculação.

Na Figura 3.31 apresenta-se o diagrama do sistema de coagulação-floculação para a ETAR de Tolosa, utilizando a base forte NaOH (0,6 N) e os agentes coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B.

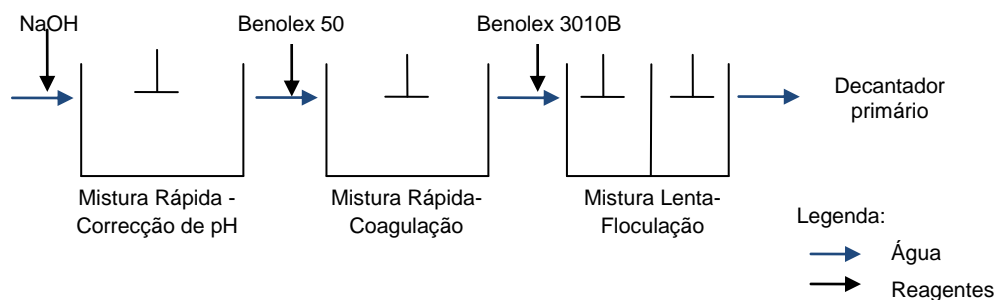


Figura 3.31. Diagrama do sistema de coagulação-floculação proposto para a ETAR de Tolosa

3.6.2. Análise Económica

A análise económica da ETAR tem por objectivo apurar os custos associados à construção dos órgãos de coagulação-floculação.

Os custos de investimento a capital fixo correspondem aos custos referentes à construção civil, nomeadamente movimentação de terras, trabalhos preliminares e implantação de infra-estruturas de apoio e dos órgãos, e também a custos com equipamento. Estes custos são apenas associados ao ano zero, não tendo sido considerados eventuais juros relativos a aquisição de financiamento bancário.

Os custos estimados de construção da unidade de coagulação-floculação e equipamentos são representados no Quadro 3.29.

Quadro 3. 29. Custos estimados de construção civil e equipamentos

| | | Custos (€) |
|--------------------------|-------------------|--------------|
| Construção Civil | | 2024 |
| | Cubas | 1000 |
| Equipamentos | Silo | 16000 |
| | Agitadores | 13500 |
| Custos totais (€) | | 32524 |

Os custos de exploração correspondem aos custos anuais de funcionamento da estação, incluindo custos de energia e reagentes.

Em termos energéticos, os custos apresentados referem-se aos consumos totais dos equipamentos electromecânicos (agitadores).

Para os custos com reagentes, considerou-se o consumo de NaOH, Benolex 50 e Benolex 3010B.

Considerou-se o preço de fornecimento do Benolex 50 de 1,68 €/kg, do Benolex 3010B de 2,16 €/kg. O NaOH comercial, apresenta uma concentração em solução de 25%, sendo o seu preço de 110 €/m³. Admitiu-se um custo de compra de energia eléctrica de 0,07 €/Kwh.

Os custos de exploração anual da unidade de coagulação-floculação são apresentados no Quadro 3.30.

Quadro 3. 30. Custos de exploração anuais

| | Custos (€) |
|-----------------------------|-------------------|
| Energia | 122 |
| NaOH | 3642 |
| Reagentes Benolex 50 | 14487 |
| Benolex 3010B | 74504 |
| Custos totais (€) | 92755 |

4. Conclusões

De acordo com os dados experimentais, verificou-se que os coagulantes Benolox 50 e Benolox 3010B apresentaram uma elevada capacidade de redução do teor de Óleos e Gorduras, SST, CBO_5 , CQO e COT no efluente da ETAR de Tolosa, o que poderá facilitar a remodelação da ETAR de Tolosa, reduzindo o nível de intervenção nos órgãos existentes e, conseqüentemente, reduzindo os custos associados a essa remodelação.

