



André Guilherme Varela Figueiredo

Licenciado em Ciências de Engenharia do Ambiente

**Afluências indevidas de água salgada em ETAR.
Medidas de quantificação e de minimização.
Caso de Estudo ETAR do Barreiro/Moita**

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

Orientador: Prof(a). Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral,
Professora Auxiliar, FCT-UNL

Co-orientador: Engenheiro José Filipe Pacheco
SIMARSUL, S.A.

Júri

Presidente: Prof. Doutor Fernando José Pires Santana

Arguente: Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano

Vogal(ais): Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral
Prof. Doutor Pedro Manuel da Hora Santos Coelho



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Julho 2018



André Guilherme Varela Figueiredo

Licenciado em Ciências de Engenharia do Ambiente

**Afluências indevidas de água salgada em ETAR.
Medidas de quantificação e de minimização.
Caso de Estudo ETAR do Barreiro/Moita**

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

Orientador: Prof(a). Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral,
Professora Auxiliar, FCT-UNL

Co-orientador: Engenheiro José Filipe Pacheco
SIMARSUL, S.A.

Júri

Presidente: Prof. Doutor Fernando José Pires Santana

Arguente: Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano

Vogal(ais): Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral
Prof. Doutor Pedro Manuel da Hora Santos Coelho



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Julho 2018

Afluências indevidas de água salgada em ETAR. Medidas de quantificação e de minimização.

Caso de Estudo ETAR do Barreiro/Moita

© Copyright em nome de André Guilherme Varela Figueiredo, da FCT e da UNL, 2018.

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

*“Se eu vir aquela árvore como toda a gente a vê,
não tenho nada a dizer sobre aquela árvore.
Não vi aquela árvore.”*

Fernando Pessoa (Álvaro de Campos)

AGRADECIMENTOS

À Professora Leonor Amaral por tudo. Por toda a ajuda, apoio incansável e disponibilidade. Pela amizade. Pela dinâmica inigualável. Pelas conversas quase infindáveis sobre tudo. Pela orientação e revisão deste trabalho.

Ao corpo docente e não docente do curso de MIEA na FCT-UNL pela formação adquirida, em especial aos Professores Pedro Coelho, António Pedro Mano, João Fonseca e José Sardinha pela excecional transmissão de conhecimentos, tanto dentro como fora das aulas.

Ao Engenheiro José Pacheco da SIMARSUL por todo o apoio, dedicação, empenho e conselhos. Por todo o conhecimento prático de exploração de ETAR transmitido. Por todas as conversas desafiantes e enriquecedoras sobre este e outros temas.

À equipa do laboratório central da SIMARSUL na ETAR da Quinta do Conde por todo o apoio, ajuda e disponibilidade na realização dos ensaios laboratoriais necessários à realização deste trabalho. A toda a equipa de operadores da ETAR do Barreiro/Moita pela partilha de conhecimentos e companheirismo. À SIMARSUL por proporcionar estas oportunidades de integração de alunos finalistas em ambiente profissional.

Aos meus pais e irmão por toda a ajuda, apoio e carinho. Pela oportunidade que me deram de prosseguir os estudos, o que culminou neste trabalho. Pela sorte que tenho de os ter. A toda a minha família.

À Mariana pelo afeto, apoio, paciência, companheirismo, dedicação e compreensão.

À família académica, à madrinha Teresa e aos afilhados Duarte e Luzia.

Aos colegas e amigos cuja paciência que lhes tirei ao longo destes anos. Ao Gouveia, ao Carrilho, ao Gonçalo, ao Zé, ao Nunes e a muitos outros, até ao Galego pelas senhas que não me deu.

Agradecer a todos a enorme compreensão de algumas ausências ao longo destes anos causadas por trabalhos, testes, exames e, na parte final, pela tese.

Muito Obrigado!

Na rede de drenagem da ETAR do Barreiro/Moita existe a ocorrência de intrusão de água salgada do estuário do Rio Tejo para alturas de maré superiores a 3,10 m, referentes ao porto de Lisboa, com uma intensificação muito significativa a partir dos 4,00 m. Para o período em estudo, de 01 de janeiro de 2017 a 31 de julho de 2017, cerca de 86 % dos dias apresentam uma preia-mar máxima diária superior ou igual a 3,10 m e 8 % para preia-mar superior ou igual a 4,00 m. A afluência de água salgada causa danos significativos nas infraestruturas e equipamentos, tanto da rede de drenagem como na ETAR. Estes danos geram custos de exploração consideráveis às entidades gestoras. Para além dos custos mencionados, gera também aumento dos custos energéticos nos grupos elevatórios devido ao aumento de caudal. Neste estudo verifica-se que, em períodos noturnos de marés altas, existem valores superiores a 50 % de água salgada no caudal afluente de água residual à ETAR. Criaram-se modelos de previsão de volumes de admissão de água salgada e respetiva massa de sulfatos para auxílio à operação e manutenção da ETAR.

A afluência de água salgada altera algumas das características da água residual urbana afluente à ETAR, como por exemplo, o teor em sulfatos (SO_4^{2-}) e a densidade, o que, provoca impactes nos diversos processos da ETAR, como por exemplo, fenómenos de estratificação no tratamento primário. O aumento de salinidade no tratamento biológico também diminui a transferência de oxigénio (O_2), gerando maior funcionamento do sistema de arejamento. A água salgada afluente incrementa o teor de sulfatos (SO_4^{2-}) afluentes aos processos. A redução dos sulfatos (SO_4^{2-}) pelas bactérias redutoras de sulfatos em ambientes anaeróbios, como se regista na rede de drenagem ou no processo de digestão anaeróbia, gera aumentos significativos do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S). Durante ciclos de marés altas, o teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás é excessivo e provoca a paragem do sistema de cogeração. A paragem da cogeração gera perdas energéticas de calor para aquecer as lamas da digestão anaeróbia e de energia eléctrica com os respetivos prejuízos, tanto mais, que pequenas diminuições na temperatura nos digestores anaeróbios têm um impacte negativo na produção de biogás.

De modo a atenuar o elevado teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás produzido na digestão anaeróbia, é doseado cloreto férrico (FeCl_3) na obra de entrada. A integração desta estratégia, já usada, com o aumento da dosagem de cloreto férrico (FeCl_3), com o objectivo de reduzir para metade a matéria orgânica remanescente e respetiva linha de tratamento biológico, mostra ser pouco viável, pois para condições médias será necessária uma concentração de aproximadamente 90 mg $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Para esta concentração de reagente não existe benefício, sendo os custos com o reagente e transporte deposição de lamas produzidas ligeiramente superior face à diminuição do custo energético no arejamento da segunda linha do tratamento biológico. Não sendo viável o uso de uma dosagem desta grandeza, dosagens menores poderão ser aplicadas. As principais vantagens desta solução seriam a

redução de custos energéticos no tratamento biológico através da diminuição da carga orgânica afluyente e o aumento da massa de ferro (Fe) disponível na digestão anaeróbia para atenuar a presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. O bom funcionamento da digestão anaeróbia e respetiva cogeração representa um papel importante nos custos energéticos finais de exploração. Como desvantagens existirá um aumento de lamas primárias e diminuição do volume de tratamento biológico. O aumento de lamas primárias leva a que exista mais afluência de sulfatos (SO_4^{2-}) à digestão anaeróbia, devido à acumulação de água salgada mais densa no fundo dos decantadores primários. A diminuição do volume do tratamento biológico diminui a inércia deste face às variações de salinidade, desta forma as lamas biológicas, apesar de reduzidas a metade, irão conter mais massa de sulfatos (SO_4^{2-}) devido à diminuição do efeito de diluição. A diminuição do volume do tratamento biológico poderá gerar maior impacte na comunidade biológica pelo aumento da salinidade no meio e conseqüente plasmólise celular. Estes impactes serão mais expressivos nos períodos de alturas de maré mais elevados.

É também criado um modelo de previsão do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) com base na condutividade elétrica das lamas primárias e biológicas. A correlação entre os valores estimados e medidos é de 0,9225. Outro modelo igualmente elaborado permite estimar a concentração de enxofre nas lamas do digestor com base no teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás, auxiliando a estratégia de doseamento de cloreto férrico ($FeCl_3$) nas lamas mistas afluentes ao digestor anaeróbio. Como forma de atenuação do efeito corrosivo do cloreto férrico ($FeCl_3$) nos equipamentos e infraestruturas das lamas mistas afluentes à digestão anaeróbia, sugere-se a dosagem, numa cuba de mistura, do reagente com uma base (OH^-) para formação do precipitado hidróxido de ferro ($Fe(OH)_3$).

PALAVRAS – CHAVE

Intrusão de água salgada; Salinidade; ETAR; Modelos de previsão; Cloreto férrico ($FeCl_3$); Digestão Anaeróbia; Sulfureto de hidrogénio (H_2S);

ABSTRACT

In the Barreiro/Moita WWTP's sewer network has been determined the existence of salt water intrusion from the Tagus River Estuary salt water to tidal heights higher than 3,10 m, with a significant intensification to tidal heights higher than 4,00 m. In the analysed period, from 01 January 2018 to 31 July 2018, 86 % of the days registered a maximum high tide height higher than 3,10 m, and 8 % of the days registered a maximum high tide height higher than 4,00 m. The tidal heights are referred to the Lisbon harbor. The affluence of salt water significantly damages the equipment and infrastructures in booth, sewer network and WWTP. These damages increase operation and maintenance costs to wastewater utilities. Beyond those costs, there are costs associated to the electric energy used to pump that extra volume. In this study has been verified, in nocturne periods with high tide heights, the existence of more than 50 % of salt water volume in the urban wastewater influent to the WWTP. Forecast models have been created to predict the salt water volume and respective sulfate (SO_4^{2-}) mass affluent to the WWTP to assist the processes operation.

The presence of salt water changes the typical characteristics of the urban wastewater influent, for instance, sulfates content (SO_4^{2-}) and water density, affecting several WWTP processes, such as, stratification in the primary treatment. In the biological treatment the increase of salinity decreases the oxygen (O_2) transfer rate, intensifying aeration system operation. The salt water add sulfate (SO_4^{2-}) content to the WWTP processes. The sulfate (SO_4^{2-}) reduction through sulfate reducing bacteria will increase the content of hydrogen sulfide (H_2S) in anaerobic environments, such as, sewer network or anaerobic digester. During high tidal cycles the presence of hydrogen sulfide (H_2S) is excessive causing interruptions on the cogeneration system. The interruptions of the cogeneration system generate energetic losses to heat digester sludge and decreases electric energy and its profits. Has been verified that a slight decrease in digester sludge temperature affects biogas production.

In the Barreiro/Moita WWTP headworks is dosed ferric chloride (FeCl_3) to decrease the content of hydrogen sulfide (H_2S) in the biogas from the anaerobic digestion. In this study is assessed the possibility of increasing the dose of reagent to cut to half the organic matter inflowing to the biological treatment and turn off one of the two lines of biological treatment in operation. The results of this integrated strategy shown that it is not much feasible because for this objective it will be needed a concentration of $90 \text{ mg FeCl}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. For this ferric chloride (FeCl_3) concentration there is no benefit caused by the increase of the reagent cost and the produced sludge transport and deposition on the destination site facing the decrease of energetic aeration cost on the second biologic treatment line. Not being practible the use of this high value of the ferric chloride (FeCl_3) concentration, lower dosages can be applied to sustain the actual strategy. The key advantages of this solution are the reduction of the organic matter to the biologic treatment and it's energetic costs associated and the increase of iron (Fe) availability in the anaerobic digestion to reducing the hydrogen sulfide (H_2S) content in the biogas. The

viability of this strategy is influenced by the good performance of the anaerobic digestion because the performance affects the final energetic costs of the WWTP. As disadvantages, there will be more primary sludge volume and less biological treatment volume available. The greater volume of primary sludge increases the affluence of sulfates (SO_4^{2-}) to the anaerobic digestion due to accumulation of more dense salt water in the bottom of the primary sedimentation basins. Less volume in the biological treatment leads to less inertial strength to resist to salinity variations, which means that one portion of volume will contain more sulfates (SO_4^{2-}), losing some of the capacity of dilution. The reduction of the biological treatment volume will affect the biological community through cellular plasmolysis due to salinity increase. These effects will be more intense during periods with high tidal heights.

A forecast model has been created to predict the content of hydrogen sulfide (H_2S) based on the primary and biological sludges conductivity. The correlation obtained between the values measured and predicted for the hydrogen sulfide (H_2S) is 0,9225. Another forecast model created permits the determination of the sulfur (S) concentration in the digester sludge through the content of the hydrogen sulfide (H_2S) measured in the biogas. This helps another strategy of ferric chloride (FeCl_3) dosing in the feeding sludge to the digester. The dosage of ferric chloride (FeCl_3) may cause corrosion in the equipment and infrastructures that contact with the digester feed sludge. To reduce the corrosion effect of the ferric chloride (FeCl_3), the reagent can be mixed in a tank with a base (OH^-) to form ferric hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) precipitate.

KEY – WORDS

Salt water intrusion; Salinity, WWTP; Forecast models; Ferric chloride (FeCl_3); Anaerobic digestion; Hydrogen sulfide (H_2S)

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJECTIVOS	2
1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA RESIDUAL.....	5
2.2. CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA SALGADA.....	10
2.3. AUMENTO DO NÍVEL MÉDIO DAS ÁGUAS DO MAR	14
2.4. REDES DE DRENAGEM.....	15
2.5. ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS – ETAR	16
2.6. IMPACTES DA AFLUÊNCIA DE ÁGUA SALGADA EM REDES DE DRENAGEM E PROCESSOS UNITÁRIOS DE ETAR	24
2.7. DIGESTÃO ANAERÓBIA E COGERAÇÃO	31
2.8. BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATOS	35
2.9. DE ÁCIDO SULFÍDRICO (H ₂ S (aq)) A SULFURETO DE HIDROGÉNIO (H ₂ S (g)).....	38
2.10. LEI DOS GASES IDEIAS E LEI DE HENRY.....	40
2.11. ESTRATÉGIAS DE CONTROLO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO (H ₂ S (g)) NO BIOGÁS.....	43
2.12. DOSEAMENTO DE CLORETO FÉRRICO (FeCl ₃)	46
3. CARACTERIZAÇÃO SUMÁRIA DA REDE DE DRENAGEM ASSOCIADA À ETAR DO BARREIRO/MOITA	59
3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ENTIDADES RESPONSÁVEIS	59
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS INFRAESTRUTURAS.....	59
4. CARACTERIZAÇÃO SUMÁRIA DA ETAR DO BARREIRO/MOITA	63
4.1. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ETAR	63

4.2.	CARACTERIZAÇÃO DA LINHA LÍQUIDA – LINHA PRINCIPAL	63
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DA LINHA LÍQUIDA – LINHA PARALELA.....	64
4.4.	CARACTERIZAÇÃO DA LINHA SÓLIDA	64
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DA LINHA GASOSA	65
4.6.	DIAGRAMA LINEAR SIMPLIFICADO DA ETAR DO BARREIRO/MOITA	65
5.	CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS PROBLEMAS	69
5.1.	PROBLEMAS NAS INFRAESTRUTURAS DA REDE DE DRENAGEM.....	69
5.2.	PROBLEMAS NAS INFRAESTRUTURAS E PROCESSOS DA ETAR DO BARREIRO/MOITA	71
5.3.	SOLUÇÕES USADAS PARA ATENUAR OS IMPACTES VERIFICADOS NOS PROCESSOS DA ETAR DO BARREIRO/MOITA.....	75
6.	METODOLOGIA	79
6.1.	RECOLHA E ANÁLISE DE DADOS DE EXPLORAÇÃO DA ETAR DO BARREIRO/MOITA.....	79
6.2.	RECOLHA E PROCESSAMENTO DOS DADOS DE ALTURAS DE MARÉ DO INSTITUTO HIDROGRÁFICO (I.H.) PORTUGUÊS	80
6.3.	ESTIMATIVA DA ALTURA DE MARÉ A PARTIR DA QUAL SE REGISTA AFLUÊNCIA DE ÁGUA DO ESTUÁRIO DO RIO TEJO NA ETAR DO BARREIRO/MOITA	82
6.4.	ENSAIOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE VOLUME AFLUENTE DE ÁGUA SALGADA DO ESTUÁRIO DO RIO TEJO	84
6.5.	ENSAIOS PARA QUANTIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATOS (SO_4^{2-}) NA ÁGUA RESÍDUAL AFLUENTE COM ÁGUA SALGADA DO ESTUÁRIO DO RIO TEJO.....	85
6.6.	MODELOS DE PREVISÃO DE AFLUÊNCIA DE VOLUME DE ÁGUA SALGADA E MASSA DE SULFATOS (SO_4^{2-}) PARA CADA ALTURA DE MARÉ REFERENTE AO PORTO DE LISBOA	87
6.7.	ANÁLISE COMPORTAMENTAL DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM PROCESSOS DA ETAR DURANTE UM PERÍODO DE PREIA-MAR	92
6.8.	MODELO DE ESTIMATIVA DO TEOR DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO (H_2S) NO BIOGÁS COM BASE NO BALANÇO DE MASSAS DE CLORETO FÉRRICO ($FeCl_3$) DOSEADO E DE SULFATOS (SO_4^{2-}) EM DIVERSOS PROCESSOS DA ETAR.....	92
6.9.	MODELO DE ESTIMATIVA DE ENXOFRE TOTAL (S) EM SOLUÇÃO NO DIGESTOR ANAERÓBIO COM BASE NO TEOR DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO (H_2S) NO BIOGÁS.....	96
6.10.	AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA AFLUENTE AO TRATAMENTO BIOLÓGICO RESULTANTE DO DOSEAMENTO DE CLORETO FÉRRICO ($FeCl_3$) NA OBRA DE ENTRADA DA ETAR PARA DIFERENTES PERCENTAGENS (%) DE VOLUME DE ÁGUA SALGADA.....	98

6.11. IMPACTE DO AUMENTO DA SALINIDADE NAS NECESSIDADES DE OXIGÉNIO NO TANQUE DE AREJAMENTO (SOTR)	99
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
7.1. RESULTADOS DA ANÁLISE DE DADOS DE EXPLORAÇÃO DA ETAR DO BARREIRO/MOITA	104
7.2. RESULTADOS DA ESTIMATIVA DA ALTURA DE MARÉ A PARTIR DA QUAL SE REGISTA AFLUÊNCIA DE ÁGUA DO ESTUÁRIO DO RIO TEJO NA ETAR DO BARREIRO/MOITA.....	112
7.3. RESULTADOS DOS MODELOS DE PREVISÃO DE AFLUÊNCIA DE VOLUME DE ÁGUA SALGADA E MASSA DE SULFATOS (SO_4^{2-}) PARA CADA ALTURA DE MARÉ REFERENTE AO PORTO DE LISBOA	116
7.4. RESULTADOS DA ANÁLISE COMPORTAMENTAL DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM PROCESSOS DA ETAR DURANTE UM PERÍODO DE PREIA-MAR	120
7.5. RESULTADOS DO MODELO DE ESTIMATIVA DO TEOR DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO (H_2S) NO BIOGÁS COM BASE NO BALANÇO DE MASSAS DE CLORETO FÉRRICO ($FeCl_3$) DOSEADO E DE SULFATOS (SO_4^{2-}) EM DIVERSOS PROCESSOS DA ETAR.....	124
7.6. RESULTADOS DO MODELO DE ESTIMATIVA DE ENXOFRE TOTAL (S) EM SOLUÇÃO NO DIGESTOR ANAERÓBIO COM BASE NO TEOR DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO (H_2S) NO BIOGÁS	135
7.7. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA AFLUENTE AO TRATAMENTO BIOLÓGICO CONSEQUENTE DO DOSEAMENTO DE CLORETO FÉRRICO ($FeCl_3$) NA OBRA DE ENTRADA DA ETAR PARA DIFERENTES PERCENTAGENS (%) DE VOLUME DE ÁGUA SALGADA	137
7.8. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO IMPACTE DO AUMENTO DA SALINIDADE NAS NECESSIDADES DE OXIGÉNIO NO TANQUE DE AREJAMENTO	149
8. CONCLUSÕES.....	153
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
10. ANEXOS.....	165
10.1. ANEXO 1 – DOSAGENS DE CLORETO FÉRRICO ($FeCl_3$) E FERRO (Fe) REPORTADAS NA LITERATURA	167
10.2. ANEXO 2 – ESQUEMA EXPERIMENTAL FINAL ADOTADO	175
10.3. ANEXO 3 – RESULTADOS DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS REALIZADOS.....	177

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 – Variação de caudal ao longo do dia.	6
Figura 2-2 – Ciclo do enxofre (S).....	9
Figura 2-3 – Localização das estações de monitorização de qualidade do SNIRH no estuário do Rio Tejo.	12
Figura 2-4 – Etapas da digestão anaeróbia.....	31
Figura 2-5 – Ciclo do fósforo (P).....	34
Figura 2-6 – Equilíbrio em solução das espécies químicas H_2S , HS^- e S^{2-} em função do pH.	38
Figura 2-7 – Diagrama de Pourbaix do ferro (Fe) (25 °C).....	53
Figura 2-8 – Redução de CQO e SST com dosagem de cloreto férrico ($FeCl_3$) com cal apagada ou polielectrólito.....	56
Figura 2-9 – Exemplo de redução de CQO para várias dosagens de cloreto férrico ($FeCl_3$) em afluente bruto.	57
Figura 3-1 – Mapa da rede de drenagem em alta explorada pela SIMARSUL no Barreiro e na Moita.....	61
Figura 4-1 – Diagrama linear simplificado da ETAR do Barreiro/Moita.	67
Figura 6-1 – Variáveis para o cálculo da altura de maré em função do tempo.	81
Figura 6-2 – Esquema da metodologia para determinação da altura de maré a partir da qual existe afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo na rede de drenagem da ETAR do Barreiro/Moita.....	83
Figura 6-3 – Aumento da condutividade elétrica com o aumento percentual do volume de água salgada.....	84

Figura 6-4 – Aumento da condutividade elétrica com o aumento da concentração de sulfatos (SO_4^{2-}) nas diferentes percentagens (%) de volume de água residual com água salgada.....	86
Figura 6-5 – Esquemática gráfica da relação entre as alturas de preia-mar e os volumes de água salgada do estuário do Rio Tejo e massa de sulfatos (SO_4^{2-}) associados.	89
Figura 6-6 – Esquema dos modelos de previsão de afluências à ETAR do Barreiro/Moita do volume de água salgada do estuário do Rio Tejo e da respetiva massa de sulfatos (SO_4^{2-}).	91
Figura 6-7 - Esquema que representa a modelação da previsão de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás com base no balanço de massas do ferro (Fe) doseado e de sulfatos (SO_4^{2-}) em diversos processos da ETAR.	93
Figura 6-8 – Esquema do modelo de previsão da concentração de enxofre total (S) em solução no digestor anaeróbio com base no teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás.	97
Figura 6-9 – Modelo que relaciona o sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás com o enxofre total (S) presente na fase líquida no digestor a uma temperatura de funcionamento do digestor para diversos valores de pH.....	98
Figura 7-1 – Variação média do caudal afluyente na ETAR do Barreiro/Moita.	104
Figura 7-2 – Registos diários do sulfureto de hidrogénio (H_2S) no circuito do biogás e da altura da preia-mar máxima.....	105
Figura 7-3 – Registos diários do volume de cloreto férrico (FeCl_3).....	106
Figura 7-4 – Registos diários da condutividade elétrica do tanque de arejamento (ou lamas biológicas) e das lamas primárias.	107
Figura 7-5 – Registos diários da condutividade elétrica no digestor através das lamas digeridas.....	108
Figura 7-6 – Registos diários do volume de biogás total produzido na digestão anaeróbia.	109
Figura 7-7 – Registos diários do número de horas de funcionamento do sistema de cogeração.....	110

Figura 7-8 – Registos diários da temperatura no digestor e da temperatura atmosférica na zona do Barreiro.....	111
Figura 7-9 – Registos de exploração da energia obtida pela cogeração do volume de biogás utilizado no processo.....	112
Figura 7-10 – Condutividade elétrica, medida e corrigida, da obra de entrada da ETAR para um período de alturas de maré elevadas.	113
Figura 7-11 – Condutividade elétrica, medida e corrigida, da obra de entrada da ETAR para um período de alturas de maré baixas.	114
Figura 7-12 – Condutividade elétrica média para cada altura de maré prevista pelo Instituto Hidrográfico (I.H.) português para o porto de Lisboa.	115
Figura 7-13 – Relação entre a condutividade elétrica e a altura de maré para situações de afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo.....	115
Figura 7-14 – Relação entre a condutividade elétrica (20 °C) com a percentagem de volume de água salgada do estuário do Rio Tejo na água residual afluente à ETAR.	117
Figura 7-15 – Relação entre a condutividade elétrica (20 °C) e a concentração de sulfatos ($[\text{SO}_4^{2-}]$) para diferentes percentagens (%) de volume de água salgada do estuário do Rio Tejo no caudal afluente à ETAR.....	117
Figura 7-16 – Resultados obtidos para o volume médio de água salgada afluente à ETAR por altura de preia-mar prevista pelo Instituto Hidrográfico (I.H.) português para o porto de Lisboa.	119
Figura 7-17 – Resultados obtidos para a massa média de sulfatos (SO_4^{2-}) da salgada afluente à ETAR por altura de preia-mar prevista pelo Instituto Hidrográfico (I.H.) português para o porto de Lisboa.....	119
Figura 7-18 – Variação da condutividade elétrica na linha líquida da ETAR do Barreiro/Moita para uma preia-mar de 3,94 m no dia 23/06/2017.	121

Figura 7-19 – Variação da condutividade elétrica na decantação da ETAR do Barreiro/Moita para uma preia-mar de 3,94 m no dia 23/06/2017.	122
Figura 7-20 – Variação da condutividade elétrica nas lamas da ETAR do Barreiro/Moita para uma preia-mar de 3,94 m no dia 23/06/2017.....	122
Figura 7-21 – Variação da condutividade elétrica no espessamento de lamas primárias da ETAR do Barreiro/Moita para uma preia-mar de 3,94 m no dia 23/06/2017.	123
Figura 7-22 – Variação da condutividade elétrica na digestão de lamas da ETAR do Barreiro/Moita para uma preia-mar de 3,94 m no dia 23/06/2017.	124
Figura 7-23 – Esquema com valores percentuais usados na modelação da previsão de sulfureto de hidrogénio (H ₂ S) no biogás com base no balanço de massas do ferro (Fe) doseado e de sulfatos (SO ₄ ²⁻) em diversos processos da ETAR.	125
Figura 7-24 – Relação entre a retenção de percentual de ferro (Fe) e a dosagem de cloreto férrico (FeCl ₃) na decantação primária obtida pelos ensaios de Jar-Test realizados.	126
Figura 7-25 – Resultados obtidos pelo modelo para o teor de sulfureto de hidrogénio (H ₂ S) no biogás.....	128
Figura 7-26 – Correlação entre a concentração de sulfureto de hidrogénio (H ₂ S) medido e estimado pelo modelo.	129
Figura 7-27 – Resultados obtidos pelo modelo para a concentração de sulfatos ([SO ₄ ²⁻]) nas lamas mistas.	130
Figura 7-28 – Resultados obtidos pelo modelo para a concentração de sulfatos ([SO ₄ ²⁻]) nas lamas digeridas.	131
Figura 7-29 – Resultados obtidos pelo modelo para o diferencial de massa de ferro (Fe) no digestor anaeróbio para reagir com a massa de enxofre (S).....	132
Figura 7-30 – Resultados obtidos pelo modelo para o volume de cloreto férrico (FeCl ₃) em falta para atenuar elevados teores de sulfureto de hidrogénio (H ₂ S) no biogás.....	133
Figura 7-31 – Futuras alterações ao modelo de previsão.....	134