Ao analisar-se os dados dos ensaios preliminares com o coagulante Benolox 3010B verificou-se que este coagulante não contribuiu tão significativamente no aumento da transmitância e na percentagem de remoção de COT como o Benolox 50, mas teve um efeito positivo no aumento do tamanho e da densidade dos flocos formados. Este facto facilita a separação sólido-líquido na água residual resultante do processo de coagulação-floculação com o Benolox 50, pelo que um processo de coagulação-floculação sequencial com Benolox 50 seguido de Benolox 3010B poderá ser mais eficiente do que um processo de coagulação-floculação que utilize apenas o coagulante Benolox 50.

As amostras compósitas da água residual bruta analisadas ao longo das 4 campanhas apresentaram diferentes concentrações de Óleos e Gorduras, de CQO, de CBO_5 e de SST. O efluente das queijarias apresentou maiores caudais e maiores cargas orgânicas do que o efluente doméstico misturado com o efluente da indústria de enchidos.

O ensaio preliminar de coagulação-floculação da amostra compósita colhida no mês de Janeiro, com o coagulante Benolox 50, permitiu concluir que este coagulante apresentou melhores resultados de remoção do material em suspensão para valores de pH iniciais em torno do valor 6,0. Esta conclusão foi confirmada pelo facto do coagulante Benolox 50 ter o ponto isoeléctrico no intervalo de valores de pH compreendido entre 6,0 e 7,0. Nas campanhas seguintes (Abril-09, Junho-09 e Julho-09), as amostras foram submetidas à correcção de pH para valores próximos de 6,0.

Os ensaios preliminares de coagulação-floculação da amostra compósita da água residual bruta afluente à ETAR colhida em Janeiro-09, com o Benolox 50 e com o Benolox 3010B permitiu também concluir que, para a amostra da água residual estudada, a dosagem óptima do coagulante Benolox 50 foi de 103 mg/l (400 μl da solução de Benolox 50, a 25% m/v, por litro de água residual) e a dosagem óptima do Benolox 3010B foi de 400 mg/l.

O ensaio de coagulação-floculação sequencial da amostra compósita da água residual bruta colhida em Janeiro-09, com os coagulantes Benolox 50 (100 mg/l) e Benolox 3010B (400 mg/l) conduziu a percentagens de remoção muito significativas de SST ($\approx 84\%$), de Óleos e Gorduras ($\approx 68\%$) e de CQO ($\approx 56\%$).

Relativamente aos ensaios preliminares de coagulação-floculação da amostra compósita da água residual bruta colhida em Abril-09, com o Benolex 50 e com o Benolex 3010B, concluiu-se que a dosagem óptima do coagulante Benolex 50 foi de 101 mg/l (400 µl/l) e a dosagem óptima do Benolex 3010B foi de 300 mg/l. O ensaio de coagulação-floculação sequencial desta amostra com os coagulantes Benolex 50 (100 mg/l) e Benolex 3010B (300 mg/l) conduziu a percentagens de remoção muito significativas de SST ($\approx 92\%$), de Óleos e Gorduras ($\approx 81\%$) e de CQO ($\approx 61\%$).

Quanto aos ensaios preliminares de coagulação-floculação da amostra compósita da água residual bruta colhida em Junho-09, concluiu-se que, para a amostra da água residual estudada, a dosagem óptima do coagulante Benolex 50 foi de 128 mg/l (500 µl/l) e a dosagem óptima do Benolex 3010B foi de 500 mg/l.

No ensaio de coagulação-floculação sequencial da amostra compósita da água residual bruta colhida em Junho-09, com os coagulantes Benolex 50 (125 mg/l=500 µl/l) e Benolex 3010B (500 mg/l), obtiveram-se percentagens de remoção muito significativas de SST ($\approx 95\%$), de Óleos e Gorduras ($\approx 23\%$) e de CQO ($\approx 48\%$) mas inferiores (excepto de SST) às remoções obtidas com as amostras colhidas anteriormente.

Nos ensaios preliminares de coagulação-floculação da amostra compósita da água residual bruta colhida em Julho-09, com a ausência de efluente proveniente de queijarias, foi possível concluir que a dosagem óptima do coagulante Benolex 50 foi de 103 mg/l (400 µl/l) e a dosagem óptima do Benolex 3010B foi de 300 mg/l. No ensaio de coagulação-floculação sequencial desta amostra compósita com os coagulantes Benolex 50 (100 mg/l), e Benolex 3010B (300 mg/l), foi possível atingir reduções de concentrações muito significativas de SST ($\approx 96\%$), de Óleos e Gorduras ($\approx 83\%$) e de CQO ($\approx 50\%$).

Em relação aos parâmetros N-Kjeldahl e P_T , verificou-se que, nos ensaios de coagulação-floculação com o coagulante orgânico Benolex 50 e com o coagulante mineral Benolex 3010B nas diferentes amostras compósitas de água residual bruta, atingiram-se percentagens de remoção entre 14-27% e 15-44%, respectivamente, que poderão ser importantes para que se cumpram os níveis máximos de emissão de N e P no efluente da ETAR.

Após a adição dos coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B, as razões CBO_5/CQO dos sobrenadantes melhoraram ou mantiveram-se iguais às das águas residuais que lhes deram origem. Pode assim afirmar-se que, após o tratamento sequencial das amostras compósitas das águas residuais, com Benolex 50 e Benolex 3010B, a água residual apresentou sempre características de um efluente facilmente biodegradável.

No geral, o coagulante mineral Benolex 3010B apresentou eficiências de remoção menores do que as do coagulante orgânico Benolex 50. No entanto, o coagulante Benolex 3010B

apresenta um aspecto positivo: permitiu um melhor e mais rápido desenvolvimento do floco químico, proporcionando o desenvolvimento rápido de flocos com maior dimensão e maior densidade. Conclui-se assim que o coagulante orgânico Benolex 50 parece desempenhar uma função de coagulante, enquanto que o coagulante mineral Benolex 3010B parece ter tido uma função de floculante.

As dosagens óptimas médias consideradas foram de cerca de 125 mg/l (500 µl/l) de coagulante Benolex 50 e cerca de 500 mg/l de coagulante Benolex 3010B. Estes valores foram obtidos nos ensaios de coagulação-floculação sequenciais realizados com a amostra compósita colhida no mês de Junho-09. Este efluente foi considerado como sendo o que melhor caracteriza a água residual mista que aflui à ETAR de Tolosa e que resulta da mistura de efluentes domésticos, efluentes de queijarias e efluentes da indústria de enchidos.

Relativamente aos custos de implementação do tratamento de coagulação-floculação com os coagulantes Benolex 50 (125 mg/l) e Benolex 3010B (500 mg/l) e o uso de hidróxido de sódio para a correcção dos valores de pH, poderão ser custos elevados.

Os custos de construção civil e equipamentos são de cerca de 32524 € e os custos de exploração anuais de cerca de 92755€.

5. Propostas de Trabalho Futuro

Como trabalho futuro seria interessante realizar-se uma caracterização química e/ ou biológica das lamas resultantes dos ensaios de coagulação-floculação com os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B para que possam ser aplicadas na agricultura ou depositadas em aterro sanitário.

Por outro lado, seria também relevante estudar a biodegradabilidade dos sobrenadantes que resultam dos processos de coagulação-floculação com os coagulantes Benolex 50 e Benolex 3010B, uma vez que com a adição dos coagulantes há uma melhoria do nível de biodegradabilidade do efluente.