Figura 7-32 – Estimativa da concentração de enxofre total (S) em mg S.L ⁻¹ , nas formas H ₂ S, HS ⁻ e S ²⁻ , correspondente ao teor de sulfureto de hidrogénio (H ₂ S) no biogás (ppm).	136
Figura 7-33 – Alternativa ao doseamento de cloreto férrico (FeCl ₃) diretamente no tanque de lamas mistas através da formação de hidróxido de férrico (Fe(OH) ₃).	137
Figura 7-34 – Relação entre a remoção de CQO percentual (%) com a dosagem de cloreto férrico (FeCl ₃) na decantação primária obtida pelos ensaios de Jar-Test realizados.	138
Figura 7-35 – Relação entre a remoção de SST percentual (%) e a dosagem de cloreto férrico (FeCl ₃) na decantação primária obtida pelos ensaios de Jar-Test realizados.	138
Figura 7-36 – Relação entre a remoção de fósforo (P) percentual (%) e a dosagem de cloreto férrico (FeCl ₃) na decantação primária obtida pelos ensaios de Jar-Test realizados.	139
Figura 7-37 – Relação entre a redução de alcalinidade percentual (%) e a dosagem de cloreto férrico (FeCl ₃) na decantação primária obtida pelos ensaios de Jar-Test realizados.	139
Figura 7-38 - Curva de redução de pH percentual (%) na decantação primária obtida pelos ensaios de Jar-Test realizados.	140
Figura 7-39 – Relação entre os custos com cloreto férrico (FeCl ₃) e aumento de lamas a transportar e depositar em destino final, energia no sistema de arejamento e carga mássica (F ₁ /M) no tratamento biológico para diferentes dosagens de cloreto férrico (FeCl ₃).	144
Figura 10-1 – Esquema do procedimento laboratorial experimental.	175

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1 – Características da água residual.....	6
Tabela 2-2 – Composições típicas da água residual doméstica.	7
Tabela 2-3 – Parâmetros e valores limite de rejeição de águas residuais.	10
Tabela 2-4 – Constituintes maioritários da água salgada pH ~ 8,2.....	11
Tabela 2-5 – Variação da condutividade elétrica com temperatura para diferentes valores de salinidade.	11
Tabela 2-6 – Características da água do estuário do Rio Tejo.	13
Tabela 2-7 – Variação da percentagem de H ₂ S em solução consoante o pH e temperatura do digestor.....	39
Tabela 2-8 – Estratégias de redução de sulfureto de hidrogénio no biogás.	44
Tabela 2-9 – Valores de constantes de solubilidade, K _s , e de produtos de solubilidade, pK _s , a 25 °C.	51
Tabela 2-10 – Correspondência entre a densidade da solução de FeCl ₃ e a sua concentração a 15 °C.	55
Tabela 2-11 – Reações estequiométricas entre o ferro (Fe) e enxofre (S) dissolvido.	57
Tabela 7-1 – Resultados obtidos para o volume de água salgada afluyente à ETAR do Barreiro/Moita para os meses analisados.	118
Tabela 7-2 – Previsão de afluência de volume de água salgada à ETAR do Barreiro/Moita com base nas curvas obtidas pelo modelo.....	120

Tabela 7-3 – Avaliação mensal dos parâmetros de controlo e estudo do cumprimento da razão 100 CBO ₅ : 5 N : 1 P no afluente a tratamento biológico após as diferentes dosagens de cloreto férrico (FeCl ₃).	142
Tabela 7-4 – Efeitos em custos e parâmetros do tratamento biológico gerados por diferentes dosagens de cloreto férrico (FeCl ₃).	145
Tabela 7-5 – Aumento percentual de oxigénio (O ₂) da SOTR consoante a temperatura, salinidade e condutividade elétrica no tanque de arejamento.	150
Tabela 10-1 – Resultados experimentais para reta que associa a condutividade elétrica (20 °C) com a percentagem de volume de água salgada do estuário do Rio Tejo.	178
Tabela 10-2 – Resultados experimentais para a reta que associa a condutividade elétrica (20 °C) com a concentração de sulfatos em soluções com diferentes percentagens de volume de água salgada do estuário do Rio Tejo.	178
Tabela 10-3 – Resultados experimentais para as determinações da CQO.	179
Tabela 10-4 – Resultados experimentais para as determinações de SST.	180
Tabela 10-5 – Resultados experimentais para as determinações do pH.	181
Tabela 10-6 – Resultados experimentais para as determinações da alcalinidade.	182
Tabela 10-7 – Resultados experimentais para as determinações do fósforo dos ortofosfatos.	183
Tabela 10-8 – Resultados experimentais para as determinações do ferro.	184
Tabela 10-9 – Resultados experimentais para as determinações dos sulfatos (SO ₄ ²⁻).	185

ABREVIATURAS

BRS – Bactérias Redutoras de Sulfatos

CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigénio determinada ao fim de 5 dias e a 20° C

CQO – Carência Química de Oxigénio

DN – Diâmetro Nominal

EE – Estação Elevatória

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

F_{/M} – Carga Mássica (Food to Microorganisms)

f_v – Carga Volúmica

Fe – Ferro

Fe(OH)₃ – Hidróxido Férrico

FeCl₂ – Cloreto Ferroso

FeCl₃ – Cloreto Férrico

FePO₄ – Fosfato Férrico

FeS – Sulfureto Ferroso (Pirite)

IVL – Índice Volumétrico de Lamas (SVI – Sludge Volume Index)

MBBR – Moving Bed BioReator

MBR – Membrane BioReactor

MS – Matéria em Suspensão

MVS – Matéria Volátil em Suspensão

NO₂⁻ – Nitrito

NO₃⁻ – Nitrato

N₂ – Azoto Gasoso

Nm³ ou Nm⁻³ – Metro cúbico medido nas condições normais (0 °C, 1 atm)

N_{Total} – Azoto Total

PCI – Poder Calorífico Inferior

ppm – partes por milhão (x / 1x10⁶)

PO₄³⁻ – Ortofosfato

P_{Total} – Fósforo Total

SO₄²⁻ – Sulfato

SBR – Sequential Batch Reator

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

S.I. – Sistema Internacional (unidades de medida)

Sm^3 ou Sm^{-3} – Metro cúbico medido nas condições padrão ou *standard* (273,15 K, 10^5 Pa)

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

ST – Sólidos Totais

THM – Trihalometano

TRH – Tempo de Retenção Hidráulico

UV – Ultravioleta

θ_c – Idade de lamas (SRT – Solids Retention Time)

1. INTRODUÇÃO

O presente estudo aborda a problemática dos diversos impactes inerentes à afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo na rede de drenagem e nos processos da ETAR do Barreiro/Moita. A afluência indevida de água salgada é responsável por criar danos nas infraestruturas e equipamentos, acentuando os custos de exploração da rede de drenagem. O caudal extra é igualmente responsável por acréscimo de custos energéticos nos grupos elevatórios. O aumento da presença de sulfatos (SO_4^{2-}) na água residual urbana, introduzidos pela água salgada, poderá promover o aumento do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) na atmosfera das infraestruturas. Este componente gasoso pode provocar danos graves e constituir-se como ameaça para as equipas responsáveis pela operação e manutenção deste tipo de infraestruturas. Estes são alguns dos impactes que esta problemática acarreta para as entidades gestoras destes sistemas. Como forma de prevenir a intrusão de água salgada do estuário do Rio Tejo na rede de drenagem será necessário a atualização do cadastro da rede e localização das zonas cuja ação de requalificação seja prioritária.

Para além dos problemas gerados na rede de drenagem a afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo à ETAR do Barreiro/Moita tem diversos impactes significativos em diversos processos da mesma. Alguns dos impactes são comuns aos verificados na rede de drenagem, outros prendem-se com a variação das características da água residual afluyente. As alterações mais relevantes são a variação de condutividade elétrica, da salinidade, do teor de sulfatos (SO_4^{2-}), da temperatura e da densidade. Dos sais presentes na água salgada afluyente os mais problemáticos são os sulfatos (SO_4^{2-}) pelos efeitos que produzem em alguns processos da ETAR. O aumento do teor em sulfatos (SO_4^{2-}) em solução promove a formação de sulfureto de hidrogénio (H_2S) em ambientes anaeróbios, por exemplo, na atmosfera da obra de entrada e no biogás produzido no processo de digestão anaeróbia.

A presença de elevados teores de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás produzido na digestão anaeróbia provoca impactes no processo de cogeração. Os impactes mais relevantes são a paragem da cogeração e danos nos circuitos e equipamentos por corrosão. A paragem da cogeração implica a queima do biogás na tocha, o que provoca perdas energéticas, pois o calor produzido na cogeração não é recuperado para elevar e manter a temperatura das lamas no digestor, e não é gerada a energia elétrica para atenuar a dependência energética da ETAR. Assim, quanto menor for a atenuação energética promovida pela cogeração maiores serão os custos finais da exploração da ETAR.

Como forma de reduzir os efeitos negativos na digestão anaeróbia da afluência de água salgada à ETAR recorre-se a uma estratégia de dosagem de cloreto férrico (FeCl_3) na obra de entrada da ETAR. Desta forma, parte do ferro (Fe) adicionado ao chegar à digestão anaeróbia, por via das

lamas primárias e biológicas, é responsável por reagir com o enxofre (S) presente e formar o precipitado de sulfureto ferroso (FeS), atenuando o teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás produzido.

Para além dos impactes no processo de digestão anaeróbia, existem outros impactes que interferem com o funcionamento de outros processos. Entre os processos relevantes que vêem as suas eficiências afetadas encontram-se o tratamento primário e secundário. A existência de estratificação no tratamento primário dificulta o processo de separação de fases na decantação. A variação da salinidade no tratamento biológico, inculida pela afluência de água salgada, pode diminuir a taxa de transferência de oxigénio no tanque de arejamento e provocar impacte nos microrganismos responsáveis pelo processo.

Como forma de integrar a gestão dos diferentes processos envolvidos, pretende-se avaliar a variação da dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) na obra de entrada para promover tanto a redução de matéria orgânica afluente ao tratamento biológico, como a optimização da qualidade do biogás, entre outros processos. Desta forma pretende-se avaliar a possibilidade de redução de custos energéticos numa das linhas de tratamento biológico e aumentar a massa de ferro (Fe) disponível da digestão anaeróbia para atenuar o teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás. Estas alterações de funcionamento dos processos terão de ser conjugadas com os efeitos provocados pela afluência de água salgada à ETAR.

1.1. OBJECTIVOS

Como principal objetivo pretende-se aprofundar o entendimento da problemática da afluência indevida de água salgada do estuário do Rio Tejo na rede de drenagem de forma integrada em todas as vertentes mais relevantes. Objetiva-se conseguir uma caracterização e avaliação da afluência indevida de água salgada do estuário do Rio Tejo na rede de drenagem e os seus impactes nos diversos processos da ETAR do Barreiro/Moita.

Após identificação e caracterização dos impactes inerentes à afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo na ETAR, pretende-se avaliar as possíveis soluções para mitigação desses impactes. Para as soluções já aplicadas, como o doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) na obra de entrada, tenciona-se promover a sua otimização. Passando essa optimização pela adição de um volume de cloreto férrico (FeCl₃) adequado às diferentes necessidades ao longo dos ciclos de marés verificados no estuário do Rio Tejo.

Como forma de apoio à decisão das soluções praticadas, ou a introduzir, será necessário a recorrer a um balanço económico. Desta forma pretende-se obter uma solução robusta que permita reduzir os custos energéticos e atenuar os impactes verificados nos diferentes processos.

1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está estruturada de forma a que, no capítulo inicial, seja criada uma base com os conhecimentos teóricos mais relevantes para o trabalho sobre as diversas componentes envolvidas na problemática em estudo. Seguidamente é realizada uma caracterização sumária da rede de drenagem e da respetiva ETAR do Barreiro/Moita. Tendo por base estes conteúdos torna-se-á mais claro o entendimento dos diversos problemas em causa. Devido ao comportamento cíclico da afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo são elaboradas algumas metodologias que permitem auxiliar na previsão de alguns dos efeitos adversos provocados, por exemplo, a previsão do volume de água salgada afluente e respetiva massa de sulfatos. São também apresentadas metodologias que permitam a resolução de alguns dos impactes verificados e outras que promovem a otimização de soluções já ensaiadas, como por exemplo, o doseamento de cloreto férrico (FeCl_3) na obra de entrada e a possibilidade de aumentar a dosagem para reduzir uma das duas linhas em funcionamento do tratamento biológico. Com os resultados obtidos e discussão dos mesmos pretende-se perceber a resposta das metodologias usadas e os impactes que estas terão na resolução dos problemas nesta situação em concreto. Pretende-se, com o veredicto obtido pelos resultados do balanço económico, auxiliar a tomada de decisão em relação à melhor solução de dosagem de reagente para reduzir necessidades energéticas no tratamento biológico. Por fim espera-se conseguir fornecer um melhor entendimento sobre a problemática e informações sobre a viabilidade das estratégias de resolução consideradas. Em anexo estão presentes todos os registos obtidos pelos ensaios laboratoriais e os respetivos métodos usados nas suas determinações

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo pretende-se estabelecer as bases que servem para auxiliar as possíveis soluções e estratégias a aplicar para atenuar os impactes da afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo na rede de drenagem e na ETAR do Barreiro/Moita.

Os impactes mais relevantes da afluência de água salgada são: danos em infraestruturas e equipamentos, aumento de custos energéticos com a bombagem de caudal extra, o aumento do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) na atmosfera da rede de drenagem e obra de entrada da ETAR, estratificação no tratamento primário, impacte na microbiologia dos processos biológicos e elevados teores de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás produzido.

Na ETAR do Barreiro/Moita o aumento de sulfatos (SO_4^{2-}), pela afluência de água salgada, tem um impacte muito significativo no processo da digestão anaeróbia. A redução de sulfatos (SO_4^{2-}) pelas bactérias redutoras de sulfatos promove a ocorrência de períodos com elevado teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. Nestes períodos o biogás não poderá ser enviado à cogeração, desta forma não é recuperado calor para aquecimento das lamas do digestor e não é produzida energia elétrica.

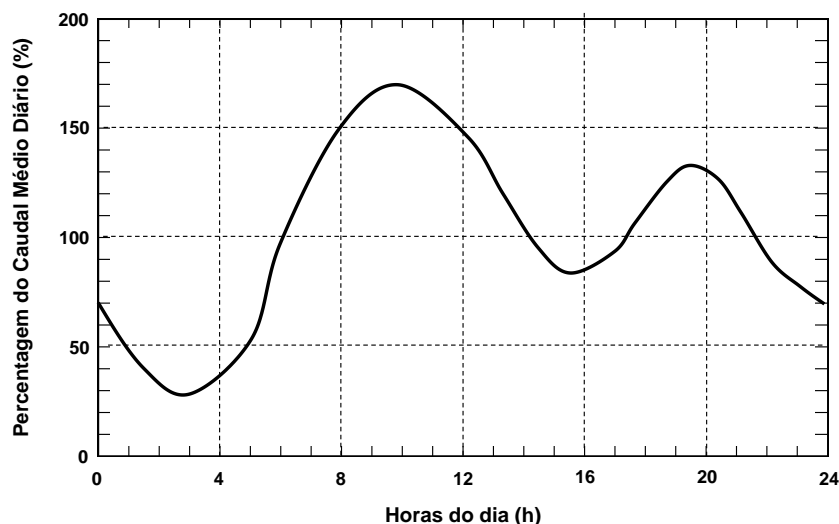
Como forma de atenuação do problema é usada a estratégia de adição de cloreto férrico ($FeCl_3$). Um melhor entendimento desta estratégia poderá ser uma mais valia para atenuar a problemática de forma integrada a todos os processos inerentes.

2.1. CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA RESIDUAL

Água residual é a água resultante das atividades de uma comunidade. A água residual gerada poderá ser de origem doméstica e/ou industrial e, em alguns casos, água pluvial de sistemas de drenagem unitários. O conhecimento da natureza da água residual é fundamental para a projeção e operação de infraestruturas de drenagem, tratamento e rejeição da mesma.

A água residual é caracterizada quantitativamente e qualitativamente. Quanto à quantidade depende do nível de desenvolvimento da comunidade e respectiva localização geográfica. A quantidade de água residual pode variar ao longo do dia, como está representado na Figura 2-1, ao longo da semana e, também, sazonalmente ao longo do ano. Outros eventos que afetam a quantidade de água residual são os eventos de chuvas em sistemas unitários ou períodos de descargas industriais na rede de drenagem. A variação do caudal médio diário representado na Figura 2-1 é para ETAR de

pequenas comunidades com caudal médio diário de 4 000 a 40 000 m³.dia⁻¹ (Metcalf & Eddy, 2014), semelhante ao caudal do caso em estudo.



(Adaptado de Metcalf & Eddy, 2014)

Figura 2-1 – Variação de caudal ao longo do dia.

A qualidade da água residual é determinada pelas suas características. As características mais relevantes para a água residual doméstica estão representadas na Tabela 2-1. As características da água residual também variam consoante o nível de desenvolvimento da comunidade e da respetiva localização geográfica, e também com a fração da componente de água residual industrial.

Tabela 2-1 – Características da água residual.

Características Físicas	Características Químicas	Características Biológicas
	Inorgânicas	
Condutividade elétrica	Alcalinidade	Coliformes totais
Cor	Azoto amoniacal – N _{Inorgânico}	Microrganismos
Densidade – ρ	Azoto orgânico – N _{Orgânico}	Toxicidade
Odor	Cloretos – Cl ⁻	
Temperatura	Fósforo inorgânico – N _{Inorgânico}	
Sólidos Suspensos Totais – SST	Fósforo orgânico – P _{Orgânico}	
Sólidos Suspensos Voláteis – SSV	Fósforo total – P _{total}	
Sólidos Totais – ST	Metais – Fe, Al, ...	
Turvação	pH	
	Ortofosfatos – PO ₄ ³⁻	
	Sulfatos – SO ₄ ²⁻	
	Gases – H ₂ S, CH ₄ , ...	
	Orgânicas	
	Carência Bioquímica de Oxigénio – CBO ₅ a 20 °C	
	Carência Química de Oxigénio – CQO	

(Adaptado de Metcalf & Eddy, 2014)

A composição típica da água residual está representada na Tabela 2-2. A composição varia com os hábitos de consumo de água da comunidade e divide-se, quanto à concentração dos seus constituintes, em água residual fraca ($570 \text{ L.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$), média ($380 \text{ L.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$) e forte ($190 \text{ L.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$) (Metcalf & Eddy, 2014). A realidade europeia é um pouco diferente da americana e caracteriza-se por águas residuais mais fortes devido a um menor consumo de água. Esta realidade tende a acentuar-se pelas medidas de poupança no consumo de água que provocam reduções significativas nas captações de água levando a águas residuais mais concentradas (Metcalf & Eddy, 2014).

Tabela 2-2 – Composições típicas da água residual doméstica.

Parâmetro	Unidade	Concentração		
		Baixa	Média	Forte
ST	mg.L ⁻¹	537	806	1 612
SDT	mg.L ⁻¹	374	560	1 121
SST	mg.L ⁻¹	130	195	389
SSV	mg.L ⁻¹	101	152	304
CBO ₅	mg.L ⁻¹	133	200	400
CQO	mg.L ⁻¹	339	508	1 016
N _{total} (N _{Org} + NH ₃ + NH ₄ ⁺ + NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻)	mg.L ⁻¹	23	35	69
N _{Orgânico} (N _{Kjd} - (NH ₃ + NH ₄ ⁺))	mg.L ⁻¹	10	14	29
N _{Amoniacal} (NH ₃ + NH ₄ ⁺)	mg.L ⁻¹	14	20	41
P _{total}	mg.L ⁻¹	3,7	5,6	11,0
P _{Orgânico}	mg.L ⁻¹	2,1	3,2	6,3
P _{Inorgânico} (Ortofosfatos e Polifosfatos) (PO ₄ ³⁻ + HPO ₄ ²⁻ + ... e P ₂ O ₇ ⁴⁻ + ...)	mg.L ⁻¹	1,6	2,4	4,7
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	39	59	118
SO ₄ ²⁻	mg.L ⁻¹	24	36	72
pH	-	*6,7	-	**8,5
Alcalinidade (CaCO ₃)	mg.L ⁻¹	*50	*100	*200
Condutividade elétrica ⁽¹⁾	μS.cm ⁻¹	680	1 018	2 038
Fe _{Total}	mg.L ⁻¹	***0,4	-	***1,5

(Adaptado de Metcalf & Eddy, 2014;* Qasim, 1999;** Degrémont, 1989;*** Zhang *et al*, 2008)

$$^{(1)} \text{ Condutividade elétrica } (\mu\text{S.cm}^{-1}) = \frac{\text{SDT mg SDT.L}^{-1}}{0,55} \text{ (Metcalf \& Eddy, 2014)}$$

Quanto à composição da fração da componente industrial na água residual, em Portugal existem regulamentos que restringem as condições de entrega de água residual industrial na rede de drenagem de água residual doméstica. Na maioria das vezes as indústrias têm de garantir um tratamento mínimo que lhes permita entregar a sua água residual na rede de drenagem. Os valores limite de emissão (VLE) comumente referenciados e mais relevantes são: CBO₅ < 500 mg O₂.L⁻¹; CQO < 1 000 mg O₂.L⁻¹; SST < 1 000 mg SST.L⁻¹; condutividade elétrica < 3 000 μS.c m⁻¹; temperatura < 30 °C; pH 5,5 a 9; fósforo < 50 mg P.L⁻¹ e sulfatos < 500 mg SO₄²⁻.L⁻¹ (*1 000 mg SO₄²⁻.L⁻¹) segundo os

Regulamentos Municipais de Serviços de Abastecimento de Água e Saneamento de Água Residual – RMSAASAR – da Moita, do Montijo, de Palmela* e do Seixal.

Algumas das características da água residual consideradas mais relevantes para este trabalho são a condutividade eléctrica e os sulfatos.

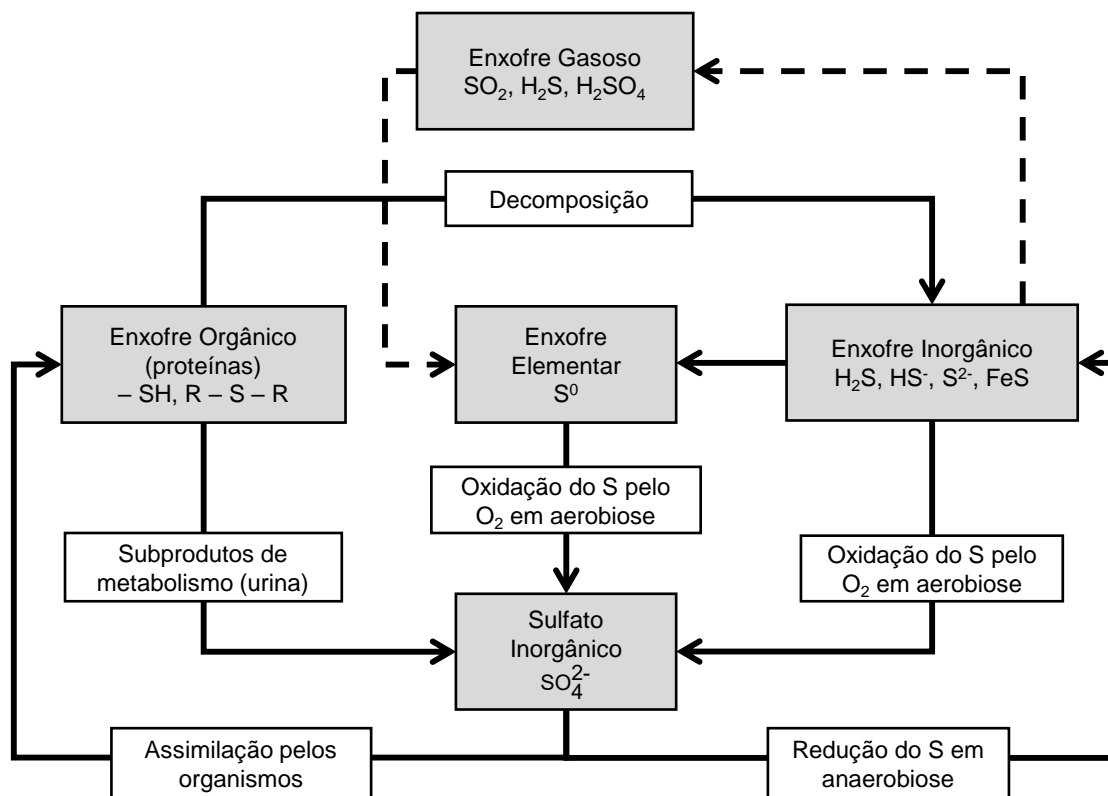
Condutividade Elétrica

A condutividade eléctrica da água é uma medida da capacidade que o meio tem para conduzir uma corrente eléctrica. A condução da corrente eléctrica está relacionada com a presença de iões em solução, ou seja, quanto maior a concentração de iões, maior será a condutividade eléctrica. A condutividade eléctrica também está dependente da temperatura, sendo que, com aumento da temperatura verifica-se um aumento da condutividade eléctrica (APHA, 1999). A condutividade eléctrica é determinada através de uma sonda e expressa-se, em unidades do S.I., por $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$. Sendo também usual a sua expressão em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, onde $1 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1} = 10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Metcalf & Eddy, 2014).

O uso da condutividade eléctrica pode ser um método rápido para estimativa de determinados parâmetros. Este processo pode ser efectuado por meio de curvas de calibração obtidas em ensaios experimentais, onde se pode associar um valor de condutividade eléctrica a um valor de um parâmetro (APHA, 1999).

Sulfatos

Os sulfatos (SO_4^{2-}) estão presentes maioritariamente na água salgada. Também estão presentes em águas de consumo e conseqüentemente na água residual. O enxofre (S) presente na sua constituição é usado para a formação de proteínas e é libertado na degradação das mesmas. Os sulfatos são responsáveis pela formação de compostos odoríficos e causam impacte nos processos de tratamento da água residual (Metcalf & Eddy, 2014). O ciclo do enxofre está representado na Figura 2-2.