6. Referências bibliográficas

- Almeida, G. (2007) *Material de ensino da disciplina Técnicas de Abastecimento e Tratamento de Águas-Coagulação/Floculação*. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, Portugal, 63 pp.
- Alturkmani, A. (2007) *Dairy Industry Effluents Treatment-Anaerobic treatment of whey in stirred batch reactor*. University of Civil Engineering Bucharest, Romania, 8 pp.
- Amaral, L. (2008) *Material de ensino da disciplina Técnicas de Drenagem e Tratamento de Águas Residuais*. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, Portugal.
- Arvin, E., Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J. C. (2001) *Wastewater Treatment: Biologic and chemical processes*. 3rd ed., Springer- Verlag, 430 pp.
- Babbitt, H. E., Doland, J. J., Cleasby, J. L. (1962) *Abastecimento de água*. Edgard Blücher Ltda./Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, pp. 405-432.
- Bratby, J. (2006) *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, 2nd ed., London, UK, 442 pp.
- Câmara Municipal de Nisa (2005) *Nisa > Freguesias*. Consultado em: Fevereiro de 2009, em: http://www.cm-nisa.pt/nisa_%20freguesias_tolosa.htm
- Concelho Local de Acção Social de Nisa (2004) *Diagnóstico Social do concelho de Nisa-programa de rede social*. CLASN, Nisa, 58 pp.
- Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto de 1998, que estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.
- Direcção-Geral de Desenvolvimento Rural (2001) *Produtos tradicionais portugueses*. Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas, Secretaria de Estado do Desenvolvimento Rural, Lisboa, Portugal, Vol. 3, pp. 276-279.
- Doble, M., Kumar, A. (2005) *Biotreatment of industrial effluents – meat processing industry*. 1st ed. Burlington: ELSEVIER, 185 pp.
- Elias, M., Fraqueza, M.J., Barreto, A. (2005) *Typology of the traditional sausage production from Alentejo*. Universidade de Évora, Área Departamental de Ciências Agrárias, Évora; Faculdade de Medicina Veterinária, Universidade Técnica de Lisboa. 10pp.
- Encina, P. A. G., Gutierrez, J. L. R., Polanco, F. (1991) Anaerobic treatment of cheese-production wastewater using a UASB reactor. *BioresourceTechnology*, **37**, pp. 271-276.
- Frazão, N. (2001). *Estudo de mercado do soro lácteo em Portugal*. Tecinveste - ANIL, Porto.
- Figueiredo, J.M., Fernandes, V., Limpo, V., Gonçalves, L., Pedrosa, P., Diniz, C. (2001) *Guia Técnico Sectorial - Indústria de Lacticínios*. Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, Instituto de Materiais e Tecnologias de Produção, Lisboa, Portugal, 73 pp.

- Frigon, J.C., Breton, J., Bruneau, T., Moletta, R., Guiot, S. R. (2009) The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale, *Bioresource Technology*, **100**, pp. 4156-4163.
- Godinho, R. (2002) *Material de ensino da disciplina Saneamento Ambiental I*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, Portugal.
- Handajani, M. (2004) *Degradation of whey in an Anaerobic Fixed Bed (AnFB) reactor*. Ph. D. Thesis, University of Karlsruhe. Karlsruhe, Germany, 152 pp.
- Hidroprojecto, Engenharia e Gestão, S.A. (2008) *Estudo Prévio da Remodelação da ETAR de Tolosa*. Nota Técnica, Hidroprojecto, Lisboa, 5-7 pp.
- Hosseini, M., Shojaosadati, S. A., Towfighi, J., (2003) Application of a bubble-column reactor for the production of a single-cell protein from cheese whey. *Industrial Chemical Research*, **42**, pp. 764-766.
- Junta de Freguesia de Tolosa (2009) *Galeria de fotos*. Consultado em: Fevereiro de 2009, em: http://www.freguesias.pt/portal/galeria_fotos.php?cod=121210
- Lapa, N., Morais, J., Santos, S., Silva, A., Santos, S. (2005) *Ensaio de biodegradabilidade aplicados a águas residuais com forte influência da indústria de queijos*. UbiA- FCT/UNL, Monte da Caparica, Portugal, 20 pp.
- MADRP - Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas (2003) *Segurança Alimentar dos Queijos Tradicionais*. Editores – AESBUC, 30 pp.
- Mahaut, M., Jeantet, R., Brulé, G. (2000) *Initiation à la technologie fromagère*. Editions Technique et Documentation Lavoisier, Paris, France, 208 pp.
- Mano, A. P., (2005) *Coagulação-Floculação-Decantação*. Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente-Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, Portugal, 4 pp.
- MetCalf & Eddy, (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th. ed., Mc Graw-Hill, New York, 1819 pp.
- Middlebrooks, E. J., (1979) *Industrial Pollution Control*. Vol. I, Agro Industries, Wiley Interscience Publication, 459 pp.
- NETIRA Ambiente (2007) *Benolex 50*. Santo Tirso, Portugal, 2 pp.
- NETIRA Ambiente (2009a) *Ficha de dados de Segurança-Benolex Líquido*. Santo Tirso, Portugal, 4 pp.
- NETIRA Ambiente (2009b) *Ficha de dados de Segurança-Benolex Pó*. Santo Tirso, Portugal, 5 pp.
- NETIRA Ambiente (sem data a) *Benolex 3010B*. Santo Tirso, Portugal, 1 pp.
- NETIRA Ambiente (sem data b) *Argilas Activadas-Benolex 3010B*. Santo Tirso, Portugal, 1 pp.
- NETIRA2Ambiente (sem data) *Ficha de Segurança-Benolex 3010B*. Trofa, Portugal, 4 pp.