(Adaptado de Manahan, 2005; Sawyer, 2003 e Degrémont, 1989)

Figura 2-2 – Ciclo do enxofre (S).

A determinação dos sulfatos (SO_4^{2-}) pode ser efectuada por vários métodos e para sua determinação é conveniente a escolha do método mais adequado de acordo com as características da amostra. Os métodos mais vulgarmente usados são o método gravimétrico, através da precipitação de sulfato de bário, e o método por cromatografia iónica (IC pela terminologia inglesa). A escolha do método terá de ser pensada de modo a evitar resultados menos corretos devido a possíveis interferências (APHA, 1999). A presença de metais na amostra como o ferro (Fe) e de fosfatos (PO_4^{3-}) podem introduzir interferências no método gravimétrico através do efeito de co-precipitação. Assim, em situações que este tipo de elementos esteja presente, será mais indicado proceder à determinação de sulfatos (SO_4^{2-}) através do método de cromatografia iónica (Howrth, 1978).

Enquadramento Legal de Águas Residuais em Portugal

No tratamento de águas residuais é necessário o estudo da dinâmica da comunidade envolvida e a caracterização da água residual gerada. Com estas informações é possível delinear estratégias de tratamento da água residual com vista a cumprir os objetivos de tratamento impostos legalmente, para que a água residual tratada possa ser devolvida ao meio aquático.

O Decreto Lei n.º 152/97 de 19 de junho transpõe para direito interno português a Diretiva Europeia 91/271/CEE, do Conselho, de 21 de maio de 1991, no que diz respeito ao tratamento de

águas residuais urbanas e os parâmetros de qualidade de rejeição das mesmas em meios aquáticos. Posteriormente ocorreram algumas alterações relativamente às zonas listadas como sensíveis para rejeição de águas residuais tratadas, ditadas pelos Decreto Lei n.º 348/98, de 9 de novembro, e o Decreto Lei n.º 149/2004. Os parâmetros e respetivos limites de emissão referidos no Decreto Lei n.º 152/97, e ainda em vigor, estão representados de forma sumária na Tabela 2-3.

Tabela 2-3 – Parâmetros e valores limite de rejeição de águas residuais.

Parâmetro	Concentração (opção 1)	Percentagem de redução mínima em relação à carga afluente (opção 2)
Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO ₅ a 20 °C) sem nitrificação	25 mg O ₂ .L ⁻¹	70 – 90 %
Carência Química de Oxigénio (CQO)	125 mg O ₂ .L ⁻¹	75 %
Sólidos Suspensos Totais (SST) (2 000 – 10 000 e.p.)	60 mg SST.L ⁻¹	70 %
Sólidos Suspensos Totais (SST) (> 10 000 e.p.)	35 mg SST.L ⁻¹	90 %
Os seguintes parâmetros são aplicados a ETAR que rejeitem a água tratada em zonas sensíveis e sujeitas a eutrofização		
Fósforo total (10 000 – 100 000 e.p.)	2 mg P.L ⁻¹	80 %
Fósforo total (> 100 000 e.p.)	1 mg P.L ⁻¹	80 %
Azoto total (10 000 – 100 000 e.p.)	15 mg N.L ⁻¹	70 – 80 %
Azoto total (> 100 000 e.p.)	10 mg N.L ⁻¹	70 – 80 %

(e.p.) equivalente populacional
(Adaptado do Decreto Lei n.º 152/97)

2.2. CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA SALGADA

A água salgada está maioritariamente nos oceanos e mares, e representa cerca de 94% da água do planeta (Lencastre e Franco, 2010). Devido à grande massa de água dos oceanos, as suas características, bem como os seus constituintes, mantêm-se mais ou menos constantes ao longo do tempo. Uma característica usada para caracterizar a água salgada é a salinidade. A salinidade da água salgada do Oceano Atlântico é aproximadamente de 35 g.L⁻¹ ou 3,5%. A salinidade é conferida pelos constituintes da água salgada que, na sua maioria, estão representados na Tabela 2-4. A salinidade e

a condutividade elétrica encontram-se relacionadas. Os valores de condutividade elétrica para diferentes valores de temperatura e salinidade, estão representados na Tabela 2-5. A água salgada é mais densa que a água doce, se não existirem condições de mistura é possível a estratificação da massa de água (Degrémont, 1989).

Tabela 2-4 – Constituintes maioritários da água salgada pH ~ 8,2.

Anião	mg.L ⁻¹	%	#	Catião	mg.L ⁻¹	%	#
Cloreto – Cl ⁻	19 880	55,1%	1º	Sódio – Na ⁺	11 040	30,6%	2º
Sulfato – SO ₄ ²⁻	2 740	7,6%	3º	Magnésio – Mg ²⁺	1 315	3,7%	4º
Bicarbonato – HCO ₃ ⁻	183	0,5%	7º	Cálcio – Ca ⁺	440	1,2%	5º
Brometo – Br ⁻	68	0,2%	8º	Potássio – K ⁺	390	1,1%	6º

(Degrémont, 1989)

Tabela 2-5 – Variação da condutividade elétrica com temperatura para diferentes valores de salinidade.

Temperatura °C	Salinidade (g.L ⁻¹)						
	5	10	15	20	25	30	35
	Conductividade elétrica μS.cm ⁻¹						
10	6 366	12 125	17 622	22 938	28 109	33 154	38 088
15	7 200	13 702	19 899	25 885	31 702	37 373	42 914
20	8 066	15 336	22 259	28 939	35 424	41 743	47 913
25	8 959	17 022	24 692	32 087	39 262	46 248	53 065

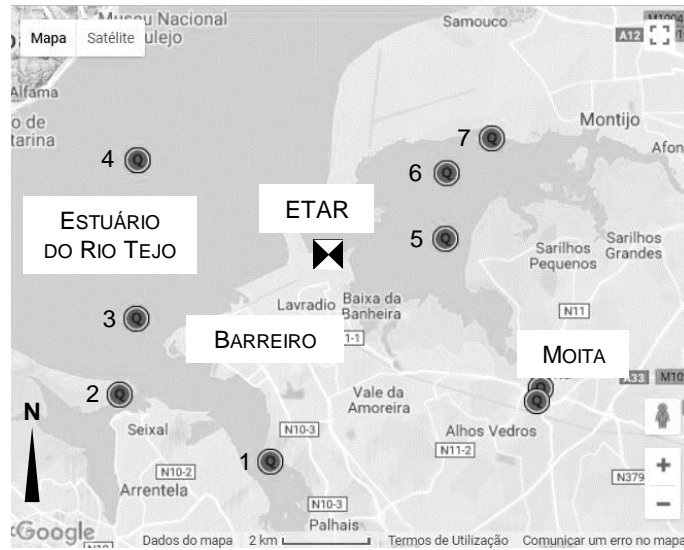
(APHA, 1999)

Água do Estuário do Rio Tejo

Em estuários existe o encontro de água doce do rio com água salgada do oceano. É uma zona que é afetada pela variação da altura da cota de água provocada pela entrada e saída de água salgada devido às marés ao longo do dia. Este movimento das massas de água conjugado com as suas diferentes densidades pode provocar a ressuspensão de sedimentos (Degrémont, 1989). A zona do estuário do Rio Tejo é afetada pelo movimento das marés. A previsão das marés pelos valores de preia-mar e baixa-mar encontra-se disponível na internet no site do Instituto Hidrográfico (I.H.) português.

A água salgada do estuário do Rio Tejo está caracterizada na Tabela 2-6. Os dados são do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos – SNIRH. Os poucos dados disponíveis na plataforma são de 1999 a 2005. Estes dados fornecem informações sobre as características da água salgada da zona do estuário do Rio Tejo relacionada com este trabalho. É de notar que, ao longo do ano, estas características não se mantêm constantes, servindo assim, os dados obtidos, para dar uma ordem de grandeza dos parâmetros seleccionados. Uma característica importante é a contribuição da alcalinidade por parte da água salgada, que segundo Degrémont (1989) é quase nula. A localização de

cada uma das estações de monitorização de qualidade usadas está representada na Figura 2-3. A amostragem é realizada a 0,50 m de profundidade.



(fonte: Google e SNIRH, 2017)

Figura 2-3 – Localização das estações de monitorização de qualidade do SNIRH no estuário do Rio Tejo.

Tabela 2-6 – Características da água do estuário do Rio Tejo.

Estação de Monitorização de Qualidade	Parâmetros															
	Salinidade		Condutividade		Ferro Total		Sólidos Suspensos Totais		Fósforo Total		Azoto Total		Temperatura		pH	
	(g.L ⁻¹)		(mS.cm ⁻¹)		(mg Fe.L ⁻¹)		(mg SST.L ⁻¹)		(mg P.L ⁻¹)		(mg N.L ⁻¹)		(°C)		(-)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
1 ESTEIRO COINA (22C/05)	21,0	32,0	25 240	44 460	0,250	0,270	11,00	63,00	0,07	2,06	0,55	2,17	11,90	24,70	7,50	8,00
2 ESTEIRO SEIXAL (22C/06)	20,0	33,0	29 560	45 010	0,310	0,330	11,00	46,00	0,07	3,50	0,49	2,14	11,50	24,10	7,50	8,00
3 TEJO - BÓIA 14B - CANAL BARREIRO (22C/25S)	25,4	33,9	-	-	0,003	0,032	6,00	35,00	0,12	0,13	0,88	1,10	14,40	23,50	7,57	8,16
4 TEJO - WB1 - A (S) (21C/11S)	19,2	23,0	-	-	-	-	5,30	5,30	-	-	-	-	15,80	16,10	7,92	7,97
5 ESTEIRO MOITA (21C/06)	21,0	33,0	30 210	45 840	0,280	0,360	1,40	100,00	0,08	0,53	0,57	1,78	12,00	23,90	6,90	8,00
6 TEJO - ESTEIOS MOITA/MONTIJO (21C/10)	25,1	25,5	-	-	-	-	7,60	12,00	-	-	-	-	15,60	15,70	7,80	7,87
7 ESTEIRO MONTIJO (21C/07)	20,0	33,0	28 730	45 260	0,300	0,450	4,10	65,00	0,09	0,12	0,20	1,56	12,00	23,70	7,10	8,00
Média Aritmética	21,7	30,5	28 435	45 143	0,229	0,288	6,63	46,61	0,09	1,27	0,54	1,75	13,31	21,67	7,47	8,00

(SNIRH, 2017)

(Dos dados disponíveis no SNIRH pertencentes ao período 1999-2005)

2.3. AUMENTO DO NÍVEL MÉDIO DAS ÁGUAS DO MAR

O aumento do nível médio do mar potencia impactos em infraestruturas localizadas em zonas litorais onde existe variação do nível da água por ação de marés. Este aumento do nível médio do mar pode gerar situações de afluência de água salgada em infraestruturas de redes de drenagem. A intrusão de água salgada pode ocorrer por infiltração subterrânea em tubagens envelhecidas, pelas ligações entre duas tubagens e entre a junta de tubagens com câmaras de visita. Caso a rede de drenagem seja unitária poderão ocorrer afluência através de descarregadores de tempestade ao longo da rede. Geralmente, em zonas costeiras estes descarregadores fazem ligação direta entre a rede de drenagem e o local de descarga litoral junto à zona com influência de marés. Em situações de preamar elevada estas ligações poderão ser vetores diretos de intrusão de água salgada. A entrada de água salgada também pode ocorrer por descarregadores de superfície de EE perto das zonas litorais. Estas situações poderão ser corrigidas pela instalação de válvulas de retenção (ou válvulas de maré) adequadas à situação.

O aumento do nível médio das águas do mar é um problema global e agudizado pelas alterações climáticas (Metcalf & Eddy, 2014). Como exemplo, um estudo no sistema de King County em Seattle (EUA) reporta que nos 50 anos entre 1950 e 2000, o nível médio das águas do mar na zona subiu 108 mm, ou seja, um aumento de 2,16 mm.ano⁻¹. Nesse estudo é feita uma previsão que o nível médio no mar poderá subir mais 152 mm de 2000 até 2030, gerando um aumento de 5,07 mm.ano⁻¹ devido às alterações climáticas (Philips *et al*, 2015). Em Portugal, de acordo com a análise das séries temporais do marégrafo de Cascais é determinado um aumento de 2,20 mm.ano⁻¹ entre 1999 e 2004, e um aumento de 4,10 mm.ano⁻¹ entre 2005 e 2016 (Antunes, 2016). Segundo o Instituto Hidrográfico (I.H.) português, pela análise em vários portos em todo o globo, verifica-se um aumento do nível médio das águas do mar de 1,75 mm.ano⁻¹.

A afluência de água salgada provoca danos associados à corrosão nas tubagens e equipamentos na rede de drenagem, e na própria ETAR. Para além destes danos, também provoca o aumento do caudal de água a elevar em E.E. provocando sobrecustos em energia elétrica pela elevação do caudal extra. No sistema de King County em Seattle é estimada a entrada de $[3,8 - 7,6] \times 10^6 \text{ m}^3.\text{ano}^{-1}$ de água salgada através da rede de drenagem. Para prevenção deste problema é de extrema importância a elaboração de um cadastro de infraestruturas que sejam responsáveis pela entrada de água e também de infraestruturas que poderão estar em risco perante o fator de aumento do nível médio de água do mar (Philips *et al*, 2015).

Modelos de previsão do comportamento da mistura de água residual com água salgada têm sido criados tanto a uma, duas ou três dimensões. Algum *software* de Computed Fluid Dynamics (CFD) tem sido usado para estudar o problema na rede de drenagem. Os resultados mostram que a rede de drenagem oferece boas condições de mistura para estes dois fluídos com densidades bem distintas (Wei e Zhong-min, 2006).

O aumento do nível médio das águas do mar provoca alterações no bom funcionamento de alguns dispositivos de segurança de infraestruturas tanto na rede de drenagem como na ETAR, como é o caso de estruturas de descargas de emergência ou de *by pass*. Estas infraestruturas, que geralmente se situam em zonas litorais, possuem na zona do emissário uma válvula de retenção que impede a água salgada de entrar para dentro da infraestrutura. Com o aumento do nível médio da água na zona, acompanhado por um período de preia-mar, pode gerar uma pressão hidrostática demasiado elevada que não permita a abertura da válvula e a saída do caudal da descarga de emergência. Ao suceder esta situação o nível hidrostático dentro da infraestrutura tenderá a subir e poderá provocar danos nos equipamentos e na infraestrutura (Metcalf & Eddy, 2014).

2.4. REDES DE DRENAGEM

As redes de drenagem podem receber águas residuais domésticas, industriais e águas pluviais. Existem três tipos de sistemas de redes: unitário, separativo e misto. Numa rede de drenagem unitária são aceites águas residuais e pluviais. No caso de uma rede separativa existem duas redes distintas, sem ligações entre elas, uma para águas residuais e outra para águas pluviais. Na situação de rede mista existe a conjugação das duas redes já mencionadas. Em Portugal, a construção de novas redes de drenagem é feita de acordo com a tipologia separativa. As redes de drenagem são constituídas por ramais de ligação, coletores, interceptores e emissários. Os interceptores localizam-se nas cotas do terreno mais baixas e rebem, geralmente por gravidade, o caudal afluente dos diversos coletores. Significa isto que, em zonas litorais, é recorrente ter estas infraestruturas principais localizadas perto de zonas com influência de marés. Como órgãos acessórios existem: câmaras de visita, câmaras de corrente de varrer, descarregadores de tempestade, sifões invertidos e estações elevatórias (EE). O escoamento na rede de drenagem geralmente é gravítico, mas poderão existir troços cujo escoamento é em pressão (Marques e Sousa, 2014).

Na rede de drenagem é usual a existência de odores. A existência de odores é atribuída à presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S) na fase gasosa. A produção do sulfureto de hidrogénio (H_2S) é realizada pela redução dos sulfatos (SO_4^{2-}), em condições anaeróbias pela acção das bactérias redutoras de sulfatos (BRS) (*Desulfovibrio*), bactérias essas que se encontram no biofilme presente nas tubagens da rede de drenagem (McGhee, 1991). O tempo de retenção hidráulico da rede de drenagem desempenha um papel importante na produção de sulfureto de hidrogénio (H_2S). As situações de menor caudal, como no período noturno, estão associados a maiores tempos de retenção, tempo esse que, permite às BRS um maior tempo de contacto com substrato orgânico da água residual e com os sulfatos (SO_4^{2-}), levando a um aumento do sulfureto de hidrogénio (H_2S) presente na fase gasosa. O pH e a temperatura também são parâmetros que influenciam a presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S) na fase gasosa (Zhang *et al*, 2008; Zhang *et al*, 2009; Talaiekhosani *et al*, 2016).

A presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S) é indesejável pelo facto de poder colocar em causa as condições de segurança dos trabalhadores de manutenção e operação, podendo também provocar

danos nas próprias infraestruturas. Para concentrações de 0,1 a 0,5 mg S.L⁻¹ dissolvido na água residual já são detectáveis danos de corrosão e acima dos 2 mg S.L⁻¹ os danos já são graves (Nielsen *et al*, 2005).

As redes de drenagem estão sujeitas à degradação por corrosão. A corrosão das infraestruturas e tubagens em betão deve-se à presença de ácido sulfúrico (H₂SO₄). O ácido sulfúrico (H₂SO₄) é gerado pela oxidação do ácido sulfídrico (H₂S) pela bactéria *Thiobacillus* presente no biofilme do topo das tubagens (McGhee, 1991). A oxidação dá-se quando na rede de drenagem existe a presença de oxigénio, O₂, mesmo em reduzidas concentrações (Nielsen *et al*, 2005; Talaiekhzani *et al*, 2016):



O ácido sulfúrico (H₂SO₄) acidifica biofilme e promove o ataque químico ao betão, e é estimado ser responsável pela redução da espessura do topo da tubagem de 1 a 10 mm.ano⁻¹ (Zhang *et al*, 2008). Estes danos nas infraestruturas são responsáveis por significativos acréscimos de custos à exploração e manutenção às entidades gestoras destes sistemas.

Estações Elevatórias

As estações elevatórias (EE) de águas residuais têm por objetivo receber água residual afluenta e aumentar a sua energia, elevando-a para um troço a uma cota superior. Para proteção dos equipamentos da EE é geralmente concebida uma etapa de pré-tratamento (Marques e Sousa, 2014). Devido aos odores gerados ao longo da rede de drenagem, nas EE é usual uma etapa para tratamento de odores. Odores produzidos na rede de drenagem são uma das principais queixas dos habitantes às entidades gestoras. Os teores expectáveis de sulfureto de hidrogénio (H₂S) na atmosfera da rede de drenagem estão no intervalo de 5 a 10 ppm (Vollertsen *et al*, 2008; Metcalf & Eddy, 2014; Talaiekhzani *et al*, 2016).

2.5. ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS – ETAR

O enquadramento sobre ETAR é elaborado com base em alguma da bibliografia da especialidade: Metcalf & Eddy, 2014; Gray, 2004, Qasim, 1999 e Degremont, 1989.

Pré-Tratamento

O pré-tratamento é uma das etapas mais importantes para ETAR, pois oferece proteção e contribui para uma maior durabilidade da generalidade dos equipamentos e infraestruturas a jusante desta etapa. O pré-tratamento é uma etapa com forte libertação de odores que são produzidos ao longo da rede de drenagem, um dos principais contribuintes para o odor é o sulfureto de hidrogénio (H_2S). Esta etapa encontra-se, geralmente, num edifício denominado obra de entrada, que é dotado de um sistema de ventilação para controlo de odores.

O pré-tratamento consiste em operações unitárias que retiram do afluente bruto componentes indesejáveis. Geralmente a primeira etapa é a gradagem grossa, com grades com espaçamento superior a 6 mm. A gradagem grossa permite proteger equipamentos a jusante de pedras, pedaços de madeira, sacos de plástico, garrafas, e de uma enorme diversidade de outros objetos. Segue-se uma gradagem fina com espaçamento entre grades menor que 6 mm, que retira partículas de menores dimensões. De seguida, é usual uma etapa de desarenação e desengorduramento. Esta etapa pode ocorrer em tanque com arejamento, permitindo ascensão e acumulação de partículas menos densas e gorduras na interface líquido-atmosfera, sendo posteriormente removidas por raspagem. No fundo do tanque dá-se a acumulação de partículas mais densas, como as areias, que são removidas por bombagem e transportadas para um classificador de areias. A desarenação é muito importante, pois nos circuitos hidráulicos em pressão, a areia tenderá a ter um poder muito abrasivo, danificando os equipamentos e tubagens. Os subprodutos do pré-tratamento são os gradados, as areias e gorduras. É importante a aplicação de estratégias de remoção de água destes subprodutos para diminuir os volumes de resíduos a transportar a destino final, causando um impacto económico positivo na exploração da ETAR, no caso das gorduras, por vezes, podem ser encaminhadas para o processo de digestão anaeróbia presente na instalação.

Consoante o perfil hidráulico da ETAR, está poderá ter uma primeira etapa de elevação do caudal que chega da rede de drenagem. Esta elevação poderá ser feita por bombas centrífugas ou parafusos de arquimedes. Esta etapa, geralmente, poderá estar no início da obra de entrada protegida por uma gradagem grossa ou no fim, após o pré-tratamento.

Coagulação/Floculação

A coagulação/floculação é um processo unitário que pode estar presente em linhas principais de ETAR, mas que, geralmente aparece associado a linhas paralelas. Muitas das vezes o papel destas linhas paralelas é auxiliar o tratamento do caudal em excesso proveniente de fenómenos de precipitação mais intensos, nos casos, em que, o caudal provem de redes de drenagem unitárias. No caso de estar em linha principal, este processo tem como função auxiliar o tratamento primário, aumentando a sua eficiência de remoção de constituintes da água residual. O processo de coagulação/floculação baseia-se na dosagem de reagentes químicos à água residual. Como reagentes usuais, são usados o cloreto férrico, $FeCl_3$, e o sulfato de alumínio solúvel, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. O uso de

reagentes acresce de cuidados extra, como exemplo, ter em consideração a gama de pH ideal ao seu funcionamento e alcalinidade disponível. O cloreto férrico (FeCl_3) funciona numa gama de pH mais ampla que o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Quanto à alcalinidade, estequiometricamente, é expectável o consumo de 2,7 mg CaCO_3 por cada 1 mg de Fe adicionado, e 5,6 mg de CaCO_3 por cada 1 mg de Al adicionado. Por vezes, é necessária uma prévia adição de alcalinidade extra ao processo para garantir a sua eficiência. Um dos reagentes usados como auxílio é a cal, que pode estar na forma sólida de cal viva, CaO, para ser diluída em água, ou em solução na forma de cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, também conhecida como leite de cal. As águas residuais domésticas, geralmente, têm um pH na gama requerida, não sendo necessária uma grande correção de pH. O pH de funcionamento do sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) varia [6,0 – 7,4] e do cloreto férrico (FeCl_3) convém ser superior a 5.

A coagulação/floculação desenrola-se em dois compartimentos. O primeiro compartimento é para a mistura rápida, com um gradiente de velocidade, G, elevado no intervalo de 500 – 1 500 s^{-1} . O segundo compartimento é para a mistura lenta, com um gradiente de velocidade menor, ou decrescente se possuir mais que uma divisória, no intervalo de 30 a 100 s^{-1} . Na mistura rápida é onde são adicionados os reagentes de correção de pH e alcalinidade, e os próprios coagulantes, o cloreto férrico (FeCl_3) ou sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). Na mistura lenta, após destabilização das forças entre as partículas da água residual, é promovida a formação e agregação de flocos que ficarão retidos numa etapa subsequente de decantação.

Tratamento Primário

O tratamento primário é, geralmente, realizado por um decantador primário. O tipo de decantação é particulada, ou floculenta caso exista uma etapa anterior de coagulação/floculação. No decantador primário consegue-se remover alguns componentes presentes na água residual e ainda escumas que ficam retidas, pelos deflectores, à superfície do líquido. À decantação primária estão associados valores de eficiência de remoção de carga de SST de [50 – 70] %, de CBO_5 de [25 – 40] %, de N_{Total} [5 – 10] % e de P_{Total} [5 – 10] %. Por vezes não existe área suficiente para acomodar um decantador primário dimensionado para cargas hidráulicas usuais, sendo então necessário recorrer à aplicação de lamelas permitindo numa área menor, maiores cargas hidráulicas. Com o uso de lamelas consegue-se uma melhoria de eficiências de remoção de componentes da água residual.

A nível de operação esta etapa pode ser afetada por situações de instabilidade hidráulica que promovem a deslocação da massa de água afluyente por caminhos preferenciais, curtos circuitos hidráulicos, afetando a eficiência do processo. A diferença de 1 °C na água residual afluyente é suficiente para criar densidades diferenciais e causar instabilidade hidráulica no processo. Ou seja, se o caudal afluyente estiver a uma maior temperatura, significa que terá uma menor densidade, e que, será criada uma zona parada na parte inferior do decantador. A situação inversa poderá levar à ressuspensão de sólidos das lamelas primárias devido ao deslocamento de uma massa de água mais densa por um caminho preferencial inferior. Em situações onde o diferencial de densidades é muito significativo, é

expectável que a água com maior densidade fique retida no fundo do decantador, sendo posteriormente retirada com as lamas primárias.

Por vezes, recorre-se à remoção química de fósforo (P) para garantir os valores de descarga exigidos na licença de descarga. Uma das estratégias é o doseamento de um reagente na obra de entrada ou mesmo no canal de acesso ao decantador primário. Os reagentes mais comuns são o cloreto férrico (FeCl_3) ou o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$). A dosagem destes reagentes, para além de remover o fósforo (P), é também responsável pelo aumento de eficiência da remoção de outros componentes da água residual no tratamento primário, como por exemplo, a carga de CBO_5 , de CQO, de SST e outros. Esta segunda vantagem, por vezes, é usada como motivo principal do recurso a reagentes, tornando-se numa variante de tratamento primário melhorado.

Tratamento Secundário - Biológico

O tratamento secundário reside, fundamentalmente, na componente biologia e no seu desempenho. Existem três tipos de sistemas biológicos: com biomassa fixa, com biomassa suspensa e uma combinação de biomassa suspensa com biomassa fixa.

No sistema de biomassa fixa, a biomassa está fixa num meio estruturante que pode ser de pedra ou plástico. Quanto maior for a superfície específica do meio estruturante maior será a área disponível para a biomassa se fixar, e mais eficiente será o processo. Como exemplos de sistemas com biomassa fixa existem os leitos percoladores, discos biológicos, biofiltros e meio fixo submerso. A biomassa fixa forma um biofilme sobre o material estruturante. O biofilme divide-se, geralmente, em duas camadas. A primeira camada constituída por bactérias aeróbias e a segunda por bactérias anóxicas. Desta forma para além da remoção de matéria orgânica também se espera alguma redução de compostos azotados poluentes através do processo de nitrificação. A presença de bactérias anóxicas poderá permitir alguma desnitrificação. Estes sistemas são de fácil operação, e devem estar permanentemente humedecidos, por exemplo, através de estratégias de recirculação do caudal. O maior problema é a colmatação por crescimento excessivo da biomassa.

No sistema de biomassa suspensa, a biomassa encontra-se suspensa em solução. A solução encontra-se em permanente agitação, ora por arejamento, ora por electroagitador. O nome mais usual deste sistema é lamas ativadas. A biomassa é mantida em tanques cujas formas mais recorrentes são a retangular ou a oval. A biomassa suspensa pode ser mantida em três condições: aerobiose, anoxia e anaerobiose. Em condições de aerobiose pretende-se manter uma concentração $[1 - 2] \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ dissolvido para garantir condições ideais ao funcionamento da biomassa aeróbia. O oxigénio pode ser transferido para o meio aquoso através arejadores de superfície ou por arejadores submersos que libertam bolhas de ar pressurizado. Para o cálculo das necessidades de oxigénio do processo são tidas em conta as seguintes componentes: a respiração endógena da biomassa, a síntese de novos microrganismos e, quando necessário, o processo de nitrificação. Em condições anóxicas a presença de oxigénio dissolvido é aproximadamente nula, sendo que o oxigénio disponível em solução encontra-

se, maioritariamente, na forma de nitritos (NO_2^-) e nitratos (NO_3^-). Estes componentes são usados no processo de desnitrificação que liberta o azoto (N_2) na forma gasosa. Em anaerobiose o oxigénio não se encontra presente, nem na forma de O_2 dissolvido nem na forma de nitritos (NO_2^-) e nitratos (NO_3^-). Estas três condições podem ser conjugadas em diversas configurações para garantir os níveis de tratamento pretendidos. As condições aeróbias são usadas para a remoção de matéria orgânica (C). As condições anóxicas conjugadas com aeróbias são usadas para remoção de compostos de azoto (N) através de processos de nitrificação e desnitrificação. As condições anaeróbias conjugadas com aeróbias são usadas para remoção de compostos de fósforo (P). Uma conjugação das três condições consegue conciliar a remoção matéria orgânica (C), compostos de azoto (N) e compostos de fósforo (P). Para além das necessidades de oxigénio, já referidas, existem as necessidades de nutrientes que poderão ser expressas através de uma razão expedita: $100 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (CBO_5) : $5 \text{ mg N} \cdot \text{L}^{-1}$ (N) : $1 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1}$ (P), ou seja, para remoção de $100 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (CBO_5) são necessários $5 \text{ mg N} \cdot \text{L}^{-1}$ e $1 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1}$.

No controlo do processo de lamas ativadas são usados parâmetros para controlar o comportamento da biomassa, alguns dos parâmetros mais usados são: carga mássica (F/M); carga volúmica (f/v); Índice Volúmico de Lamas (IVL) (ou SVI pela terminologia inglesa) e Idade de Lamas (IL) (ou SRT pela terminologia inglesa); Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) e razão de recirculação de lamas. Garantindo as condições ideais para a biomassa, existe favorecimento da formação de flocos. As boas condições dos flocos favorecem uma boa eficiência na etapa de separação entre lamas e efluente tratado biologicamente. Para esta separação, grande parte das vezes, recorre-se a um decantador secundário, e, mais recentemente, a membranas separativas (MBR pela terminologia inglesa) em situações de limitação de espaço para implantação de decantadores secundários. Outra estratégia que não necessita de decantador secundário, é no mesmo tanque de arejamento fazer um tratamento em fases descontínuas (SBR pela terminologia inglesa): entrada de afluente, arejamento, decantação, extração de lamas em excesso.

No sistema que combina biomassa fixa com biomassa suspensa predominam os aspetos já referenciados anteriormente para ambos os sistemas. A junção de ambos os sistemas é muitas vezes feita com vista a melhorar instalações pré-existentes que tenham excedido a sua capacidade de tratamento ou para reduzir a área de implantação da ETAR. Alguns exemplos: combinação de processos de leitos percoladores para melhorar a qualidade do efluente final de um processo de lamas ativadas, pré-existência de leitos percoladores que deixaram de dar resposta às necessidades de tratamento com ampliação de uma etapa de tratamento com lamas ativadas; ou tanque de lamas ativadas com meio estruturante móvel para fixação de biomassa fixa, Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR pela terminologia inglesa).

A remoção química de fósforo (P) também pode ser feita no tratamento biológico. Os pontos de dosagem comuns são à entrada dos reatores biológicos ou no canal de acesso ao decantador secundário.

Tratamento Terciário

O tratamento terciário permite um melhoramento da qualidade do efluente do tratamento biológico e, em alguns casos, do tratamento primário avançado que recorre a coagulação/floculação. Esta operação de tratamento poderá permitir um efluente final a descarregar no meio recetor com melhor qualidade ou uma água para reutilização. Os problemas de escassez de recursos hídricos em muitas regiões têm impulsionado o uso deste tipo de tratamento. Os fins para reutilização deste efluente poderão ser os mais variados, tais como, uso interno na própria ETAR e EE associadas, rega de culturas agrícolas, rega de jardins públicos e, em alguns casos, para produção de água potável renovando o ciclo urbano da água. Alguns dos principais processos de afinação do efluente final poderão ser: filtração; separação por membranas: ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa; adsorção por carvão ativado e permuta iónica. A maioria destas estratégias produzem um concentrado que poderá ser reenviado para a obra de entrada da ETAR. Por vezes, se o efluente do tratamento biológico contiver demasiados sólidos pode levar a colmatações frequentes.

Desinfeção

A desinfeção permite eliminar possíveis microrganismos patogénicos, coliformes totais, que tenham persistido no efluente final e também garantir o cumprimento dos limites na licença de descarga do meio recetor para esses microrganismos. Os coliformes totais podem ser bactérias, protozoários e vírus. Alguns processos usuais de desinfeção recorrem ao uso de reagentes como: cloro gasoso (Cl_2); o dióxido de cloro (ClO_2); o hipoclorito de sódio (NaClO) e o ozono (O_3). Estes reagentes têm a capacidade de oxidar a parede celular dos organismos patogénicos, destruindo-os. O uso de reagentes à base de cloro reativo trás a possibilidade de produção de trihalometanos, THM, que são considerados cancerígenos. No caso do cloro gasoso são levantadas questões de segurança elevadas no seu manuseamento. Os contentores de cloro necessitam de estar em divisões isoladas e protegidas com sistemas de deteção de fugas, e respetiva ventilação. No uso de reagentes com cloro é usual, após a etapa de cloragem, a existência de uma etapa para descloragem para diminuir o impacte que o cloro residual poderá criar na flora e fauna em volta do emissor da descarga final. Outro processo usual de desinfeção é o uso de radiação ultra-violeta (UV) para causar danos fotoquímicos nos ácidos nucleicos, DNA e RNA, dos microrganismos patogénicos. Os danos provocados no DNA e RNA levam à inativação da célula e modificação de informação genética a vários níveis, incluindo o da sua reprodução. O uso de radiação ultra-violeta (UV como processo de desinfeção terá de ter em conta o impacte na sua eficiência provocado pela presença de partículas e outras substâncias que absorvem a radiação. O uso na ETAR de reagentes como o cloreto férrico (FeCl_3) pode levar a que algum ferro residual que não tenha ficado retido na ETAR absorva a radiação UV, diminuindo a sua eficiência. Um problema comum em sistemas de UV é o crescimento de biofilme em torno das lâmpadas, o que também provoca quebras significativas no rendimento da desinfeção.

Espessamento

O espessamento é usado como estratégia para aumentar a concentração de sólidos nas lamas, desta forma é possível diminuir caudal de lamas a tratar numa etapa posterior. O espessamento poderá ser aplicado às lamas primárias, às lamas biológicas ou a ambas em simultâneo, após mistura. Devido à presença de partículas de maior dimensão ou pela presença de emaranhados filamentosos pode ser equacionada uma etapa de trituração ou de gradagem para evitar bloqueios nos equipamentos do circuito de lamas. Geralmente, no circuito de lamas, são usadas bombas volumétricas devido à elevada concentração de sólidos das lamas. Algumas estratégias de espessamento são: por gravidade nos próprios decantadores, por gravidade em espessador próprio, por mesas de espessamento, por flotação com ar dissolvido, por centrífuga ou por tambores rotativos. Para melhorar a eficiência do espessamento por vezes existe uma etapa de coagulação/floculação com adição de polielectrólito para formação de flocos de maiores dimensões. As escorrências destes processos retomam à obra de entrada da ETAR e são importantes ter em consideração no balanço de massas da ETAR.

Estabilização de Lamas

A estabilização de lamas permite a remoção de organismos patogénicos e a redução da fração de sólidos voláteis. As principais estratégias de estabilização são: por adição de cal; por digestão aeróbia psicrófila, mesófila e termófila; digestão anaeróbia psicrófila (menor que 20 °C), mesófila (aproximadamente nos 35 °C) e termófila (superior a 50 °C); e por compostagem.

A adição de cal, ou estabilização alcalina, atua por inibição dos organismos patogénicos através do aumento do pH. Uma semelhante estratégia é usada na etapa de higienização, posterior à desidratação.

A digestão aeróbia é um processo não muito recorrente devido aos custos de arejamento a que está sujeito. Permite, igualmente, uma redução de matéria orgânica presente nas lamas. Pode ser otimizada se usada num sistema fechado na gama termófila. Este processo não gera biogás que permita recuperar alguma da energia gasta no processo.

A digestão anaeróbia na gama mesófila é o processo mais comum. O digestor poder ser de um estágio em mistura completa ou estratificado, ou de dois estágios sendo um de mistura completa e outro estratificado. Na presença de digestor estratificado é importante ter em consideração as características das escorrências, que retomam à obra de entrada, no balanço de massas da ETAR. A digestão anaeróbia é uma etapa que depende da escala da ETAR. Geralmente, é aplicada em ETAR de média a grande escala pois, a digestão anaeróbia, permite diminuir substancialmente a quantidade de lamas produzidas por etapas anteriormente mencionadas. Este aspeto já é interessante do ponto de vista económico, mas ainda se pode tornar mais aliciante com o potencial energético do biogás produzido. O biogás pode ser usado para manutenção da temperatura no digestor e, quando economicamente viável, utilizado por cogeração, o que permite, não só o aquecimento das lamas do digestor, como também a geração de energia eléctrica, diminuindo a dependência eléctrica, e custos

associados, da ETAR. Devido à redução de matéria volátil, na saída do digestor, a concentração de sólidos nas lamas digeridas é geralmente mais baixa que a inicial. Os principais problemas associados à digestão anaeróbia são a precipitação de estruvite nas tubagens de lamas, a presença de siloxanos e sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. A estruvite é um mineral que geralmente tem como agente limitante o ião fosfato (PO_4^{3-}). O sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás provem da redução dos sulfatos (SO_4^{2-}) afluentes à digestão anaeróbia pelas bactérias redutoras de sulfatos (BRS).

A compostagem é um processo que necessita da adição de um meio estruturante às lamas para criar espaços para circulação de ar. Esse meio estruturante pode ser fornecido por outros resíduos, por exemplo, resíduos urbanos ou florestais. É um processo que pode ser realizado em áreas abertas ou confinadas. Em áreas abertas a matéria é arrumada em pilhas que vão sendo revolvidas e, se necessário, humedecidas até a um estado estável e de maturação aceitável.

Desidratação

A desidratação é uma operação que permite retirar um grande teor de água das lamas afluentes. Para uma melhor eficiência pode ser adicionado polielectrólito que permite a formação de flocos mais densos. As principais estratégias de desidratação são: centrífugas, filtros prensa, filtros banda, parafuso compressor e leitos de secagem. A centrífuga promove uma separação de fases através da aceleração centrípeta que impulsiona os sólidos contra as paredes do tambor rotativo. Os sólidos são depois extraídos por um parafuso sem fim interno para um dos extremos da centrífuga. Um dos parâmetros de controlo de funcionamento da centrífuga é a velocidade diferencial entre o tambor e o parafuso. O filtro prensa consegue elevadas concentrações de lamas desidratadas, e por essa característica o transporte destas lamas por tubagem não é o mais indicado, sendo geralmente usadas passadeiras rolantes que transportam as lamas para o contentor. Os filtros banda exercem compressão nas lamas através de duas telas. Esta técnica consome água na lavagem das telas que segue com as escorrências para a obra de entrada. O parafuso compressor é um parafuso sem fim cujo o espaço entre espirais vai diminuindo ao longo do percurso, provocando a compressão e a separação das escorrências através de pequenos orifícios. O leito de secagem é uma solução que depende muito da localização da ETAR. É um processo mais económico, sendo que os efeitos de diluição provocados pela chuva poderão ser minimizados pela construção de uma estrutura de proteção. Esta estrutura poderá funcionar como estufa, mantendo uma temperatura mais elevada no interior e aumentando o rendimento.

Higienização

A higienização é uma etapa que permite estabilizar lamas após desidratação através da adição de cal viva, CaO . Este procedimento eleva o pH causando inativação de microrganismos patogénicos. A adição de cal viva gera uma reação exotérmica que em doses muito elevadas pode elevar a

temperatura das lamas acima dos 50 °C. Este aumento de temperatura promove alguma evaporação de água que pode ser responsável por um aumento em 1% da concentração de sólidos das lamas finais.

Deposição em Destino Final

O destino final das lamas desidratadas irá depender de fatores referentes às estratégias da ETAR e de características da própria água residual. Certos reagentes usados no processo de tratamento ou componentes da água residual poderão afetar a qualidade das lamas. A qualidade é determinada por análises a diversos constituintes. Consoante a qualidade atribuída, poderão ser usadas para fins agrícolas, nos seus diversos graus, ou depositadas em aterros como camadas entre estratos de resíduos.

Tratamento da Fase Gasosa

Algumas etapas da ETAR produzem odores e libertam poluentes para a atmosfera. Como principais contribuintes, considera-se a obra de entrada, o tratamento primário, o espessamento e a desidratação. Estas etapas, geralmente, estão cobertas e são ventiladas através do circuito de ar da ETAR. Este circuito retira o ar do interior das instalações e envia-o para tratamento. As estratégias de tratamento da fase gasosa são: por lavagem química ou por biofiltros. A lavagem química (ou scrubber pela terminologia inglesa) pode ser feita pela passagem do ar numa solução ácida e posteriormente por uma solução básica, sendo, o ar, depois libertado para a atmosfera. Ambas as soluções precisam de regeneração após algum período de utilização. No biofiltro o ar é tratado por microrganismos que estão presentes num meio estruturante humedecido. A qualidade de tratamento é assegurada pelo funcionamento biológico dos microrganismos.

2.6. IMPACTES DA AFLUÊNCIA DE ÁGUA SALGADA EM REDES DE DRENAGEM E PROCESSOS UNITÁRIOS DE ETAR

Os impactes da afluência de água salgada na rede de drenagem podem ser mitigados através de duas opções, a prevenção inicial ou a remediação pela atuação ao longo ou no final de linha do problema (Zhang *et al*, 2008; Firer *et al*, 2008; Talaiekhosani *et al*, 2016). Sendo que a melhor solução a nível de custos, a médio e longo prazo, nesta situação, será a atuação o mais a montante possível do problema, ou seja, na rede de drenagem. Desta forma previnem-se danos nas infraestruturas da rede de drenagem e nas infraestruturas da ETAR. Danos causados por esta situação são responsáveis por aumentar os custos de exploração e manutenção das entidades gestoras destes sistemas (Philips *et al*, 2015). Ao aplicar a estratégia de prevenção é necessário realizar um cadastro pormenorizado e

atualizado das infraestruturas da rede de drenagem e determinar quais os pontos mais vulneráveis e que devem ter intervenções prioritárias (Talaiekhzani *et al*, 2016; Phillips *et al.*, 2015)

Rede de Drenagem

A água proveniente da afluência de água salgada pode entrar na rede de drenagem por infiltração através das junções entre as tubagens, entre tubagens e caixas de visita, por danos fissurais ao longo da rede, por descarregadores de tempestade e por descarregadores de superfície de EE. A água salgada afluyente possui propriedades diferentes da água residual.

O acréscimo de sulfatos (SO_4^{2-}) na água residual leva a um aumento do crescimento e atividade das bactérias redutoras de sulfatos (BRS) e um conseqüente aumento de sulfureto de hidrogénio (H_2S). O sulfureto de hidrogénio (H_2S) corrói estruturas metálicas e contribui para a formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) que provoca a corrosão do betão nas tubagens da rede de drenagem. As bactérias presentes no biofilme do topo da tubagem que oxidam o sulfureto de hidrogénio (H_2S) a ácido sulfúrico (H_2SO_4) têm assim condições para um crescimento exponencial (Jensen *et al*, 2011). Em condições normais é estimada a redução do topo da tubagem em betão de 1 a 10 mm.ano⁻¹ devido ao ataque químico ao betão provocado pelo ácido sulfúrico (H_2SO_4). Com a afluência de água salgada este facto pode ser, em muito, agravado provocando um acréscimo de custos de manutenção da rede de drenagem bastante pesado à entidade gestora. O acréscimo de custos deve-se à reparação dos danos e aplicação de estratégias de mitigação do fenómeno. Como medidas de prevenção é usual a implementação de válvulas de maré em descarregadores de tempestade, aplicação de tintas e revestimentos plásticos protetores em volta das tubagens e alteração de componentes de certos equipamentos para materiais mais resistentes às novas condições (Firer *et al*, 2008; Zhang *et al*, 2008; Talaiekhzani *et al*, 2016).

Estações Elevatórias da Rede de Drenagem

Em EE a afluência de água salgada pode dar-se diretamente através do descarregador de superfície cujo emissário está numa zona litoral que é afetada pela variação de marés. Para evitar este fenómeno é usual estes emissários estarem equipados com uma válvula de retenção (ou válvula de maré) que impede a entrada de água para a EE.

Á água salgada tem propriedades diferentes da água residual. Mas ambas são águas muito agressivas para os equipamentos. Para evitar danos é necessário ter os equipamentos com materiais e proteções indicadas para que o seu período de vida útil seja o maior possível. A água salgada é uma água muito corrosiva para certos materiais metálicos. Para evitar essa corrosão terão de ser usados equipamentos com materiais, ou ligas metálicas, resistentes a essas condições. Este tipo de materiais são muito mais caros que os convencionais e, por vezes, apenas conseguem alargar um pouco mais o período de vida útil comparando com os convencionais.

Um dos principais impactes da afluência de água salgada em EE é de carácter económico. Para além dos danos em equipamentos, a afluência de água salgada incrementa os custos associados à eletricidade consumida pelos equipamentos do grupo elevatório de caudal afluyente. O aumento de caudal afluyente à EE poderá provocar situações de descarga de emergência do mesmo, através da descarga de superfície ou pelo fecho da EE e, conseqüente, saída do caudal pelo *by pass* à EE. Estas situações levam à rejeição de água residual para o meio aquático sem qualquer tratamento.

ETAR

A afluência de água salgada também provocam danos nas diversas etapas, estruturas e equipamentos da ETAR. Estes danos são causados pelas diferentes características e propriedades da água salgada. De forma geral, às diferentes etapas, um dos danos mais comuns é a corrosão e deterioração de equipamentos e de infraestruturas da ETAR. A nível económico estes danos são responsáveis por uma fração crescente nos custos de exploração. O aumento de caudal afluyente cria gastos energéticos em ETAR que, devido ao perfil hidráulico, recorram a equipamento de elevação para o caudal afluyente.

Pré-Tratamento

A água salgada, devido ao seu alto teor em sulfatos (SO_4^{2-}), irá potenciar o aumento da produção de sulfureto de hidrogénio (H_2S) na rede de drenagem e, por conseqüente, na obra de entrada. Devido ao aumento da massa de sulfatos (SO_4^{2-}) as concentrações de sulfureto de hidrogénio (H_2S) poderão ser superiores às habituais neste processo. O aumento da concentração de sulfureto de hidrogénio (H_2S) na componente gasosa destas instalações poderá ser significativo ao ponto de aumentar o número alarmes disparados por excesso de sulfureto de hidrogénio (H_2S), pelos dispositivos de segurança e monitorização que este tipo de instalações possuem. Desta forma, o dimensionamento da etapa de desodorização poderá ter de ser revisto, com possível incremento dos custos associados. Elevados teores de sulfureto de hidrogénio (H_2S) aumentam o risco para a saúde dos trabalhadores responsáveis pela manutenção e operação.

Coagulação/Floculação

A água salgada poderá criar interferências no processo através dos seus compostos iónicos dissolvidos. Este facto levará à diminuição da eficiência do processo ou até a uma possível alteração do reagente usado. Outro impacte é redução da alcalinidade, pois como já referido, não é espectável um incremento significativo de alcalinidade por parte da água salgada. Este facto irá interferir com o rendimento do reagente e diminuir o poder tampão da água residual afluyente.

Tratamento Primário

A água salgada é mais densa que a água residual doméstica, este facto conjugado com o tempo de retenção hidráulico da decantação primária poderá gerar fenómenos de estratificação. Isto interfere com a dinâmica do órgão de decantação. Como já referido anteriormente, existe a possibilidade de criar circuitos preferências de escoamento da massa de água no órgão provocado pelo diferencial de densidades e/ou temperaturas das massas de água. Este movimento de massas de água pode levar a ressuspensão de sólidos diminuindo a eficiência da decantação (Metcalf & Eddy, 2014). Devido à maior densidade da água salgada, esta irá ficar retida no fundo do órgão e será retirada pelas lamas resultantes. Este facto provoca o aumento da afluência de sulfatos (SO_4^{2-}) a etapas posteriores.

Tratamento Secundário – Biológico

O tratamento biológico de água residual é afetado pela salinidade. Ou seja, os processos de remoção de carbono (C), remoção de azoto (N) e remoção de fósforo (P) são afetados, isto porque a salinidade provoca efeitos negativos na biomassa responsável por estes processos. O principal efeito negativo é a plasmólise das células dos microrganismos. A plasmólise provoca a diminuição do volume das células pela saída de água do meio hipotónico, interior da célula, para o meio hipertónico, o conteúdo do reator com água salgada (Kargi e Dinçer, 1998). Está reportado o facto da diminuição das dimensões dos microrganismos provocar problemas de obstrução mais frequentes nas membranas de Reatores Biológico com Membranas (MBR) (Mannina *et al*, 2016).

A aclimatização gradual à salinidade, por parte da biomassa presente no reator, permite uma boa capacidade de recuperação quando a biomassa fica exposta a variações de salinidade (Mannina *et al*, 2016). Alterações bruscas na salinidade do reator biológico têm consequências mais adversas que variações graduais (Kargi e Dinçer, 1998).

A remoção biológica de matéria orgânica, determinada pela CBO_5 , é reduzida em 30%, quando em água residual doméstica são adicionados 30 g NaCl.L^{-1} . O processo contrário, com um tratamento biológico aclimatado à salinidade, com uma solução de 30 g NaCl.L^{-1} , ao ser adicionada água residual doméstica de baixa salinidade a eficiência de remoção de matéria orgânica, determinada pela CBO_5 , diminuiu 75% (Kargi e Dinçer, 1998). A remoção de azoto amoniacal (NH_4^+) pela nitrificação também é afetada.

Devido à redução de taxa cinética de degradação de matéria orgânica, avaliada pela CBO_5 , para se manter a mesma eficiência de tratamento é aconselhável fazer um tratamento biológico com uma razão de F/M baixa (Kargi e Dinçer, 1998; Mannina *et al*, 2016). Desta forma, em processo, a diminuição da carga mássica (F/M) traduz-se num aumento da concentração de microrganismos (MVS) presentes no reator biológico ou tanque de arejamento. Esta assunção é reiterada pela seguinte expressão:

$$F/M = \frac{\text{Massa de CBO}_5 \text{ a remover}}{\text{Massa de Microrganismos}} = \frac{Q \times S_0}{V \times X} \quad (2-2)$$

(Metcalf & Eddy, 2014)

Onde,

F/M – carga mássica é a razão entre a massa do substrato orgânico afluyente ao reator biológico e a massa de microrganismos responsáveis pela sua degradação (kg CBO₅.kg SSV⁻¹.dia⁻¹);

Q – caudal afluyente ao reator biológico (m³.dia⁻¹);

S₀ – concentração de matéria orgânica (avaliada pela CBO₅) afluyente ao reator biológico (kg CBO₅.m⁻³ = g CBO₅.L⁻¹)**;

V – volume do reator biológico – (m³);

X – concentração de microrganismos* no reator biológico (kg SSV.m⁻³ = g SSV.L⁻¹)**;

*MVS – Matéria Volátil em Suspensão

** (g.L⁻¹ = mg.L⁻¹ x 1 000 mg.g⁻¹)

A salinidade ao retirar peso e volume às células da biomassa está a gerar lamas menos concentradas e a diminuir a eficiência da decantação, podendo levar a perda excessiva de sólidos pelo efluente secundário (Kargi e Dinçer, 1998; Mannina *et al*, 2016). Esta situação poderá levar a situações de incumprimentos dos valores de descarga referidos na licença da ETAR.

Para além da estratégia de baixar a carga mássica (F/M) e aumentar a quantidade de biomassa no reator ter impacte nas necessidades de oxigénio para a respiração endógena dos microrganismos, a salinidade do meio também provoca impactes. Tendo em conta que o aumento da salinidade provoca diminuição da concentração de saturação de oxigénio dissolvido (O₂) no tanque de arejamento. Ou seja, para igual quantidade de oxigénio dissolvido em solução o rendimento de transferência será menor, quanto maior for a salinidade do meio. Conjugados estes dois fatores pode-se admitir um acréscimo das necessidades de oxigénio (O₂) a fornecer no reator para manter a eficiência do processo. Este acréscimo poderá acarretar custos energéticos à exploração da ETAR. Para estimar teoricamente qual o acréscimo percentual de oxigénio necessário fornecer devido ao aumento de salinidade pode-se usar a expressão de cálculo da capacidade de transferência de oxigénio, SOTR, (Metcalf & Eddy, 2014). Este processo de estimativa e valores determinados estão presentes no capítulo da metodologia.

Como referido, anteriormente, na etapa de decantação primária, as variações de temperatura, e densidade do fluido poderão levar à existência de circuitos preferenciais, curtos circuitos hidráulicos, e fenómenos de estratificação que poderão, também, afetar o processo de decantação secundária. Estes efeitos poderão ter um menor impacte no processo de decantação secundária, isto porque a soma do volume do reator biológico com o volume do decantador secundário, juntos, geram um volume total muito superior, comparando com a decantação primária, apresentando assim um maior grau de resiliência a variações. Afluências de água salgada conjugadas com o caudal de ponta horária poderão aumentar ainda mais a perda de matéria suspensa pelo efluente tratado.

Tratamento Terciário

No que respeita ao tratamento terciário por radiação ultra-violeta (UV), este processo poderá ver a sua eficiência reduzida devido ao possível aumento de matéria suspensa perdida pela decantação secundária que irá interferir com radiação. O aumento da salinidade do efluente poderá causar impactes nos usos da água a reutilizar, por exemplo, excesso de salinidade para uso em rega.