- Netto, J.M., Martiniano, J., Parlato, A. C., Rossin, A.C. (1977) *Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água*. Volume II, Tratamento de Água, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, Brasil, pp. 551-951.
- PCA Consultants Ltd, Richmond, B.C. (1997) *Technical pollution prevention guide for the dairy processing operations in the lower fraser basin*. Environment Canada, DOE FRAP 1996-11, 227 pp.
- Ramasamy, E. V., Abbase, S. A. (2000) Energy recovery from dairy waste-waters: impactes of biogilm support system on anaerobic CST reatoces. *Applied Energy*, 65, pp. 91-98.
- Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., Zaiat, M., (2003) Operating feasibility of anaerobic whey treatment in a stirred sequencing batch reactor containing immobilized biomass. *Water Science and Technology*, 48 (6), pp. 179-186.
- Reis, M.J. (2008) *Rejeição de águas Residuais de unidades Agro-Alimentares*. Acção de formação - Utilização dos recursos hídricos e fiscalização. Consultado em: Fevereiro de 2009, em: <http://www.ccdrc.pt/ambiente/RH/formacao>
- Sabores SPG (2003) *Queijo Mestiço de Tolosa - Denominação de Origem Protegida*. Consultado em: Fevereiro de 2009, em: <http://sabores.sapo.pt/gourmet/detalhe/queijo-mestico-de-tolosa-denominaca/>
- Spellman, F.R. (2003) *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant of Operations*. Lewis Publishers, USA, 702 pp.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D. (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed., Boston: McGraw-Hill, 1819 pp.
- Bylund, G. (1995) *Tetra-Pak Dairy Processing Handbook*. Tetra-Pak Processing Systems, Lund, Sweden
- Trindade, T., Manuel, R. (2006) *Protocolo experimental-Ensaio de Tratabilidade em Águas Residuais (Tratamentos Físico-Químicos: Coagulação/Floculação)*. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Departamento de Engenharia Química, 22 pp.
- Vidal, G., Carvalho, A., Méndez, R., Lema, J.M. (2000) Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. *Bioresource Technology*, 74, pp. 231-239.
- Vieira, J. M., Duarte, A. S. (sem data) *Tecnologia do tratamento de água para abastecimento público*. Engenharia Sanitária, Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, 125 pp.
- Yang, K., Yu, Y., Hwang, S. (2003) Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation. *Water Researc*, 37 (10), pp. 2467-2477.
- Wikimedia (2009) Potencial zeta. Consultado em: Fevereiro de 2009, em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Potencial_zeta.jpg