Espessamento

A perda de volume das células dos microrganismos, devido à salinidade, poderá ser vantajoso para processos de espessamento de lamas biológicas por flotação. Processos que dependam do peso e dimensões dos microrganismos serão afetados, por exemplo, espessamento por gravidade, por tambores rotativos ou centrífugas (Kargi e Dinçer, 1998). As diferentes propriedades iónicas da água salgada poderão levar a interferências com reagentes usados para auxiliar o espessamento, como por exemplo, os polielectrólitos. A própria densidade da água salgada poderá provocar estratificação levando a uma diminuição do rendimento do processo de espessamento por ação gravítica.

Estabilização de Lamas

No tratamento anaeróbio de efluentes industriais com elevada salinidade e/ou condutividade elétrica pode verificar-se a alteração do processo anaeróbio e da respetiva microbiologia pré-existente. Num digestor anaeróbio com condutividade elétrica superior a $30\,000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Vrieze *et al* (2016) refere a ocorrência de passagem de um processo de digestão anaeróbia para um processo de fermentação resultando num decréscimo acentuado da produção de metano, para um aumento da produção de carboxilato.

A digestão anaeróbia pode ser inibida por água residual com elevada salinidade conduzindo à diminuição de produção de biogás. Na digestão anaeróbia, devido à elevada diversidade de microrganismos, a aclimação e recuperação do processo alvo de variações de salinidade é possível (Vrieze *et al*, 2017; Roberts *et al*, 2016).

O aumento da afluência de sulfatos (SO_4^{2-}) em excesso à digestão anaeróbia leva ao aumento de compostos de enxofre (H_2S , HS^- e S^{2-}) em solução provocado pela atividade das bactérias redutoras de sulfatos (BRS). Altos teores de enxofre (S) dissolvido no conteúdo do digestor podem interferir com a atividade de outros microrganismos nele existentes. Uma das interferências quantificadas é o impacto na produção de metano pelas bactérias metanogénicas, sendo que a possível predominância de BRS, leva a um aumento de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás.

Desidratação

O uso de centrífugas com velocidade muito elevada pode levar à passagem do ácido sulfídrico (H_2S) em solução nas lamas digeridas para a atmosfera do edifício de desidratação na forma gasosa de sulfureto de hidrogénio (H_2S) (Novak e Park, 2010). Este processo poderá levar a um aumento do consumo de reagentes e de custos associados na etapa de tratamento da fase gasosa. O aumento da presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S) na atmosfera do edifício de desidratação pode levar à corrosão de componentes metálicos da infraestruturas e dos equipamentos. Maior teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) na atmosfera do edifício gera odores incomodativos aos trabalhadores da ETAR, podendo até atingir concentrações que sejam tóxicas.

Higienização

O aumento de temperatura gerado pela cal viva ou cal apagada pode provocar uma maior libertação do ácido sulfídrico (H_2S) remanescente nas lamas desidratadas para a atmosfera do edifício na forma de sulfureto de hidrogénio (H_2S) (Talaiekhosani *et al*, 2016).

Deposição em Destino Final

Presença de ácido sulfídrico (H_2S) nas lamas desidratadas pode formar ácido sulfúrico, H_2SO_4 , e gerar uma possível acidificação do solo. Este tipo de lamas tenderão a libertar um odor mais intenso pela presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S).

Tratamento da Fase Gasosa

O aumento de sulfureto de hidrogénio (H_2S) na atmosfera do edifício da obra de entrada e do edifício da desidratação provoca um aumento do consumo e custos com reagentes na etapa de tratamento de gases (Metcalf & Eddy, 2014). Em algumas estratégias de tratamento do biogás por via biológica, através de um depurador biológico (ou *bioscrubber* pela terminologia Inglesa), é gerado um subproduto com alto teor em sulfatos (SO_4^{2-}) produzido pela oxidação do sulfureto de hidrogénio (H_2S). Este subproduto é geralmente enviado para o início do tratamento na obra de entrada podendo gerar uma acumulação de sulfatos (SO_4^{2-}) no sistema da ETAR e o conseqüente possível aumento de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás da digestão anaeróbia (Ho *et al*, 2013).

2.7. DIGESTÃO ANAERÓBIA E COGERAÇÃO

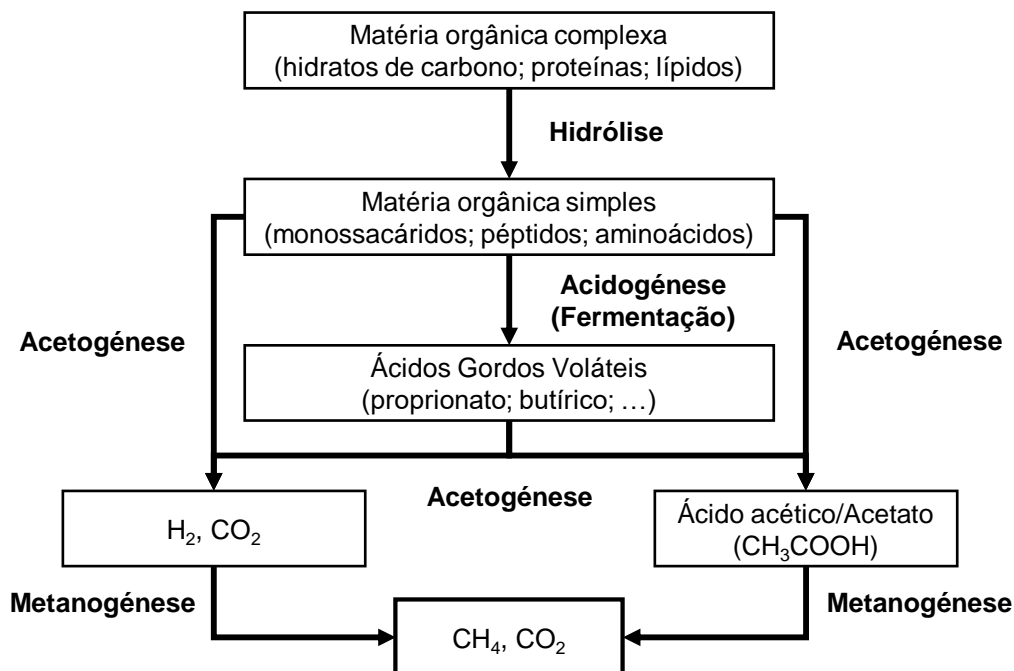
A digestão anaeróbia é composta por diferentes etapas que estão representadas na Figura 2-4, sendo estas, reguladas pela atividade de bactérias. A primeira etapa é a hidrólise onde os compostos orgânicos complexos solúveis são decompostos em compostos orgânicos mais simples, os monómeros, pelo processo de hidrólise. A segunda etapa é a acidogénese também referida como fermentação. Nesta etapa as bactérias transformam compostos orgânicos simples solúveis em ácidos gordos voláteis (propionato, butírico, ...), dióxido de carbono (CO₂) e hidrogénio (H₂). Também pode ser gerado ácido acético (CH₃COOH) através da fermentação de ácidos gordos de cadeias menores. Segue-se a etapa de acetogénese que prolonga a fermentação de modo a obter subprodutos ainda mais simples. Na acetogénese os ácidos gordos gerados anteriormente são, uma vez mais, degradados e geram ácido acético, também denominado por acetato, CO₂ e H₂. Por último a etapa da metanogénese é conduzida por bactérias metanogénicas. Estas bactérias dividem-se em dois grupos, umas usam como substrato compostos muito simples como o acetato, outras usam o CO₂ e H₂, como se pode observar pelas seguintes expressões:



(Metcalf & Eddy, 2014)



(Metcalf & Eddy, 2014)



(Adaptado Metcalf & Eddy, 2014; Degrémont, 1989; Haandel e Lettinga, 1994)

Figura 2-4 – Etapas da digestão anaeróbia.

No processo de digestão anaeróbia os principais fatores do processo são: o tempo de retenção hidráulico; a temperatura; a alcalinidade; o pH; a presença de elementos tóxicos; e a disponibilidade de nutrientes. A digestão anaeróbia pode ser em baixa carga, também referida como a frio, ou em alta carga, também referida como a quente. A digestão em alta carga pode ser realizada num só estágio em mistura completa, ou em dois estágios, sendo o primeiro em mistura completa e o segundo estratificado. Sendo que este segundo estágio gera escorrências que podem retomar à obra de entrada. Relativamente ao tempo de retenção hidráulico em baixa carga encontra-se no intervalo [30 – 60] dia e alta carga entre [10 – 20] dia. A digestão anaeróbia pode ser realizada em diferentes gamas de temperaturas: psicrófila (menor que 20 °C), mesófila (aproximadamente nos 35 °C) e termófila (superior a 50 °C) (Degrémont, 1989; Qasim, 1999; Metcalf & Eddy, 2014). No que diz respeito aos valores de alcalinidade, é espectável que se encontrem no intervalo [2 000 – 5 000] mg CaCO₃.L⁻¹. Num reator anaeróbio estabilizado os valores de pH estarão dentro do intervalo [6,8 – 7,8]. A presença de elementos tóxicos pode interferir ou, até mesmo, inibir o processo. Como elementos tóxicos existem os ácidos gordos voláteis em excesso (a cima do rácio [0,5 – 0,25] mg AGV.L⁻¹ / mg CaCO₃.L⁻¹), metais pesados, excesso de amónia, elevadas concentrações de enxofre (S) dissolvido nas suas diferentes formas de H₂S, HS⁻ e S²⁻, entre outros elementos. Para um bom funcionamento do processo de digestão anaeróbia é essencial garantir os nutrientes necessários para o crescimento da biomassa do processo. É recomendada uma razão de 300 mg O₂.L⁻¹ (CQO) : 5 mg N.L⁻¹ (N) : 1 mg P.L⁻¹ (P) para o bom funcionamento do processo (Metcalf & Eddy, 2014).

Fatores Inibidores da Digestão Anaeróbia

A temperatura é um fator muito importante na digestão anaeróbia. A descida de temperatura tem um impacte mais acentuado que a subida de temperatura. A descida de 1 °C.dia⁻¹ já causa um impacte bastante significativo na eficiência do sistema. A descida da temperatura provoca uma diminuição da taxa de consumo de ácido acético pelas metanogénicas e à acumulação de ácidos gordos voláteis. Este acréscimo de ácido em solução no digestor pode levar à diminuição do pH. Esta diminuição pode ser estabilizada pelo poder tampão conferido pela alcalinidade presente no meio, mas só até certo ponto (Metcalf & Eddy, 2014).

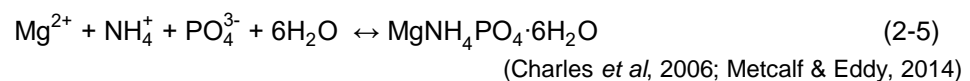
Outros fatores relacionados com a inibição da digestão anaeróbia são: a presença excessiva de amónia, metais pesados, compostos orgânicos (Cheng *et al*, 2008), a salinidade (Vrieze *et al*, 2017) e concentrações elevadas de enxofre (S) dissolvido nas suas formas H₂S, HS⁻ e S²⁻ no intervalo [30 – 250] mg S.L⁻¹ ou superiores (Gerardi, 2006; Cirne *et al*, 2008; Roberts *et al*, 2016). O aumento da afluência de sulfatos (SO₄²⁻) à digestão anaeróbia promove o aumento de enxofre (S) dissolvido no reator pela atividade das bactérias redutoras de sulfatos (BRS). Para concentrações superiores a 200 mg S.L⁻¹ em solução é possível a inibição das etapas de acetogénese e metanogénese pela competição de substrato pelas BRS e pelo efeito de toxicidade provocado pelo excesso de ácido sulfídrico (H₂S) (Degrémont, 1989). A presença de metais como o ferro em concentrações superiores a 5 mg Fe.L⁻¹ em solução na digestão anaeróbia poderá potenciar efeitos de toxicidade na biomassa. Geralmente o ferro

(Fe) presente na digestão anaeróbia está na forma de precipitado, não estando disponível em solução (Gerardi, 2006). O ferro (Fe) é um macronutriente que em concentrações excessivas poderá causar danos (Metcalf & Eddy, 2014). Posta estas situações, é de notar que a presença de sais metálicos de forma controlada não irá perturbar a digestão anaeróbia (Degrémont, 1989).

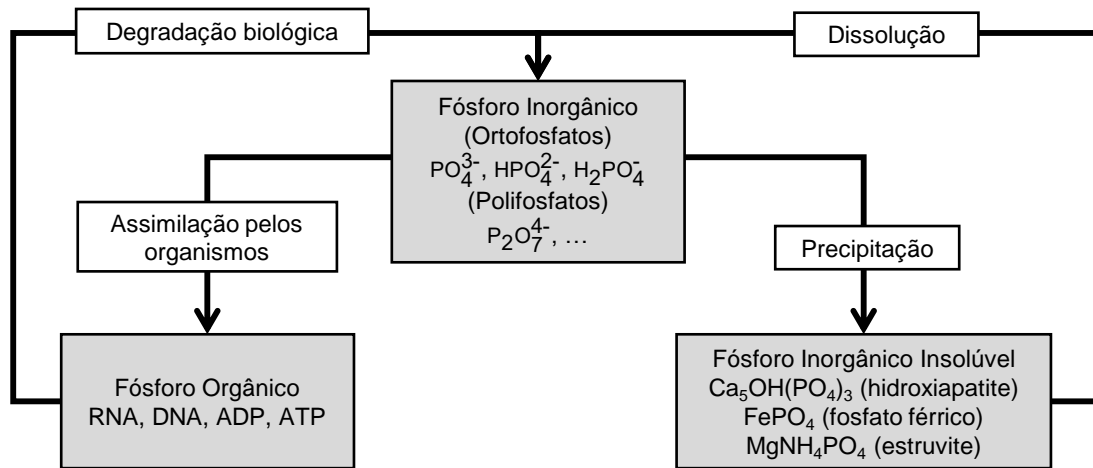
Sulfureto de Hidrogénio e Estruvite

Dois dos principais problemas reportados associados à digestão anaeróbia são a presença de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás e a formação do mineral estruvite (MgNH₄PO₄·6H₂O). O sulfureto de hidrogénio no biogás provém do ácido sulfídrico (H₂S) presente em solução no digestor que passa para a fase gasosa cumprindo a Lei de Henry. O sulfureto de hidrogénio (H₂S) é indesejável por ser responsável pela corrosão de equipamentos. Algumas estratégias para reduzir o sulfureto de hidrogénio (H₂S) atuam no circuito de biogás, outras atuam no próprio digestor de modo a diminuir a concentração de ácido sulfídrico (H₂S) pela diminuição do enxofre (S) dissolvido. Para a manutenção de condições normais de funcionamento da digestão anaeróbia são necessárias concentrações mínimas de enxofre (S) dissolvido. As concentrações mínimas reportadas encontram-se no intervalo de [1 – 25] mg S.L⁻¹ (Hilton e Oleszkiewicz, 1988; Roberts *et al*, 2016). Este é um fator importante a ter em conta ao usar estratégias de remoção de enxofre (S) em solução no digestor, pois a sua total remoção poderá provocar impactes no processo.

A precipitação de estruvite causa obstruções nas tubagens dos circuitos de lamas e equipamentos do digestor e em equipamentos da desidratação, por exemplo, permutadores de calor e centrífugas, respectivamente. Estes danos traduzem-se em custos com manutenção e substituição de materiais e equipamentos. A precipitação deve-se a fatores físico-químicos como o pH, temperatura, saturação do meio, agitação e disponibilidade dos seus constituintes no meio (Mamais *et al*, 1994; Lee *et al*, 2009; Shih e Yan, 2016). A constante de solubilidade (K_s) da estruvite é K_s = 2,00 x 10⁻¹³ e o seu produto de solubilidade (pK_s) é pK_s = 12,7 a 25°C (Mamais *et al*, 1994).



Algumas estratégias de redução da precipitação de estruvite envolvem o doseamento de reagentes, como por exemplo, a cal apagada (Ca(OH)₂) ou cloreto férrico (FeCl₃). Estes reagentes fornecem o ião de cálcio (Ca²⁺) e o ião férrico (Fe³⁺) para reagirem com o ião fosfato (PO₄³⁻) como se pode observar no ciclo do fósforo na Figura 2-5. Estes iões formam outros precipitados como o fosfato férrico (FePO₄) ou fosfato de cálcio (Ca₃(PO₄)₂). Desta forma o ião fosfato (PO₄³⁻) deixa de estar disponível para precipitação na forma de estruvite (Mamais *et al*, 1994; Rensburg *et al*, 2003; Shih e Yan, 2016). O doseamento destes reagentes pode ser feito no digestor, nas escorrências da desidratação para evitar a acumulação do ião fosfato no processo da ETAR (Charles *et al*, 2006; Lee *et al*, 2009; Mudragada *et al*, 2014) ou na linha líquida de tratamento da ETAR (Mamais *et al*, 1994).



(Adaptado de Manahan, 2005; Sawyer, 2003; Degrémont, 1989)

Figura 2-5 – Ciclo do fósforo (P).

A estruvite precipitada na digestão anaeróbia possui uma boa qualidade e atualmente é vista como um fertilizante ecológico num mercado crescente. Devido à sua baixa solubilidade, a libertação do azoto (N) e fósforo (P) para o solo é lenta, o que evita a existência de elevadas concentrações destes componentes no solo, e a sua lixiviação é por escorrências superficiais ou por percolação. Estas propriedades fazem com que a eficiência da aplicação deste tipo de fertilizantes seja superior e menos poluidora (Metcalf & Eddy, 2014; Shih e Yan, 2016). Atualmente já existem ETAR a recuperar a estruvite e a vendê-la gerando receitas adicionais (Charles *et al*, 2006).

Biogás e Cogeração

O processo de estabilização das lamas através da digestão anaeróbia é muito usado pelo benefício em conservar e recuperar energia retida nas lamas para digestão. Permite uma redução de lamas afluentes à etapa de desidratação através da conversão de matéria orgânica em biogás, diminuindo assim, também, a quantidade de lamas a transportar a destino final. Na digestão anaeróbia em alta carga é esperada uma redução de SSV afluente na ordem dos [50 – 60] %. A produção de biogás pode ser estimada pela matéria orgânica afluente ao digestor por [0,50 – 0,75] Nm³.kg SSV_{afluente}⁻¹ (1) ou por matéria orgânica reduzida no processo de digestão [0,75 – 1,12] Nm³.kg SSV_{reduzidos}⁻¹ (Qasim, 1999; Metcalf & Eddy, 2014), ou [0,60 – 0,65] Nm³.kg SSV_{reduzidos}⁻¹ (Degrémont, 1989).

O biogás gerado na digestão anaeróbia é explosivo o torna obrigatório medidas de segurança em redor da área inerente aos circuitos do biogás, como por exemplo, uso de sensores de fugas, e equipamentos elétricos e ferramentas de trabalho de acordo com a diretiva ATEX. A constituição típica do biogás gerado pela digestão anaeróbia é de [55 – 75] % de metano (CH₄), [25 – 40] % de dióxido de carbono (CO₂) e outros compostos gasosos residuais como hidrogénio (H₂), azoto (N₂), sulfureto de hidrogénio (H₂S), entre outros. O poder calorífico inferior (PCI) do biogás varia com o teor percentual de metano (CH₄) do biogás. Maiores tempos de retenção permitem ter um maior teor de CH₄ e por consequente aumentar o poder calorífico inferior (PCI) do biogás. O poder calorífico inferior (PCI) do

biogás gerado em ETAR encontra-se geralmente entre [22 600 – 25 100] KJ.Nm⁻³ ⁽¹⁾ ou [6,3 – 7,0]* kWh.Nm⁻³ *(kJ x 1/3 600 = kWh) (Degrémont, 1989; Qasim, 1999; Metcalf & Eddy, 2014).

A opção pela cogeração permite gerar calor que é usado no aquecimento das lamas com auxílio de permutadores de calor, e eletricidade que permite reduzir as necessidades energéticas da ETAR. Num sistema de cogeração através de um motor de combustão interna com recuperação de calor é esperada uma eficiência total do sistema no intervalo [70 – 80] %, onde a eficiência elétrica ativa poderá estar no intervalo [37 – 42] % e a recuperação de calor poderá atingir uma eficiência de [35 – 43] %. Desta forma a energia inicial encontra-se no intervalo [6,3 – 7,0] kWh.Nm⁻³ e afetando pelo intervalo do rendimento do processo de obtenção de energia elétrica ativa, é espetável obter [2,3 – 2,9] kWh_{ativo}.Nm⁻³. Esta eficiência poderá ser diminuída ao longo do tempo de funcionamento do sistema por envelhecimento ou por danos provocados por componentes indesejáveis do biogás, como por exemplo, o vapor de água (H₂O), sulfureto de hidrogénio (H₂S) e siloxanos (Metcalf & Eddy, 2014). Neste tipo de sistemas a presença de sulfureto de hidrogénio (H₂S) poderá diminuir o tempo e vida útil dos equipamentos inerentes à cogeração. São considerados aceitáveis nestes sistemas valores de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás no intervalo [100 – 500] mg H₂S.Nm⁻³ ou [71 – 355] ppm. Com estes teores de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás não são esperados danos de corrosão minimamente significativos no sistema de cogeração (Díaz *et al*, 2015).

2.8. BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATOS

As Bactérias Redutoras de Sulfatos (BRS) são bactérias anaeróbias. De entre a diversidade de BRS existentes, as mais comuns são *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum* (McGhee, 1991; Elmaleh *et al*, 1998; Firer *et al*, 2008). Estes microrganismos podem existir nas redes de drenagem como em processos anaeróbios da ETAR, como por exemplo, na etapa de digestão anaeróbia.

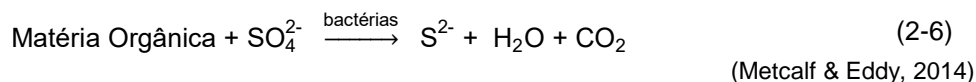
Em redes de drenagem, as BRS estão presentes no biofilme, geralmente submerso, que cresce nas paredes das tubagens (McGhee, 1991; Zhang *et al*, 2009). A atividade das BRS é favorecida em troços e/ou períodos cuja velocidade de escoamento seja menor, ou seja, quando o tempo de retenção hidráulico do troço é maior. O tempo de retenção hidráulico é maior em períodos de menor caudal, por exemplo, o período noturno. O facto de o caudal permanecer mais tempo na rede de drenagem permite um maior tempo de contacto das BRS com o substrato e os sulfatos (SO₄²⁻), gerando mais sulfureto de hidrogénio (H₂S) (McGhee, 1991; Zhang *et al*, 2009; Talaiekhosani *et al*, 2016). Devido a fatores como envelhecimento do biofilme e variação de caudal, e respetivo poder de arrastamento, muitas das BRS acabam por ser levadas para a ETAR.

Na digestão anaeróbia as BRS utilizam uma grande diversidade de substratos, o que as faz competir com outro tipo de microrganismos presentes na digestão anaeróbia, por exemplo, as bactérias

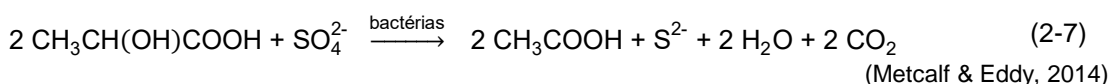
⁽¹⁾ Nm³ – metro cúbico medido nas condições normais (0 °C, 1 atm). Sm³ – metro cúbico medido em condições padrão ou *standard* (273,15 K, 10⁵ Pa). A diferença vem de o *standard* ser expresso em unidades padrão do S.I..

metanogénicas. Alguns elementos usados como substrato são o hidrogénio, acetato, formato, piruvato, metanol, etanol entre outros (Cheng *et al*, 2008). É referido que as BRS possuem uma taxa de crescimento superior às bactérias metanogénicas, conferindo-lhes assim uma vantagem cinética sobre a competição pelo substrato. As BRS oxidam o substrato orgânico ou inorgânico através da redução do ião sulfato (SO_4^{2-}), sendo este o recetor de eletrões em condições de anaerobiose (Roberts *et al*, 2016). Algumas das principais reações representadas nas seguintes equações:

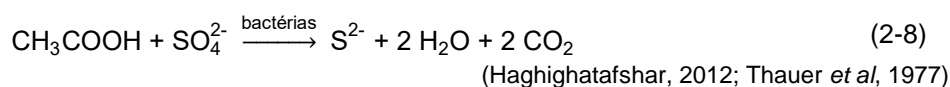
Através da oxidação de matéria orgânica, de forma geral:



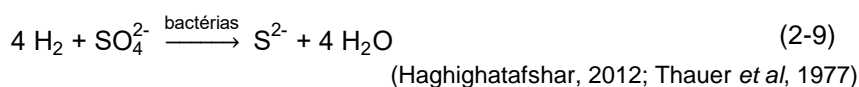
Através da oxidação do ácido láctico a ácido acético (ou acetato):



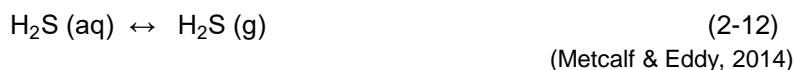
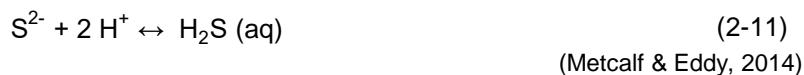
Através da oxidação do acetato a dióxido de carbono:



Através da oxidação do hidrogénio na água:



Após a redução do sulfato (SO_4^{2-}) a enxofre (S^{2-}), o S^{2-} reage com o H^+ presente no meio para a obtenção das espécies químicas HS^- , H_2S e H_2S gasoso:



O equilíbrio destas espécies químicas depende do pH. Para pH menor que 7, existe uma maior concentração do ião H^+ . Desta forma existe maior tendência para a formação de ácido sulfídrico (H_2S) em solução que, posteriormente, passará para a fase gasosa na forma de sulfureto de hidrogénio (H_2S) (Hilton e Oleszkiewicz, 1988; Gray, 2004; Metcalf & Eddy, 2014).

A afluência de sulfatos (SO_4^{2-}) a tratamento anaeróbio poderá gerar impactes na microbiologia do sistema. Estudos reportam que para razões CQO/ SO_4^{2-} inferiores a 1,7, a predominância poderá ser atribuída à BRS (Choi, E. e J. Rim, 1991; Cheng *et al*, 2008). Também reportam que, para razões

CQO/SO₄²⁻ inferiores a 10, já é notável a quebra de produção de metano (CH₄), atribuída à competição entre BRS e metanogénicas (Roberts *et al*, 2016; Lens *et al*, 1998).

O aumento de sulfatos (SO₄²⁻) afluyente à digestão anaeróbia leva a um conseqüente aumento de enxofre (S) dissolvido e, também, ao aumento de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás. Relativamente à taxa de conversão de sulfatos (SO₄²⁻) na digestão anaeróbia pelas BRS, verifica-se ser, aproximadamente, de 95% (Sarti e Zaiat, 2011; Roberts *et al*, 2016). Ou seja, garantidas condições ideais de substrato, os sulfatos (SO₄²⁻) afluentes ao tratamento anaeróbio poderão ser, quase na sua totalidade, reduzidos e originar os diversos componentes que constituem o enxofre dissolvido (S) dissolvido: H₂S, HS⁻ e S²⁻ (Charles *et al*, 2006).

Relativamente à temperatura, as BRS têm um comportamento um pouco distinto das bactérias metanogénicas. As bactérias metanogénicas são muito sensíveis a variações de temperatura. A variação de 1 °C.dia⁻¹ já causa impacte no processo de formação de metano (Metcalf & Eddy, 2014). As BRS não têm uma dependência tão estrita da temperatura, o que as habilita a estar presentes tanto na rede de drenagem com no digestor anaeróbio, sendo que ambos os locais têm temperaturas bem distintas. Em Shin *et al* (1996) é referido que a diminuição da temperatura provoca um aumento de assimilação de CQO por parte da BRS relativamente às bactérias metanogénicas. Esta situação permite que as BRS tenham vantagem sobre as metanogénicas na competição pelo substrato.

Fatores Inibidores das BRS

A inibição das BRS pode ocorrer devido à falta de substrato orgânico e inorgânico devido à competição com outros microrganismos. Apesar de serem responsáveis pela produção maioritária do enxofre (S) dissolvido existente no meio, através da redução dos sulfatos (SO₄²⁻), as BRS podem sofrer inibição devido à toxicidade gerada pelo enxofre (S) em solução (Cheng *et al*, 2008). Concentrações de enxofre (S) dissolvido no intervalo [30 – 250] mg S.L⁻¹ ou superiores poderão causar toxicidade (Hilton e Oleszkiewicz, 1988; Cirne *et al*, 2008; Roberts *et al*, 2016).

As BRS são inibidas por valores de pH muito elevados (USEPA, 1991; Talaiekhosani *et al*, 2016) e pela temperatura do meio.

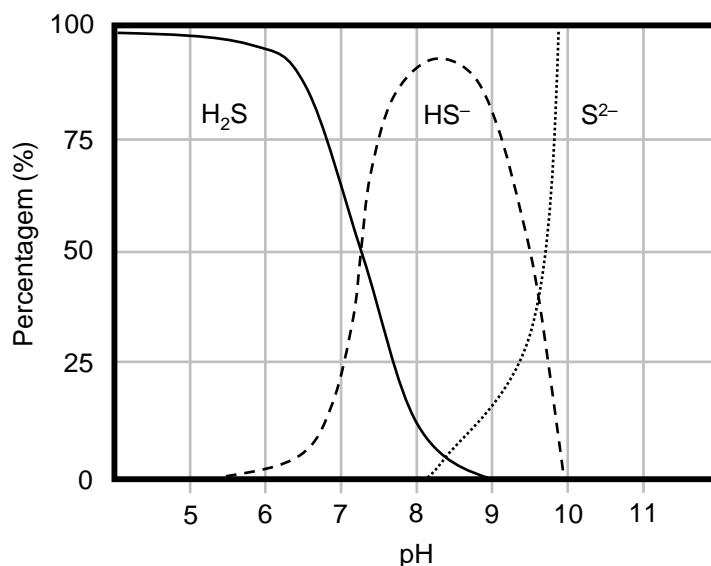
Para além das estratégias mais comuns de controlo da presença de sulfureto de hidrogénio (H₂S) em redes de drenagem ou na digestão anaeróbia, novas estratégias têm surgido com vista a inibir as BRS. A inibição de BRS através da adição de molibdato ou antibióticos específicos não têm mostrado sucesso, por enquanto, e têm causado impactes na etapa de metanogénese (Lens *et al*, 1998; Cirne *et al*, 2008).

2.9. DE ÁCIDO SULFÍDRICO (H₂S (aq)) A SULFURETO DE HIDROGÊNIO (H₂S (g))

Os sulfatos (SO₄²⁻) são usados pelas bactérias redutoras de sulfatos (BRS) como aceitadores de elétrons dando origem a compostos de enxofre (S) nas seguintes espécies em solução aquosa: H₂S, HS⁻ e S²⁻. O ácido sulfídrico (H₂S) é mais tóxico para a biomassa que as suas espécies ionizadas HS⁻ e S²⁻. O equilíbrio químico das três espécies em solução depende da temperatura, pH, disponibilidade de sulfatos (SO₄²⁻) e crescimento das BRS. As equações que mostram o equilíbrio entre as diferentes espécies químicas envolvidas são representadas seguidamente:



O comportamento das espécies químicas, anteriormente referidas, em solução para diferentes valores de pH, pode ser observado na Figura 2-6. Sendo que o sistema em estudo neste trabalho é um digestor anaeróbio, os valores de pH a ter em conta serão no intervalo [6,0 – 8,0]. Neste intervalo as espécies de ocorrência natural com relevância serão o H₂S e HS⁻.



(Adaptado de Gray, 2004)

Figura 2-6 – Equilíbrio em solução das espécies químicas H₂S, HS⁻ e S²⁻ em função do pH.

Para uma melhor quantificação das espécies químicas de interesse, na Tabela 2-7 está presente a variação da percentagem de ácido sulfídrico (H₂S) em solução consoante a temperatura e o pH no digestor. Considerando que no intervalo de pH [6,0 – 8,0] a concentração de S²⁻ é nula, para obter os valores de HS⁻ será pela subtração da percentagem de H₂S ao total percentual. Para chegar aos valores presentes na Tabela 2-7 são necessárias as expressões que se seguem. Na primeira

expressão está representado o cálculo da constante de ionização (k_{a1}) para o equilíbrio de H₂S e HS⁻. Está também representada uma igualdade que será necessária para conjugar na expressão (2-17).

$$k_{a1} = \frac{[\text{HS}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} \leftrightarrow \frac{k_{a1}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (2-15)$$

(Metcalf & Eddy, 2014)

Como referido em Metcalf & Eddy (2014) os valores para a constante de ionização (k_{a1}) a diferentes temperaturas estão presentes na Tabela 2-7. Para o cálculo da concentração do ião H⁺ a partir do valor do pH utiliza-se a seguinte expressão:

$$\text{pH} = \log_{10}[\text{H}^+] \leftrightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (2-16)$$

(Metcalf & Eddy, 2014)

Com resultados obtidos das expressões anteriores é possível estabelecer a seguinte igualdade e obter as percentagens de H₂S presentes na Tabela 2-7.

$$\text{H}_2\text{S} (\%) = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-]} \times 100 = \frac{\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2\text{S}]}}{\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2\text{S}]} + \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}} \times 100 = \frac{1}{1 + \frac{k_{a1}}{[\text{H}^+]}} \times 100 \quad (2-17)$$

(Metcalf & Eddy, 2014)

Tabela 2-7 – Variação da percentagem de H₂S em solução consoante o pH e temperatura do digestor.

pH	Temperatura (°C)			
	20	25	30	35
	Constante de ionização - $k_{a1} \times 10^{-7}$ (por temperatura - °C)			
	0,862	1,000	1,480	1,960
H ₂ S (%)				
6,0	92%	91%	87%	84%
6,5	79%	76%	68%	62%
7,0	54%	50%	40%	34%
7,5	27%	24%	18%	14%
8,0	10%	9%	6%	5%

A percentagem de H₂S em solução diminui com o aumento do pH a temperatura constante, e a pH constante, também diminui com o aumento da temperatura.

A passagem do ácido sulfídrico (H₂S), na fase líquida, para a sulfureto de hidrogénio (H₂S), na fase gasosa, depende do pH, da temperatura (Talaiekhzani *et al*, 2016), do equilíbrio ou concentração de saturação do gás na fase líquida e da pressão parcial do gás na atmosfera em contacto com a fase líquida (Metcalf & Eddy, 2014). A passagem do ácido sulfídrico (H₂S), na fase líquida, para sulfureto de hidrogénio (H₂S), na fase gasosa, segue os princípios da Lei de Henry. O inverso, a passagem da fase gasosa para a fase líquida é muito pouco significativo quando a fase líquida já está saturada pelo componente gasoso. Assim num digestor anaeróbio o caminho preferencial será a passagem da fase

líquida para a fase gasosa. Já num depurador de biogás (ou scrubber pela terminologia inglesa) a concentração na fase líquida é muito reduzida em comparação com a fase gasosa e por essa razão existe uma maior passagem de sulfureto de hidrogénio (H_2S) para a fase líquida como ácido sulfídrico (H_2S) e posterior eliminação pela formação de um precipitado com o reagente em solução (Metcalf & Eddy, 2014).

O sulfureto de hidrogénio (H_2S) é um gás perigoso e letal para o ser humano mesmo em concentrações vestigiais, sendo então um risco para os trabalhadores responsáveis pela manutenção e operação (Talaiekhosani *et al*, 2016). O sulfureto de hidrogénio (H_2S) é mais denso que ar e por essa razão tem tendência para acumular num patamar inferior das infraestruturas. Concentrações de 30 a 100 ppm de H_2S podem provocar irritações oculares, acima dos 100 ppm de H_2S o olfato poderá sofrer danos ao ponto de deixar de sentir o cheiro característico deste composto, e entre 300 e 500 ppm, ou superiores, podem provocar a perda de consciência e, em último caso, a morte do ser humano (Firer *et al*, 2008). Nas ETAR existem muitos locais propícios à existência de sulfureto de hidrogénio (H_2S), como por exemplo, o edifício da obra de entrada e de desidratação. Nestes locais é obrigatório a existência de sensores para este tipo de componentes gasosos, os quais, em caso de concentrações excessivas, ativam um alarme sonoro.

O sulfureto de hidrogénio (H_2S) é corrosivo para o próprio circuito do biogás, depuradores de biogás, compressores, motor do cogenerator e caldeiras (Kapdi *et al*, 2005) potenciando o aumento dos custos de manutenção de infraestruturas e equipamentos, podendo chegar ao ponto de substituição total dos equipamentos e circuitos (Lee *et al*, 2009).

No que diz respeito a questões ambientais, o sulfureto de hidrogénio (H_2S) ao passar pela combustão de um motor, de uma caldeira ou de uma tocha gera poluentes perigosos para a atmosfera como o dióxido de enxofre (SO_2) e outros óxidos de enxofre (SO_x), que quando chegam a atmosfera e contactam com o vapor de água (H_2O) dão origem às denominadas chuvas ácidas, devido à formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Kapdi *et al*, 2005; Charles *et al*, 2006).

2.10. LEI DOS GASES IDEIAS E LEI DE HENRY

Existem duas condições principais de medição de volumes de gases, condições normais e padrão (ou *standard*). Nas condições normais para a medição do volume do gás é assumida uma temperatura de 0 °C ou 273,15 K e uma pressão de 1 atm. Para identificar que o volume foi medido nestas condições é por vezes usada a seguinte notação Nm^3 . Nas condições padrão ou *standard* é assumido uma temperatura de 273,15 K e uma pressão de 10^5 Pa, e a notação usada é Sm^3 . Estas condições padrão estão de acordo com as unidades que foram definidas como unidades do Sistema Internacional (S.I.).

Para entender o comportamento e quantificar o sulfureto de hidrogénio (H_2S) na fase gasosa e do ácido sulfídrico (H_2S) na fase líquida é necessário recorrer à Lei dos Gases Ideais e à Lei de Henry.

Lei dos Gases Ideais

A Lei dos Gases Ideais permite determinar o volume ocupado por um gás em determinadas condições de pressão e temperatura e é definida pela seguinte expressão:

$$P \times V = n \times R \times T \quad (2-18)$$

(Metcalf & Eddy, 2014)

Onde,

P – Pressão absoluta (atm)

V – Volume ocupado pelo gás ou Volume molar (m³)

n – Número de moles do gás (mol)

R – Constante universal dos gases ideais (0,000 082 057 atm.m³.mol⁻¹.K⁻¹)

T – Temperatura do gás (K) (K = 273,15 + °C)

Para determinar o volume molar, ou seja, o volume ocupado por 1 mol de gás, como por exemplo, o sulfureto de hidrogénio (H₂S), a diferentes temperaturas de funcionamento do sistema à pressão fixa de 1 atm, pode ser usada a seguinte formulação:

$$V_{\text{Molar}} = \frac{n \times R \times T}{P} = \frac{1 \text{ (mol)} \times 0,000 \text{ 082 057 (atm.m}^3\text{.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}) \times (273,15 + T) \text{ (K)}}{P \text{ (atm)}} = \quad (2-19)$$

$$= \text{m}^3 \text{ por 1 mol de gás} = \text{m}^3\text{.mol}^{-1}$$

A medição de sulfureto de hidrogénio (H₂S) expressa-se muitas das vezes por um valor em ppm. A terminologia ppm significa partes por milhão. Ao lidar com gases a terminologia ppm é equivalente à fração volúmica (ppm_v), à fração molar ou à pressão parcial do gás. Estas equivalências estão expressadas seguidamente:

$$x \text{ ppm} \leftrightarrow \frac{x \text{ m}^3}{10^6 \text{ m}^3} \leftrightarrow \frac{x \text{ mol}}{10^6 \text{ mol}} \leftrightarrow \frac{x \text{ atm}}{10^6 \text{ atm}} \quad (2-20)$$

Para obter a concentração de um gás em mg.L⁻¹ num volume gasoso através de um valor em ppm é necessário recorrer à seguinte expressão:

$$C_g \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = \left(\frac{x \text{ m}^3}{10^6 \text{ m}^3} \right) \times \left(\frac{MM_g \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}}{V_{\text{Molar}} \text{ (m}^3\text{.mol}^{-1}\text{)}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ 000 mg}}{1 \text{ g}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1 \text{ 000 L}} \right) \quad (2-21)$$

(Metcalf & Eddy, 2014)

Onde,

C_g – concentração do gás na fracção gasosa (mg.L⁻¹);

x ppm = $\frac{x \text{ m}^3}{10^6 \text{ m}^3}$ – ppm como fração volúmica (m³/m³);

MM_g – massa molar do gás ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$);

V_{Molar} – volume molar do gás nas condições de pressão e temperatura definidas ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$);

O inverso, partir da concentração do gás (C_g) na fracção gasosa e obter o respectivo valor em ppm, também pode ser determinado usando a expressão anterior com o rearranjo necessário.

Lei de Henry

A solubilidade de gases em meio aquoso é determinada pelos seguintes fatores: solubilidade do gás definida pela Lei de Henry, a pressão parcial do gás (ppm) na atmosfera da fase gasosa, a temperatura do sistema e a interferência de impurezas (salinidade, SST, entre outros). Para determinar a constante de Henry, H, para o sulfureto de hidrogénio (H_2S) pode-se recorrer à seguinte expressão:

$$\log_{10} H = \frac{-A}{T} + B \leftrightarrow H = 10^{\frac{-A}{T} + B} \quad (2-22)$$

(Metcalf & Eddy, 2014)

Onde,

H – constante da Lei de Henry à temperatura T ($\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$);

A – constante empírica para o sulfureto de hidrogénio (H_2S) (884,94);

B – constante empírica para o sulfureto de hidrogénio (H_2S) (5,703);

T – temperatura (K) ($K = 273,15 + ^\circ\text{C}$);

Através da Lei dos Gases Ideais é possível determinar a concentração do sulfureto de hidrogénio (H_2S), C_g , numa atmosfera ou volume de biogás a partir de uma medição da sua fracção volumétrica em ppm. Determinado este valor e tendo em conta que o equilíbrio entre a fase gasosa e a fase líquida segue a Lei de Henry, é possível estimar a concentração de saturação na fase líquida. As seguintes expressões permitem determinar qual é a concentração de saturação do ácido sulfídrico (H_2S) em solução:

$$H_u = \frac{H}{4,559 \times T} \quad (2-23)$$

(Metcalf & Eddy, 2014)

Onde,

H_u – constante da Lei de Henry sem unidades (ou unitless da terminologia inglesa) (–);

H – constante da Lei de Henry à temperatura T ($\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$);

T – temperatura (K) ($K = 273,15 + ^\circ\text{C}$);

$$\frac{C_g}{C_s} = H_u \leftrightarrow C_s = \frac{C_g}{H_u} \quad (2-24)$$

(Metcalf & Eddy, 2014)

Onde,

C_g – concentração do elemento gasoso na fase gasosa (mg.L⁻¹);

C_s – concentração de saturação do elemento na fase líquida (mg.L⁻¹);

H_u – constante da Lei de Henry sem unidades (ou unitless da terminologia inglesa) (–);

Obtida a concentração de ácido sulfídrico (H₂S), através da concentração de saturação, C_s , e sabendo o pH e a temperatura da fase líquida do digestor será possível estimar a percentagem de espécies H₂S, HS⁻ e S²⁻ em solução no digestor, como demonstrado no ponto 2.9. Esta estimativa permite determinar o enxofre (S) dissolvido no sistema. Esta informação permite auxiliar as estratégias de mitigação da presença de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás. O processo inverso também é possível pela mesma metodologia anteriormente descrita, ou seja, através da concentração do gás em solução (C_s) é possível determinar a concentração do gás na fase gasosa (C_g) e, também, determinar o valor em ppm.

Em Haghghatafshar (2012) e NYSERDA (2012) aparecem alguns valores que relacionam a concentração de ácido sulfídrico em solução, mg H₂S.L⁻¹, e o teor em ppm de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás. É referido que uma concentração de ácido sulfídrico de 22 mg H₂S.L⁻¹ corresponde a 10 000 ppm de sulfureto do hidrogénio (H₂S) no biogás e 50 mg H₂S.L⁻¹ em solução corresponde a 17 000 ppm sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás (Haghghatafshar, 2012), e 26 mg H₂S.L⁻¹ em solução corresponde a 10 000 ppm de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás (NYSERDA, 2012). Sendo que estas correlações apresentam algum erro associado por não ser referido a temperatura e o pH do digestor, que são fatores determinantes para uma estimativa mais correta. Outra alternativa a esta estratégia é a análise química do conteúdo do digestor ao parâmetro enxofre (S) dissolvido e associar a medições de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás.

2.11. ESTRATÉGIAS DE CONTROLO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO (H₂S (g)) NO BIOGÁS

A presença de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás, como anteriormente referido, potência danos nos circuitos e equipamentos que contactam com o biogás. A combinação da formação de condensados do vapor de água (H₂O) com o sulfureto de hidrogénio (H₂S) poderá gerar a formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄) que irá ser responsável pela ação de corrosão. Apesar de parte destes condensados ficarem retidos em potes de purga ao longo do circuito de biogás, o sulfureto de hidrogénio (H₂S) persiste no biogás. Para prevenir estes danos existem algumas estratégias com vista à redução do teor de sulfureto de hidrogénio no biogás. Para além de estratégias que atuam no biogás também existem outras que atuam mais a montante, por exemplo, no próprio digestor. Na Tabela 2-8, segue-se uma descrição de algumas das estratégias mais usadas.

Tabela 2-8 – Estratégias de redução de sulfureto de hidrogénio no biogás.

Estratégias por métodos físico-químicos	
Variação do pH no digestor anaeróbio	<p>Permite que a pH mais elevado a percentagem de ácido sulfídrico (H₂S), do equilíbrio de espécies H₂S, HS⁻ e S²⁻, seja menor. Desta forma existe diminuição da passagem de H₂S da fase líquida para fase gasosa. No processo de elevação de pH é usual o uso de uma solução de cal apagada (Ca(OH)₂). A passagem do pH do digestor de 6,5 para 7,5 já representa uma grande redução de H₂S que passa para o biogás, mas trás custos adicionais com reagente (McFarlad e Jewell, 1989; Cirne <i>et al</i>, 2008; Metcalf & Eddy, 2014).</p>
Precipitação química	<p>Adição de sais metálicos, ferro (Fe) ou alumínio (Al), ao longo do processo da ETAR, na alimentação de lamas ao digestor ou no próprio digestor. Estes sais retêm o enxofre (S) num precipitado pouco solúvel, FeS ou Al₂S₃. A adição de alumínio não é muito indicada devido à possibilidade de causar danos graves na digestão anaeróbia (Novak e Park, 2010). Quanto ao ferro (Fe) é de evitar a adição por sulfato de férrico (Fe₂(SO₄)₃) para não aumentar o teor de sulfatos (SO₄²⁻) no digestor, tornando quase nulo o efeito de adição de reagente (Metcalf & Eddy, 2014). A razão mais usual no doseamento é de 3 mol de Fe por cada 1 mol de S. Esta estratégia provoca um acréscimo de lamas produzidas e custos associados para transporte a destino final (Cirne <i>et al</i>, 2008; Montalvo <i>et al</i>, 2016).</p> <p>Outra estratégia atualmente pensada que vai ao encontro do conceito de economia circular é o reaproveitamento de lamas químicas de estações de tratamento de água (ETA) para adicionar no processo da ETAR. Estudos têm sido feitos para avaliar a reutilização destas lamas químicas de FeCl₃ como forma de lhes conferir um novo valor e permitir dar ao ferro, nelas contido, uma segunda utilização (Yuan <i>et al</i>, 2015).</p>
Limalha de ferro ou óxidos de ferro (Fe ₂ O ₃)	<p>No circuito de biogás, este passa por uma etapa de contacto com a limalha de ferro que contém ferro (Fe). O ferro (Fe) ao reagir com o sulfureto de hidrogénio (H₂S) forma o precipitado de sulfureto ferroso (FeS). Esta estratégia está limitada à quantidade de ferro (Fe) que vai ficando disponível para reação, chegado ao ponto de saturação será necessária regeneração da limalha ou dos óxidos de ferro. Por vezes os subprodutos da regeneração retomam à obra de entrada, potenciando o acumular de enxofre (S) no processo da ETAR (Charles <i>et al</i>, 2006). Estima-se que para remover 1 g de sulfureto de hidrogénio (H₂S) sejam necessários 5 g de óxidos de ferro (Fe₂O₃) (Kapdi <i>et al</i>, 2005).</p>
Injeção de oxigénio	<p>A introdução do oxigénio (O₂) na fase gasosa do digestor pode ser pelo uso de ar ou por oxigénio puro (O₂). A quantidade de oxigénio a usar encontra-se</p>

Tabela 2-8 – Estratégias de redução de sulfureto de hidrogénio no biogás.

ou micro arejamento (O ₂)	<p>entre [2 – 6] % ($v_{O_2}/v_{total\ biogás}$). A quantidade é reduzida de modo a não afetar as características do biogás, e também pelas características explosivas do mesmo (Kapdi <i>et al</i>, 2005). Este processo gera enxofre na sua forma elementar (S⁰) que poderá ser visível na parte superior da interfase atmosfera-líquido com uma tonalidade amarelada. O acumular do enxofre elementar oxidado pelo oxigénio na zona da interface poderá voltar a entrar em solução no digestor. O processo de micro arejamento poderá remover 90 % do sulfureto de hidrogénio (H₂S) ou reduzir o seu teor para valores < 50 ppm H₂S (Kapdi <i>et al</i>, 2005; Montalvo <i>et al</i>, 2016).</p> $2 H_2S + O_2 \rightarrow 2 S^0 + 2 H_2O \quad (2-25)$ <p style="text-align: right;">(Kapdi <i>et al</i>, 2005; Montalvo <i>et al</i>, 2016)</p> <p>Muitos aspetos ainda estão em estudo. A introdução de oxigénio no digestor anaeróbio pode levar a dissolução de algum O₂ na fase líquida e oxidar a espécie HS⁻ a sulfato (SO₄²⁻):</p> $HS^- + 2 O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ \quad (2-26)$ <p style="text-align: right;">(Cirne <i>et al</i>, 2008)</p> <p>A presença constante de oxigénio, de humidade e de microrganismos poderá criar danos na estrutura do digestor anaeróbio pela formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄) como demonstrado pela expressão:</p> $H_2S + 2 O_2 \xrightarrow{\text{bactérias}} H_2SO_4 \quad (2-27)$ <p style="text-align: right;">(McGhee, 1991; Talaiekhosani <i>et al</i>, 2016)</p>
Adsorção por carvão ativado	<p>No circuito do biogás, através do contacto com o carvão ativado consegue-se diminuir o teor de alguns componentes, como por exemplo, o sulfureto de hidrogénio (H₂S). Quando atingida a capacidade máxima de tratamento o carvão ativado terá de ser substituído ou regenerado (Metcalf & Eddy, 2014).</p>
Torres de depuração (<i>scrubbers</i>)	<p>Passagem do biogás por uma solução alcalina com pH no intervalo [10 – 12], geralmente de hidróxido de sódio (NaOH). Este método acarreta custos muito elevados quando o teor de dióxido de carbono (CO₂) é muito elevado. Isto deve-se a uma reação secundária com o CO₂ que promove um gasto extra em reagente. O uso de hidróxido de sódio (NaOH) deverá ser equacionado quando a concentração de sulfureto de hidrogénio (H₂S) é reduzida (Kapdi <i>et al</i>, 2005).</p> $H_2S + 2 NaOH \rightarrow Na_2S + 2 H_2O \quad (2-28)$ <p style="text-align: right;">(Kapdi <i>et al</i>, 2005)</p> $CO_2 + 2 NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2 H_2O \quad (2-29)$ <p style="text-align: right;">(Kapdi <i>et al</i>, 2005)</p>

Tabela 2-8 – Estratégias de redução de sulfureto de hidrogénio no biogás.

	Outro reagente usado é uma solução de cloreto férrico (FeCl ₃) ou cloreto ferroso (FeCl ₂), que geram um precipitado insolúvel de sulfureto ferroso (FeS). Os problemas advêm da rejeição ou regeneração desta solução (Metcalf & Eddy, 2014).
Estratégias por métodos biológicos	
Torres de depuração biológica ou biofiltro (<i>bioscrubbers</i>)	A biomassa anaeróbia é responsável pela oxidação do sulfureto de hidrogénio (H ₂ S) a sulfato (SO ₄ ²⁻). É gerado um concentrado com alto teor de sulfatos (SO ₄ ²⁻) que é geralmente enviado para a obra de entrada, potenciando um acumular de sulfatos (SO ₄ ²⁻) no processo da ETAR. Em último caso, devido à acumulação, poderá gerar um aumento de sulfureto de hidrogénio (H ₂ S) no biogás. Estratégias biológicas são mais baratas de manter, mas requerem mais área e estão dependentes do comportamento da biomassa e dos fatores ambientais inerentes (nutrientes, temperatura, toxicidade, ...)

2.12. DOSEAMENTO DE CLORETO FÉRRICO (FeCl₃)

O doseamento de sais metálicos como o cloreto férrico (FeCl₃), cloreto ferroso (FeCl₂) ou sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) em processos de ETAR é uma estratégia muito usada e relativamente económica. O seu uso tem vindo a ser estudado, mas a sua aplicação é muito baseada em resultados empíricos (Firer *et al*, 2008; Ge *et al*, 2013). O doseamento de sais metálicos é afetado pela variabilidade das características da água residual, do caudal ao longo do dia, da temperatura da água residual, dos efeitos da sazonalidade da população, da aleatoriedade do tipo de descargas industriais entre muitos outros fatores (Firer *et al*, 2008).

O cloreto férrico (FeCl₃) pode ser doseado ao longo da rede de drenagem para controlo do sulfureto de hidrogénio (H₂S) através da precipitação de sulfureto ferroso (FeS) (Firer *et al*, 2008; Zhang *et al*, 2009). Na ETAR a dosagem do cloreto férrico (FeCl₃) na linha líquida do processo é geralmente usado para a remoção de fósforo (P) por via química ou para ação de coagulação/floculação no tratamento primário assistido. No seu doseamento, por vezes, é necessário considerar o doseamento de alcalinidade extra, na forma de cal apagada (Ca(OH)₂), para garantir o rendimento do processo. O doseamento de alcalinidade poderá ter como base a relação estequiométrica de 2,5 mg Ca(OH)₂ (ou 2,7 mg CaCO₃) por cada 1 mg de Fe adicionado. O doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) no tratamento primário permite remover maior percentagem de matéria orgânica (CBO₅) e nutrientes (N e P) afluentes ao tratamento biológico. Perante este facto é necessário garantir o bom funcionamento do processo biológico através razão proporcional comumente referida de 100 mg O₂.L⁻¹ (CBO₅) : 5 mg N.L⁻¹ (N) : 1 mg P.L⁻¹ (P). Outros parâmetros de controlo de processo a avaliar serão a razão entre a massa de

matéria orgânica afluyente e a biomassa presente no reator ou carga mássica (F/M), a massa de matéria orgânica afluyente e o volume do reator ou carga volúmica (f/v), a idade de lamas (θ_c) e outros parâmetros inerentes (Metcalf & Eddy, 2014).

O doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) na rede de drenagem ou no processo da linha líquida da ETAR pode ter impacte em etapas a jusante, como por exemplo, na digestão anaeróbia (Ge *et al*, 2013). A adição de cloreto férrico (FeCl₃) para remoção de fósforo (P) no tratamento biológico provoca aumento da afluência de SSV à digestão anaeróbia e, conseqüente, aumenta da redução de SSV no próprio processo. O aumento de SSV afluyente à digestão anaeróbia poderá gerar um aumento do biogás produzido (Novak e Park, 2010). Outro impacte considerável a jusante da ETAR resultante da adição de cloreto férrico (FeCl₃) é o acréscimo de lamas e custos associados ao seu transporte para deposição final (Degremont, 1989; Montalvo *et al*, 2016).

Quanto ao sulfureto ferroso (FeS) precipitado na rede de drenagem ou na obra de entrada da ETAR irá ficar retido na sua maioria no tratamento primário, quando existente (Ge *et al*, 2013). Quando o cloreto férrico (FeCl₃) é doseado na rede de drenagem e o tempo de retenção hidráulico na mesma é de 0,5 h, a percentagem de sulfureto ferroso (FeS) a ficar retido no tratamento primário, ao fim de 1 h de decantação, é de 98 %. Quanto mais perto for o doseamento do cloreto férrico (FeCl₃) da decantação primária, maior será a percentagem de sulfureto ferroso (FeS) a ficar retido (Gutierrez *et al*, 2010).

O doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) pode, também, ser realizado nas afluências ao digestor anaeróbio ou no próprio digestor (Mamais *et al*, 1994; Charles *et al*, 2006). Para além destas duas formas, o ferro (Fe), do doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) na linha líquida ou na rede de drenagem, pode chegar à digestão anaeróbia por via das lamas primárias, biológicas ou ambas, e causar impactes semelhantes. O recurso ao ferro (Fe) tem um impacte positivo e mais seguro na digestão anaeróbia que a adição de alumínio (Al) (Novak e Park, 2010). Este doseamento nesta etapa, geralmente, tem dois fins, o controlo da precipitação da estruvite (Shih e Yan, 2016) e o controlo de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás (Metcalf & Eddy, 2014; Abbott e Eskicioglu, 2015).

No que diz respeito à estruvite (MgNH₄PO₄·6H₂O), o cloreto férrico (FeCl₃), atua provocando a precipitação do ortofosfato (PO₄³⁻) na forma fosfato férrico (FePO₄), reduzindo a disponibilidade do ortofosfato (PO₄³⁻) para formar a estruvite. Isto permite que o ortofosfato (PO₄³⁻) não retome à obra de entrada pelas escorrências da desidratação, potenciando um efeito cumulativo no processo da ETAR. Quando o problema de estruvite não têm grande expressão, é necessário acautelar possíveis interferências no processo de doseamento do reagente para outras reações (Mamais *et al*, 1994; Rensburg *et al*, 2003; Shih e Yan, 2016).

O sulfureto de hidrogénio (H₂S) provém da redução de sulfatos (SO₄²⁻) pelas bactérias reductoras de sulfatos (BRS) presentes em ambiente anaeróbio. Relativamente ao controlo do sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás, o cloreto férrico (FeCl₃) consegue fazê-lo provocando desequilíbrio no sistema químico das espécies em solução H₂S, HS⁻ e S²⁻, pela precipitação na forma de sulfureto ferroso (FeS). Quanto maior é o tempo de retenção hidráulico do digestor, maior será diminuição do

teor das espécies H₂S, HS⁻ e S²⁻ na fase líquida do digestor e do sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás. (Abbott e Eskicioglu, 2015; Talaiekhosani *et al*, 2016). O aumento do tempo de retenção permite um maior tempo de contacto entre os intervenientes nas reações. Permite também que mais hidróxido férrico (Fe(OH)₃) seja reduzido e liberte mais ferro (Fe) para o meio para formar sulfureto ferroso (FeS). Este hidróxido férrico (Fe(OH)₃) poderá já ter tido origem na linha líquida do processo da ETAR pelo doseamento do cloreto férrico (FeCl₃) aí realizado.

Após doseamento de cloreto férrico (FeCl₃), o teor de ácido sulfídrico (H₂S) da fase líquida do digestor diminui, e o sulfureto de hidrogénio (H₂S) da fase gasosa não volta a dissolver-se no líquido para compensar o ácido sulfídrico (H₂S) removido (Haghighatafshar, 2012). Este facto poderá ser explicado pela Lei de Henry, pois a fase líquida já estará saturada, impedindo assim o retorno do sulfureto de hidrogénio para a solução (H₂S). Outro facto que poderá evitar o retorno do sulfureto de hidrogénio (H₂S) é o tempo de permanência do biogás no digestor, pois este será retirado da atmosfera do digestor pela baixa pressão de funcionamento do circuito de biogás. Ou seja, a baixa pressão do circuito de biogás, introduzida pelo funcionamento de sobressores do cogenerator ou de caldeiras, promove que as transferências gasosas sejam sempre realizadas no mesmo sentido. Quanto menor for o valor da subpressão verificada no circuito de biogás, maior será a quantidade de biogás que é retirada da solução do digestor anaeróbio.

O doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) na digestão anaeróbia promove a redução de odores na desidratação. Como o enxofre (S) fica retido na forma de sulfureto ferroso (FeS), o teor de ácido sulfídrico (H₂S) em solução é menor. Desta forma quando as lamas digeridas passam pela centrífuga já não existe uma libertação tão significativa de sulfureto de hidrogénio (H₂S) para a atmosfera do edifício de desidratação (Novak e Park, 2010).

Em alguma bibliografia é referida a existência de alguns efeitos adversos na digestão anaeróbia devido ao doseamento de cloreto férrico (FeCl₃). Alguns dos efeitos mencionados relacionam-se com a diminuição da percentagem de redução de SSV, diminuição da remoção de CQO e diminuição da produção de metano/biogás. Algumas justificações para estes efeitos prendem-se com o facto de o ferro (Fe) promover a formação de agentes complexos que potenciam a retenção de nutrientes e substrato que deixam de estar acessíveis às bactérias, e o facto de a reação entre o ferro (Fe) e o ortofosfato (PO₄³⁻), para formar o precipitado de fosfato férrico (FePO₄). A formação do fosfato férrico (FePO₄) diminui a disponibilidade de fósforo (P) no meio, interferindo com razão, já mencionada, de bom funcionamento do processo de digestão anaeróbia de 300 mg O₂.L⁻¹ (CQO) : 5 mg N.L⁻¹ (N) : 1 mg P.L⁻¹ (P). Os efeitos poderão ser diferentes de ETAR para ETAR devido às suas diferentes estratégias de processo e isso pode influenciar os efeitos do doseamento (Genschow *et al*, 1997; Novak e Park, 2010). Outro motivo, é o doseamento em excesso de cloreto férrico (FeCl₃) e de forma abrupta, como forma de tratamento de choque, desta forma não permite que exista uma aclimatização gradual da biomassa e minimização de efeitos adversos inerentes ao doseamento (Lawrence e McCarty, 1965; Ofverstrom *et al*, 2011).

Seguidamente são apresentadas as reações químicas que decorrem do doseamento de cloreto férrico (FeCl₃). Muitas das reações são transversais aos vários locais possíveis de doseamento de

cloreto férrico (FeCl₃) para remoção de enxofre (S) dissolvido. A expressão relativa à solução de cloreto férrico é a seguinte:



(Metcalf & Eddy, 2014)

Em solução existe um equilíbrio químico entre as espécies que contém o enxofre (S) representadas nas seguintes reações:

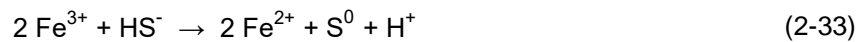


(Metcalf & Eddy, 2014)



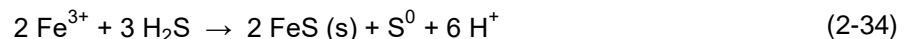
(Metcalf & Eddy, 2014)

Ao dosear-se o cloreto férrico (FeCl₃) em solução é espectável a ocorrência das seguintes reações com as espécies químicas H₂S, HS⁻ e S²⁻:



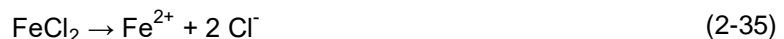
(Nielsen *et al*, 2005; Jegatheesan *et al*, 2015; Talaiekhosani *et al*, 2016)

A reação com o HS⁻ irá provocar um desequilíbrio no sistema H₂S ↔ HS⁻ + H⁺, promovendo a deslocação do equilíbrio do lado esquerdo para o lado direito, ou seja, diminuição de ácido sulfídrico (H₂S) para compensar o HS⁻ perdido. Podendo assim, também escrever-se a expressão anterior na seguinte forma:



(Degrémont, 1989; California Water Technologies, 2011)

O doseamento de cloreto férrico (FeCl₃ - Fe³⁺) é mais eficiente que o uso do cloreto ferroso (FeCl₂ - Fe²⁺), pois o ião férrico (Fe³⁺) consegue reagir por duas vezes, primeiro reduzindo o ácido sulfídrico (H₂S) ou o HS⁻ dando origem ao ião ferroso (Fe²⁺). Já na forma de ião ferroso (Fe²⁺) consegue voltar a reagir formando o precipitado de sulfureto ferroso (FeS) (Firer *et al*, 2008; Talaiekhosani *et al*, 2016). A expressão relativa ao cloreto ferroso (FeCl₂) e à ação do ião ferroso (Fe²⁺) são as seguintes:



(Metcalf & Eddy, 2014)



(Nielsen *et al*, 2005; Jegatheesan *et al*, 2015; Talaiekhosani *et al*, 2016)

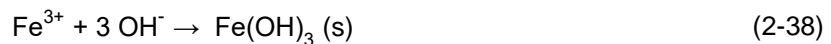
O equilíbrio entre o ácido sulfídrico (H₂S) na fase líquida e o sulfureto de hidrogénio (H₂S) na fase gasosa segue Lei de Henry e representa-se pela seguinte expressão:



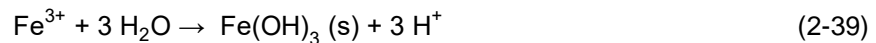
(Metcalf & Eddy, 2014)

O desequilíbrio provocado pelo doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) nas espécies em solução é no sentido de diminuir o ácido sulfídrico (H₂S) em solução, o que, por consequência, gera uma diminuição do teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) na fase gasosa da rede de drenagem, dos edifícios de processos da ETAR ou no biogás da digestão anaeróbia.

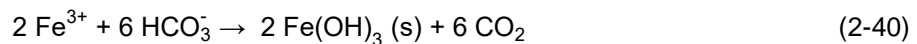
No doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) ocorrem mais reações paralelas às já referidas. Estas reações paralelas causam reduções no rendimento do doseamento do cloreto férrico (FeCl₃). Algumas das reações paralelas com o ião férrico (Fe³⁺) mais frequentes são:



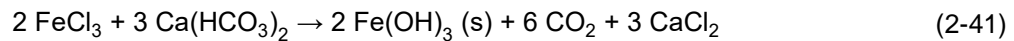
(Metcalf & Eddy, 2014)



(Degrémont, 1989)



(Degrémont, 1989)



(Qasim, 1999; Metcalf & Eddy, 2014)



(Metcalf & Eddy, 2014)

Outras reações paralelas com o ião ferroso (Fe²⁺) gerado por redução do ião férrico (Fe³⁺) mais frequentes são:



(Metcalf & Eddy, 2014)



(Mamais *et al*, 1994)

Posto isto, de forma geral os principais precipitados que resultam do doseamento do cloreto férrico (FeCl₃) são: o hidróxido de ferro ou hidróxido férrico (Fe(OH)₃), o fosfato de ferro ou fosfato férrico (FePO₃) e o sulfureto ferroso (FeS). Uma forma de estimar qual ordem das reações que ocorrem preferencialmente pode ser através da solubilidade dos precipitados originados (Charles *et al*, 2006). Pela constante de solubilidade (K_s) é possível inferir sobre o comportamento da formação dos precipitados. Quanto menor for o valor da constante de solubilidade (K_s) maior é formação de precipitados. Por vezes, os valores de constante de solubilidade (K_s) apresentam-se na sua forma

logarítmica de produto de solubilidade (pK_s). As expressões para o seu cálculo estão seguidamente representadas:

$$K_s = 10^{-pK_s} \leftrightarrow pK_s = -\log_{10}(K_s) \quad (2-45)$$

(Metcalf & Eddy, 2014)

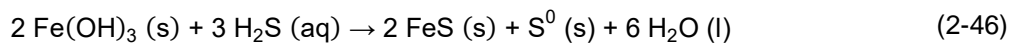
No caso do produto de solubilidade (pK_s) a interpretação é diferente, ou seja, quanto maior o valor do produto de solubilidade (pK_s), maior é a facilidade de formação do precipitado. Na Tabela 2-9 estão representados os valores de constantes de solubilidade (K_s) e produtos de solubilidade (pK_s) mais relevantes para este trabalho. Por vezes poderão existir diversos valores, mas próximos, na bibliografia para as mesmas reações, isto deve-se à falta de consenso nas metodologias de determinação destas constantes.

Tabela 2-9 – Valores de constantes de solubilidade, K_s, e de produtos de solubilidade, pK_s, a 25 °C.

Reações químicas	K _s (25°C)	pK _s	Referências
Fe ³⁺ (aq) + 3 OH ⁻ (aq) ↔ Fe(OH) ₃ (s)	2,67x10 ⁻³⁹	38,6	(Charles <i>et al</i> , 2006; Mackenzie e Cornwell, 2013)
3 Fe ²⁺ (aq) + 2 PO ₄ ³⁻ (aq) ↔ Fe ₂ (PO ₄) ₃ (s)	1,00x10 ⁻³³	33,0	(Mamais <i>et al</i> , 1994)
Al ³⁺ (aq) + 3 OH ⁻ (aq) ↔ Al(OH) ₃ (s)	1,26x10 ⁻³³	32,9	(Mackenzie e Cornwell, 2013)
3 Ca ²⁺ (aq) + 2 PO ₄ ³⁻ (aq) ↔ Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	2,02x10 ⁻³³	32,7	(Mackenzie e Cornwell, 2013)
Fe ³⁺ (aq) + PO ₄ ³⁻ (aq) ↔ FePO ₄ (s)	1,30x10 ⁻²²	21,9	(Mackenzie e Cornwell, 2013; Metcalf & Eddy, 2014)
Al ³⁺ (aq) + PO ₄ ³⁻ (aq) ↔ AlPO ₄ (s)	9,48x10 ⁻²¹	20,1	(Mackenzie e Cornwell, 2013; Metcalf & Eddy, 2014)
Fe ²⁺ (aq) + S ²⁻ (aq) ↔ FeS(s)	7,94x10 ⁻¹⁹	18,1	(Mamais <i>et al</i> , 1994; Charles <i>et al</i> , 2006)
Fe ²⁺ (aq) + 2 OH ⁻ (aq) ↔ Fe(OH) ₂ (s)	3,16x10 ⁻¹⁵	14,5	(Mamais <i>et al</i> , 1994; Charles <i>et al</i> , 2006)
Mg ²⁺ (aq) + NH ₄ ⁺ (aq) + PO ₄ ³⁻ (aq) ↔ ↔ MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O(s)	1,99x10 ⁻¹³	12,7	(Mamais <i>et al</i> , 1994; Metcalf & Eddy, 2014)
Fe ²⁺ (aq) + CO ₃ ²⁻ (aq) ↔ FeCO ₃ (s)	1,99x10 ⁻¹¹	10,7	(Mamais <i>et al</i> , 1994; Charles <i>et al</i> , 2006)
Ca ²⁺ (aq) + CO ₃ ²⁻ (aq) ↔ CaCO ₃ (s)	5,01x10 ⁻⁹	8,3	(Mamais <i>et al</i> , 1994)
Ca ²⁺ (aq) + 2 OH ⁻ (aq) ↔ Ca(OH) ₂ (s)	7,88x10 ⁻⁶	5,1	(Mackenzie e Cornwell, 2013)

Para além das reações paralelas no momento do doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) poderão existir outras reacções repercussoras em processos a montante do local do doseamento do reagente. Um dos exemplos relaciona-se com o hidróxido de ferro (Fe(OH)₃) formado no doseamento

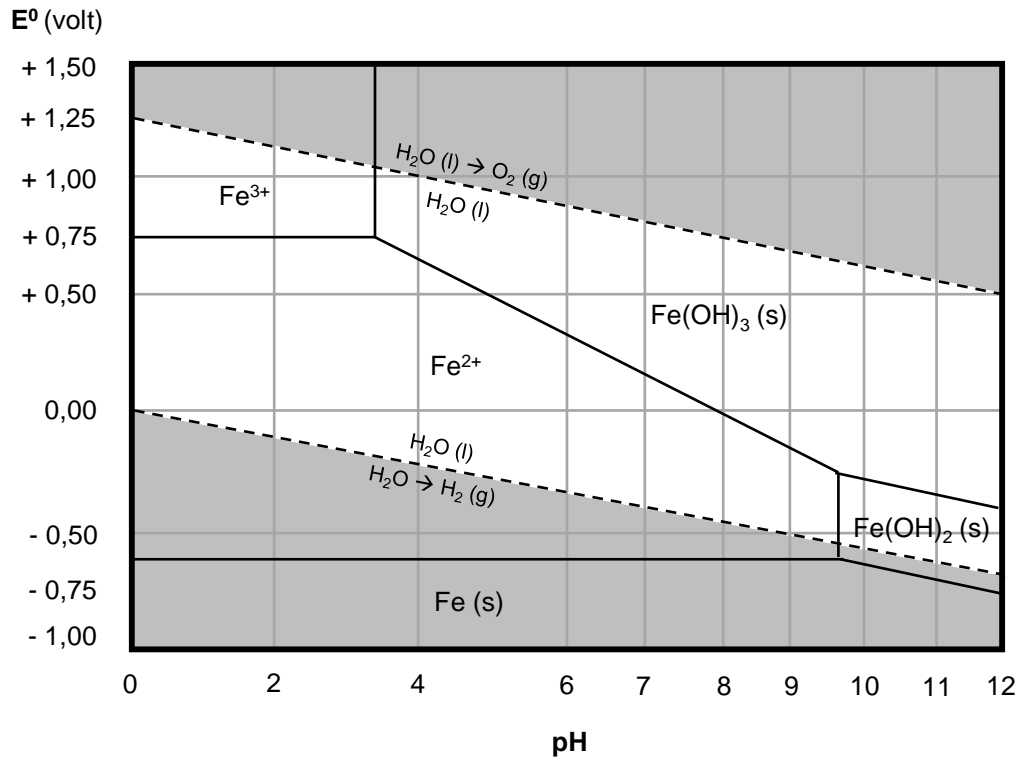
de cloreto férrico (FeCl₃) na fase líquida. O hidróxido de ferro (Fe(OH)₃) começa a precipitar em soluções aquosas com pH > 3 (Li *et al*, 2006). Parte do hidróxido de ferro (Fe(OH)₃) formada na linha líquida fica retido nas lamas e chega à digestão anaeróbia. Chegando este um ambiente redutor, o hidróxido de ferro (Fe(OH)₃) poderá desencadear novas reações. O hidróxido de ferro (Fe(OH)₃) é também um possível reagente a ser usado na digestão anaeróbia para controlo de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás pela precipitação de sulfureto de ferroso (FeS) (Li *et al*, 2006; Zhang *et al*, 2009). O hidróxido de ferro (Fe(OH)₃) precipitado anteriormente, ou doseado, é reduzido em ambiente anaeróbio, ou seja, o ião férrico (Fe³⁺) ao receber um eletrão origina o ião ferroso (Fe²⁺) (Charles *et al*, 2006; Li *et al*, 2006; Novak e Park, 2010). Este facto permite aumentar no meio a disponibilidade do ião férrico (Fe³⁺) e do ião ferroso (Fe²⁺) para novas reações. Poderá reagir com o ortofosfato (PO₄³⁻) ou com as espécies químicas H₂S, HS⁻ e S²⁻ em solução, provocando a diminuição do sulfureto de hidrogénio (H₂S) na fase gasosa. Uma possível reação desencadeada encontra-se representada seguidamente:



(Degrémont, 1989; California Water Technologies, 2011)

Não tendo sido determinada em digestor anaeróbio, mas em condições anaeróbias de rede de drenagem em instalações piloto, é obtida uma taxa de redução do ião férrico (Fe³⁺) doseado a ião ferroso (Fe²⁺) de 1,32 mg Fe³⁺.L⁻¹.dia⁻¹ (Nielsen *et al*, 2005).

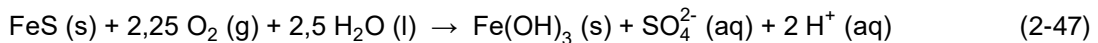
Outro método de apoio, ao já referido comportamento do hidróxido de ferro (Fe(OH)₃), poderá ser pela avaliação de um diagrama de potencial de oxidação redução em função do pH a uma temperatura de 25 °C. Estes diagramas são também denominados de diagramas de Pourbaix. Através do diagrama de Pourbaix do ferro (Fe), representado na Figura 2-7, pode-se observar o comportamento do ferro (Fe) numa solução aquosa para diferentes graus de oxidação (E⁰ > 0) e redução (E⁰ < 0). A zona de oxidação (E⁰ > 0) pode ser associada a processos aeróbios, ou seja, com a presença de oxigénio (O₂), e a zona de redução (E⁰ < 0) pode ser associada a processos anaeróbios. Relativamente ao hidróxido de ferro (Fe(OH)₃), formado pelo doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) na linha líquida, quando fica retido nas lamas é encaminhado para o digestor anaeróbio. A digestão anaeróbia é uma zona com um potencial de oxidação-redução negativo (-) no intervalo de pH [6 – 8]. A presença de eletrões no meio permitirá a redução do ião férrico (Fe³⁺) a ião ferroso (Fe²⁺). Desta forma poderá o ferro (Fe) do hidróxido férrico (Fe(OH)₃) ficar disponível para uma nova reação.



(Adaptado Degrémont, 1989)

Figura 2-7 – Diagrama de Pourbaix do ferro (Fe) (25 °C).

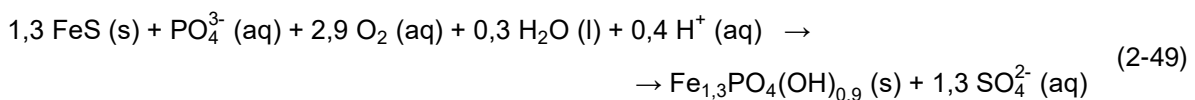
Outras reações repercussoras podem dar-se no tratamento biológico. O sulfureto ferroso (FeS) que não ficou retido no tratamento primário, caso este exista, ao chegar ao tratamento biológico poderá ser oxidado e resolubilizado nos tanques de arejamento devido à presença de um ambiente aeróbio com 0,5 a 2 mg O₂.L⁻¹. Desta forma o oxigênio (O₂) funciona como agente oxidante tornando o potencial de oxidação-redução positivo (E⁰ > 0). Nesta ação o ião ferroso (Fe²⁺) libertado pode ser oxidado a ião férrico (Fe³⁺). Neste de oxidação poderá ocorrer a formação do hidróxido férrico (Fe(OH)₃) ou o precipitado referido nas seguintes equações, Fe_xPO₄(OH)_{3x-3} (Nielsen *et al*, 2005; Gutierrez *et al*, 2010; Ge *et al*, 2013).



(Nielsen *et al*, 2005; Gutierrez *et al*, 2010)



(Gutierrez *et al*, 2010)



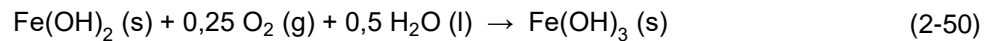
(Ge *et al*, 2013)

Estes processos tendem a promover a libertação de sulfatos (SO₄²⁻) pela libertação do enxofre (S) presente no sulfureto ferroso (FeS). O aumento de sulfatos (SO₄²⁻) nas lamas biológicas poderá ter

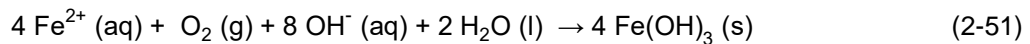
impacte na etapa de digestão anaeróbia pelas formas anteriormente mencionadas (Gutierrez *et al*, 2010; Ge *et al*, 2013).

Outro aspeto é a possível formação do precipitado de Fe_xPO₄(OH)_{3x-x} em ambiente aeróbio, que pela precipitação na forma de hidróxido, e não na forma fosfato férrico (FePO₄), ao chegar a ambientes anaeróbios possa ser alvo de resolubilização como pode, igualmente, suceder ao hidróxido férrico (Fe(OH)₃). Desta forma existe libertação do ião férrico (Fe³⁺) e ortofosfato (PO₄³⁻), de onde poderá, posteriormente, resultar na redução do ião férrico (Fe³⁺) a ião ferroso (Fe²⁺), ou um rearranjo do precipitado para a forma fosfato férrico (FePO₄). Desta forma poderá existir uma nova disponibilização do ferro (Fe) para novas reações no ambiente anaeróbio (McFarland e Jewell, 1989; Rabaey *et al*, 2016).

Na presença de oxigénio (O₂) também é possível ocorrer a oxidação do ião ferroso (Fe²⁺), do hidróxido ferroso (Fe(OH)₂), a ião férrico (Fe³⁺) formando o hidróxido de férrico (Fe(OH)₃):

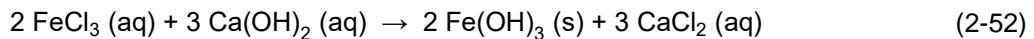


(Metcalf & Eddy, 2014)



(Degrémont, 1989)

É referido que, por vezes, é necessária adição de cal apagada (Ca(OH)₂) para suplementar alguma alcalinidade extra ao processo. Este doseamento de alcalinidade extra deve ser feito no mesmo local em simultâneo. A reação que se espera que ocorra é a seguinte:



(Metcalf & Eddy, 2014)

Ou seja, estequiometricamente, e considerando a alcalinidade fornecida pela cal apagada (Ca(OH)₂) como CaCO₃, por cada 1,00 mg FeCl₃.L⁻¹ adicionado, a água residual bruta necessita de conter 0,84 mg Ca(OH)₂.L⁻¹ (ou 0,93 mg CaCO₃.L⁻¹), ou em termos de ferro, para 1,0 mg Fe.L⁻¹, a água bruta necessita de 2,5 mg Ca(OH)₂.L⁻¹ (ou 2,7 mg CaCO₃.L⁻¹).

$$1,00 \text{ mg FeCl}_3 \cdot \text{L}^{-1} \times \left[\frac{3 \times 91,11 \text{ g Ca(OH)}_2 \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 162,20 \text{ g FeCl}_3 \cdot \text{mol}^{-1}} \right] = 0,84 \text{ mg Ca(OH)}_2 \cdot \text{L}^{-1} \quad (2-53)$$

$$1,00 \text{ mg FeCl}_3 \cdot \text{L}^{-1} \times \left[\frac{3 \times 100,1 \text{ g CaCO}_3 \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 162,20 \text{ g FeCl}_3 \cdot \text{mol}^{-1}} \right] = 0,93 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1} \quad (2-54)$$

Doseamento do Cloreto Férrico (FeCl₃)

O doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) para remoção de enxofre (S) dissolvido (H₂S, HS⁻, S²⁻) com base na razão estequiométrica das expressões químicas que se pretende que ocorram poderá

não ter o rendimento esperado devido às interferências. Interferências essas que poderão ser provocadas pelo déficit de íon hidróxido (OH⁻), pelo excesso do ortofosfato (PO₄³⁻) e a formação de complexos com o ferro (Fe) (Nielsen *et al*, 2005; Charles *et al*, 2006; Talaiekhosani *et al*, 2016).

Geralmente a solução de cloreto férrico (FeCl₃) apresenta-se na forma de 40 % (m_{FeCl₃}/m_{solução}) com uma densidade de 1,45 e uma concentração de aproximadamente 600 g FeCl₃.L⁻¹. Na Tabela 2-10 estão presentes diferentes densidades de soluções de cloreto férrico (FeCl₃) e respectivas concentrações. A massa molecular do cloreto férrico (FeCl₃) é de 162,2 g.mol⁻¹ (55,845 g Fe.mol⁻¹ + 3 x 35,4515 g Cl.mol⁻¹). A percentagem de ferro (Fe) presente no cloreto férrico (FeCl₃) é de 34,4 % (MM_{Fe}/MM_{FeCl₃}). (Degrémont, 1989; Qasim, 1999; Metcalf & Eddy, 2014).

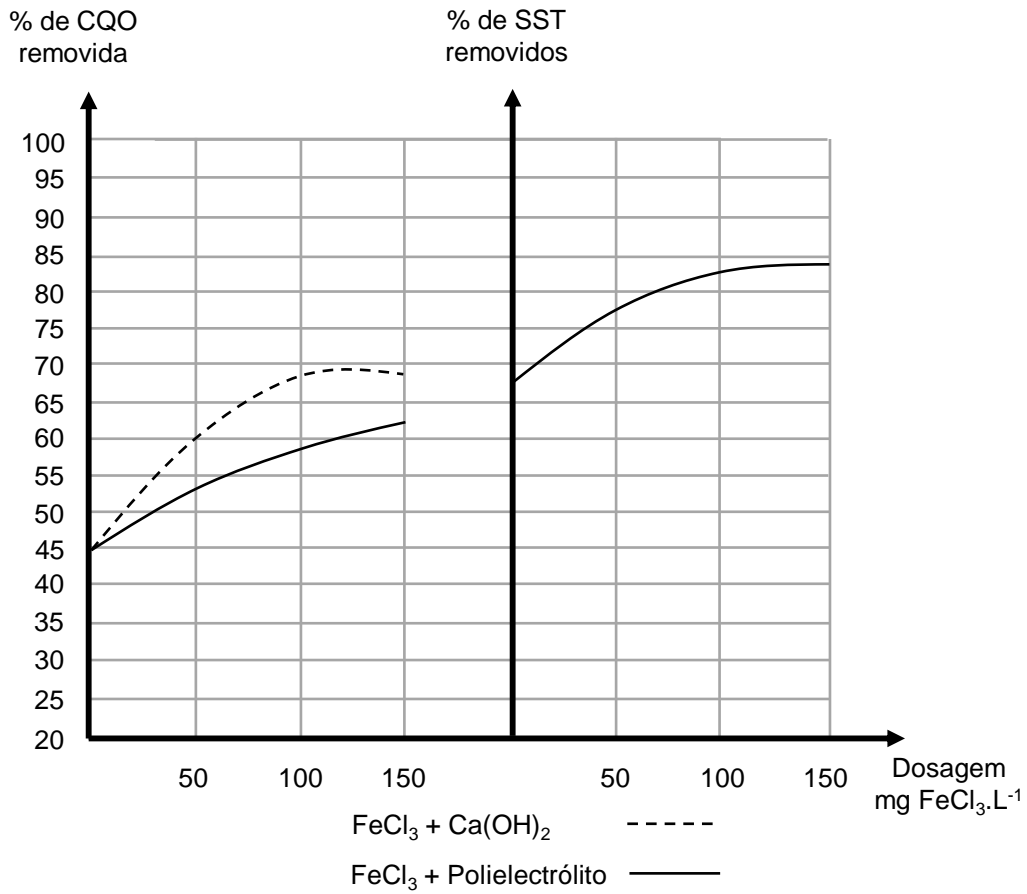
Tabela 2-10 – Correspondência entre a densidade da solução de FeCl₃ e a sua concentração a 15 °C.

Densidade da solução de FeCl ₃	Concentração da solução de FeCl ₃	Densidade da solução de FeCl ₃	Concentração da solução de FeCl ₃
g.L ⁻¹	g FeCl ₃ .L ⁻¹	g.L ⁻¹	g FeCl ₃ .L ⁻¹
1,180	236	(...)	(...)
1,190	250	1,285	384
1,200	263	1,308	416
1,210	279	1,332	449
1,220	293	1,357	483
1,230	308	1,383	521
1,241	323	1,411	561
1,252	338	1,437	601
1,263	353	1,453	626
(...)	(...)	1,468	650

(Degrémont, 1989)

A solução de cloreto férrico (FeCl₃) é muito corrosiva e ácida, com um pH muito baixo, < 3. A solução deve ser doseada recorrendo a materiais de plástico, como o PVC ou PEAD. O cloreto férrico (FeCl₃) é muito corrosivo para o betão e materiais metálicos como o ferro, aço e aço inox. Para proteger os metais e o betão é aconselhável o uso de revestimentos plásticos, como por exemplo, polietileno ou resina epoxy (Degrémont, 1989).

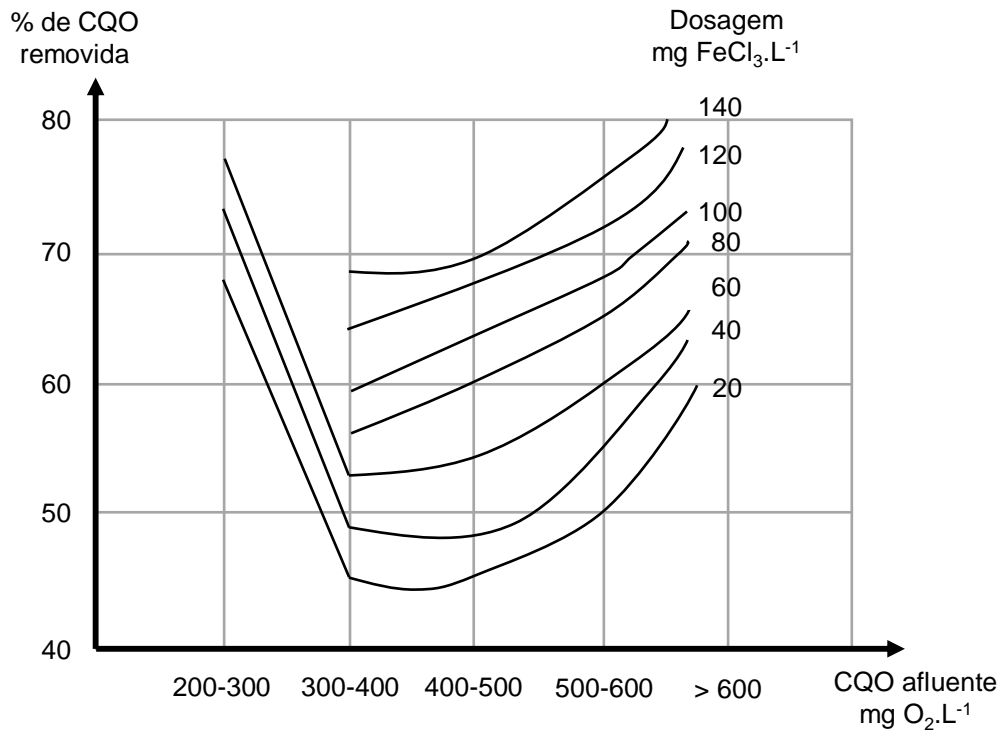
A dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) em águas residuais brutas afluentes à decantação primária encontra-se, geralmente, no intervalo [15 – 40] mg FeCl₃.L⁻¹ e possui um tempo de reação menor que 10 segundos (Metcalf & Eddy, 2014). O doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) na fase líquida promove a redução de alguns dos seus componentes: SST, matéria orgânica determinada pela CQO ou CBO₅, alcalinidade, ortofosfatos (PO₄³⁻), entre outros. As percentagens esperadas de redução para alguns dos elementos mencionados, para diferentes dosagens estão presentes na Figura 2-8.



(Adaptado Degrémont, 1989)

Figura 2-8 – Redução de CQO e SST com dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) com cal apagada ou polieletrólito.

Para determinação da dose de cloreto férrico (FeCl₃) que promove melhores resultados para uma água residual bruta é realizado um ensaio de *Jar-Test*. No ensaio de *Jar-Test* é possível testar a resposta da água residual a várias concentrações de reagente, como exemplo, pode-se observar a Figura 2-9.



(Adaptado Degrémont, 1989)

Figura 2-9 – Exemplo de redução de CQO para várias dosagens de cloreto férrico (FeCl₃) em afluyente bruto.

Relativamente ao doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) no digestor é referida a razão estequiométrica das reações entre o ferro (Fe) e o enxofre (S) dissolvido de 2 mol Fe³⁺ : 3 mol S²⁻. Ou seja, em massa representa 1,16 mg Fe³⁺ : 1,00 mg S²⁻. Por segurança e para evitar as interferências provocadas por outras reações, é normalmente doseado 2 a 3 vezes o valor das doses obtidas estequiometricamente, 3,48 Fe³⁺ : 1,00 mg S²⁻, como está representado na Tabela 2-11 (Charles *et al*, 2006, Metcalf & Eddy, 2014).

Tabela 2-11 – Reações estequiométricas entre o ferro (Fe) e enxofre (S) dissolvido.

Reações Estequiométricas	Razões Estequiométricas	
$2 \text{Fe}^{3+} + \text{HS}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0 + \text{H}^+$ (2-33)	Fe ³⁺	S ²⁻
$2\text{Fe}^{2+} + 2 \text{HS}^- \rightarrow 2 \text{FeS} + 2 \text{H}^+$ (2-36)	2 mol	3 mol
$3 \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow 3 \text{HS}^- + 3 \text{H}^+$ (2-31)	55,85 g.mol ⁻¹	32,07 g.mol ⁻¹
<hr/>	111,70 g	96,21 g
$2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{FeS} + \text{S}^0 + 6 \text{H}^+$ (2-34)	1,16 mg	1,00 mg
Valor estequiométrico x 3 Fe ³⁺	3,48 mg	1,00 mg

No ANEXO 1 está presente uma tabela resumo referente a diversas doses de cloreto férrico (FeCl₃), ou o equivalente em ferro (Fe), referidas por alguma da bibliografia usada neste trabalho. Estão identificados os diversos locais de doseamento: rede de drenagem, na linha líquida da ETAR, à entrada

do digestor anaeróbio ou no próprio digestor anaeróbio. As doses de cloreto férrico (FeCl₃) referidas variam de uma forma muito heterogénea, muito devido à escala piloto usada em alguns estudos. Algumas das dosagens referidas poderão trazer custos insuportáveis à escala real, tanto pelo custo de reagente como pelo transporte de lamas para destino final. Mas de forma geral verificou-se que a dose na rede de drenagem se encontra no intervalo [15 - 61] mg FeCl₃.L⁻¹, ou [5 – 21] mg Fe.L⁻¹ e no digestor anaeróbio no intervalo [78 – 2 442] mg FeCl₃.L⁻¹, ou [27 – 840] mg Fe.L⁻¹. Relativamente ao enxofre (S) em solução, na rede de drenagem a razão molar encontra-se no intervalo [0,60 – 11,50] mol Fe : 1 mol de S, ou seja, [1,04 – 20,03] mg Fe : 1 mg S, e na digestão anaeróbia [0,52 – 3,50] mol Fe : 1 mol S, ou seja, [0,91 – 6,10] mg Fe : 1 mg S.

3. CARACTERIZAÇÃO SUMÁRIA DA REDE DE DRENAGEM ASSOCIADA À ETAR DO BARREIRO/MOITA

Neste capítulo estão sumarizadas as entidades responsáveis pela gestão da rede de drenagem e a caracterização e identificação das infraestruturas inerentes.

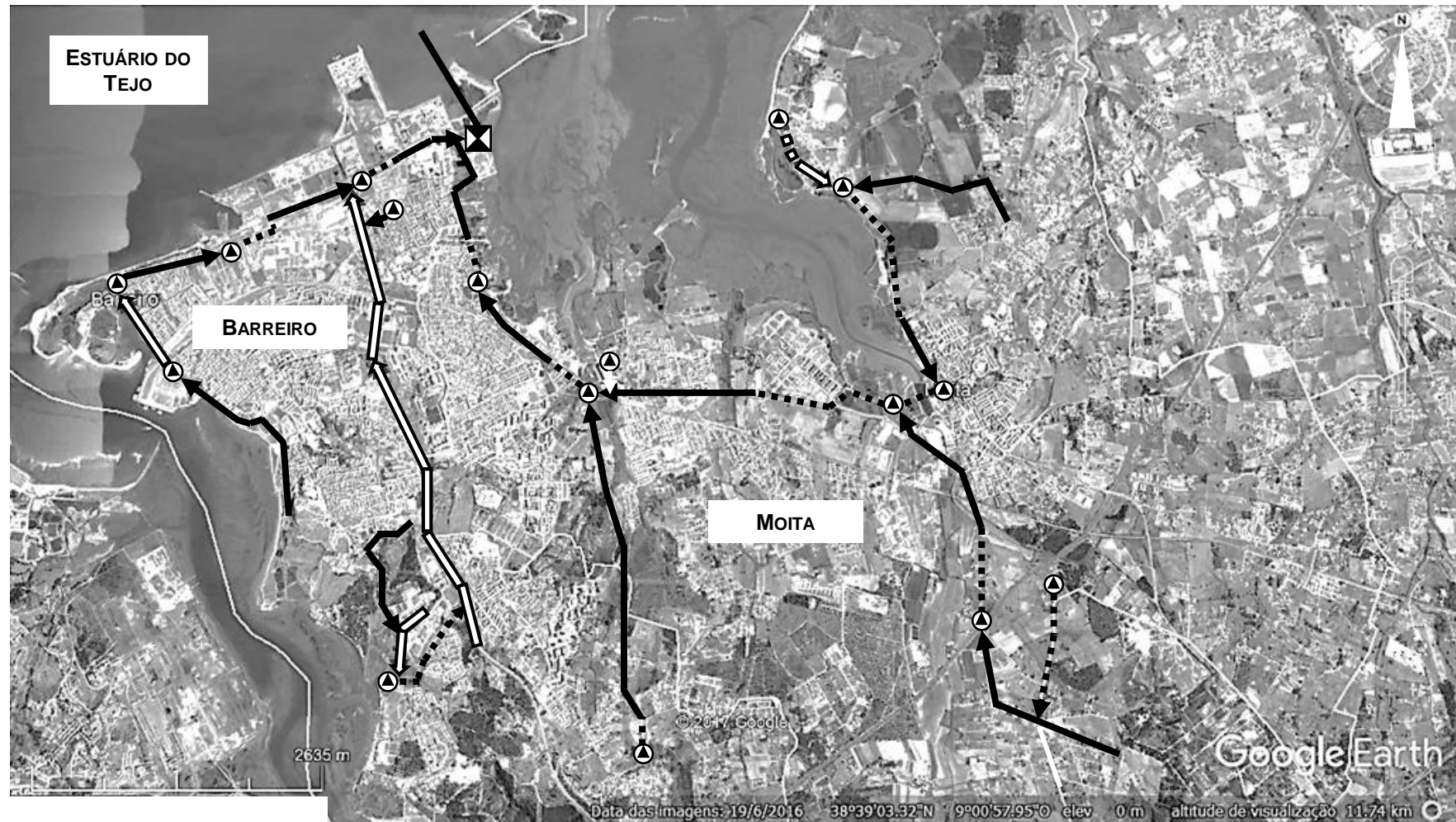
3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ENTIDADES RESPONSÁVEIS

A gestão da rede de drenagem em baixa da ETAR do Barreiro/Moita, é assegurada pelas Câmaras Municipais do Barreiro e da Moita. Estas entidades entregam a água residual dos seus coletores nos interceptores geridos e explorados pela entidade em alta, que neste caso é a SIMARSUL – Saneamento da Península de Setúbal, S.A. A SIMARSUL, S.A. é uma sociedade anónima de capitais públicos reconstituída pelo Decreto-Lei 34/2017, de 24 de março, e é concessionária do referido sistema em alta por um período de 30 anos.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS INFRAESTRUTURAS

Nos últimos anos têm vindo a ser realizados alguns investimentos de modo a corrigir algumas situações na rede de drenagem. Até à construção da ETAR do Barreiro/Moita em 2011, grande parte dos emissários enviavam as águas residuais urbanas para o rio Coina, para o esteiro da Moita ou para o estuário do Rio Tejo. Os emissários eram domésticos, pluviais e unitários com de diâmetro de DN 200 a DN 1 900. Muitas das infraestruturas da rede de drenagem possuem mais de 25 anos implicando uma variedade de materiais usados. Nas zonas da rede de drenagem mais velhas é comum o uso de materiais como o grés ou o betão. Nas zonas mais recentes, ou que tenham sofrido remodelações, os materiais mais comuns são o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), o Policloreto de Vinil (PVC), Policloreto de Vinil corrugado (PVCc) e Polipropileno corrugado (PPc). Estão contabilizados, aproximadamente, cerca de 250 km de troços na rede de drenagem (PGAS do Concelho do Barreiro, 2010).

Muitos dos emissários deixaram de existir e os coletores passaram a entregar o caudal nos interceptores da rede em alta concessionada pela SIMARSUL, S.A.. A maioria destes interceptores localiza-se nas faixas litorais da zona do Barreiro e da Moita, existindo também um veio na zona central da península do Barreiro como está representado na Figura 3-1 (PGAS do Concelho do Barreiro, 2010).



☒ ETAR Barreiro/Moita ▲ Estação Elevatória ⇨ Intercetor pré-existente → Intercetor recente ■■■▶ Escoamento sob pressão

(Adaptado da peça desenhada presente no site <http://www.cm-barreiro.pt>)

Figura 3-1 – Mapa da rede de drenagem em alta explorada pela SIMARSUL no Barreiro e na Moita.

4. CARACTERIZAÇÃO SUMÁRIA DA ETAR DO BARREIRO/MOITA

Neste capítulo estão sumarizadas as características gerais da ETAR do Barreiro/Moita. Estão identificados as diferentes etapas nas linhas de tratamento da ETAR. Está também representado o diagrama linear simplificado da ETAR do Barreiro/Moita

4.1. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ETAR

A ETAR do Barreiro/Moita está concebida para tratar a água residual de uma população de 200 000 habitantes no ano horizonte de projeto de 2035. A ETAR tem uma capacidade máxima hidráulica para $7\,800\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ em ponta horária e em termos médios $64\,790\text{ m}^3\cdot\text{dia}^{-1}$ para tempo húmido. A possibilidade de existência de caudais pluviais excessivos aos dimensionados pela linha paralela, está contabilizada e prevê-se a passagem destes caudais por by-pass à ETAR de forma a evitar impactes no processo da ETAR, nomeadamente, a perda de sólidos do tratamento biológico pelos decantadores secundários. Quanto aos parâmetros de rejeição de efluente tratado são os dispostos no Decreto-Lei n.º 157/97, sendo a $\text{CBO}_5 = 25\text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CQO} = 125\text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{SST} = 35\text{ mg SST}\cdot\text{L}^{-1}$. Para os caudais afluentes à linha paralela em tempo de chuva consideram-se para os mesmos parâmetros os seus valores de remoção mínima percentual.

Em modos gerais a ETAR do Barreiro/Moita é constituída por uma linha líquida principal com pré-tratamento, tratamento primário, secundário e terciário. Possui linha líquida paralela para dar resposta a caudais afluentes maiores com origem pluvial. É composta por uma linha sólida para tratamento e estabilização das lamas geradas e uma linha gasosa para tratamento de odores.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA LINHA LÍQUIDA – LINHA PRINCIPAL

- Gradagem grossa manual;
- Elevação inicial de caudal afluente e escorrências com grupo de bombas submersíveis;

- Gradagem fina automática com transporte, compactação e lavagem dos gradados. Gradagem fina manual de reserva;
- Desarenamento/Desengorduramento com arejamento por bolha média. Classificação de areias e tratamento de gorduras;
- Tratamento primário com 4 decantadores lamelares;
- Tanques de contacto (selectores) a montante dos tanques de arejamento com uma carga mássica (F/M) kg CBO₅.kg MVS⁻¹.dia⁻¹ elevada para evitar a presença de filamentosas no processo;
- Tratamento biológico em 4 tanques de arejamento retangulares em regime convencional (média carga). Preconizados para operar no intervalo [1 000 a 4 000] mg SST.L⁻¹ de matéria em suspensão e com uma carga mássica (F/M) [0,20 – 0,40] kg CBO₅.kg SSV⁻¹.dia⁻¹. O arejamento é realizado por difusores de bolha fina;
- Decantação secundária em 4 decantadores retangulares. Condições de recirculação de lamas biológicas para manutenção de biomassa nos tanques de arejamento de $0,93 \times Q_{\text{med HP}}$ com um SVI = 120 mL.g⁻¹ e de $1,50 \times Q_{\text{ponta HP}}$ com um SVI = 150 mL.g⁻¹;
- Desinfeção final do efluente;
- Reutilização do efluente tratado;

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA LINHA LÍQUIDA – LINHA PARALELA

- Etapas iniciais de gradagem grossa, elevação de caudal, gradagem fina, tratamento dos gradados, desarenamento / desengorduramento, classificação de areias e tratamento de gorduras, são comuns à linha principal;
- Tratamento primário avançado com coagulação em câmara de mistura rápida com recurso a cloreto férrico (FeCl₃), floculação em 4 câmaras em série de mistura lenta e 4 decantadores lamelares;
- Desinfeção final comum com a linha principal;

4.4. CARACTERIZAÇÃO DA LINHA SÓLIDA

- Espessamento gravítico das lamas primárias das linhas principal e paralela;
- Espessamento de lamas biológicas em excesso em tambores rotativos;
- Tanque de equalização/mistura dos diversos tipos de lamas originando lamas mistas;
- Estabilização lamas mistas espessadas em digestor anaeróbio a quente (alta carga) e cogeração;
- Tanque de equalização de lamas digeridas;

- Desidratação mecânica de lamas digeridas por centrífugas;
- Higienização por via química com recurso a cal viva (CaO) para situações de emergência;
- Silos de armazenamento de lamas desidratadas;

4.5. CARACTERIZAÇÃO DA LINHA GASOSA

Circuito do Biogás

- Potes de purga de condensados;
- Dispositivos corta chamas;
- Gasómetro para armazenamento de biogás;
- Queimador de biogás em excesso ou em caso de emergência (tocha);
- Tratamento do biogás por lavagem em hidróxido de sódio (NaOH);
- Compressor de biogás;
- Cogeração;
- Circuito auxiliar para gás natural;

Desodorização

- Desodorização da EE inicial;
- Desodorização do edifício da obra de entrada;
- Desodorização dos canais de distribuição e recolha de caudal das linhas principal e paralela do tratamento primário;
- Desodorização dos espessadores gravíticos de lamas primárias;
- Desodorização do edifício de espessamento de lamas biológicas em excesso e desidratação de lamas digeridas;
- Desodorização dos silos de armazenamento de lamas desidratadas;

4.6. DIAGRAMA LINEAR SIMPLIFICADO DA ETAR DO BARREIRO/MOITA

O diagrama linear simplificado da ETAR do Barreiro/Moita encontra-se na Figura 4-1 com a seguinte legenda:

- | | | |
|---|---|---|
| ① Gradagem Grossa | ⑩ Coagulação/Floculação – Linha Paralela | ①⑥ Tanque de Equalização de Lamas Digeridas |
| ② EE inicial | ⑪ Decantação Primária – Linha Paralela | ①⑦ Desidratação por Centrífugas |
| ③ Gradagem Fina | ⑫ Espessamento Gravítico de Lamas Primárias | ①⑧ Silo de Armazenamento de Lamas Desidratadas |
| ④ Desarenamento/Desengorduramento | ⑬ Espessamento Mecânico de Lamas Biológicas | ①⑨ Potes de Purga de Condensados do Biogás |
| ⑤ Decantação Primária | ⑭ Tanque de Equalização de Lamas Mistas | ②① Gasómetro |
| ⑥ Reator Biológico Aeróbio com Selector | ⑮ Digestão Anaeróbia | ②② Queimador de Biogás |
| ⑦ Decantação Secundária | | ②③ Tratamento do Biogás |
| ⑧ Desinfecção por radiação ultra-violeta (UV) | | ②④ Cogrador |
| ⑨ Reservatório com Água para Reutilização | | ②⑤ Desodorização |
| | | #1 Escorrências do Espessamento Gravítico, Espessamento Mecânico e Desidratação |
| | | #2 Coagulante |
| | | #3 Polielectrólito |
| | | #4 Cal Apagada |
| | | #5 Cal Viva |

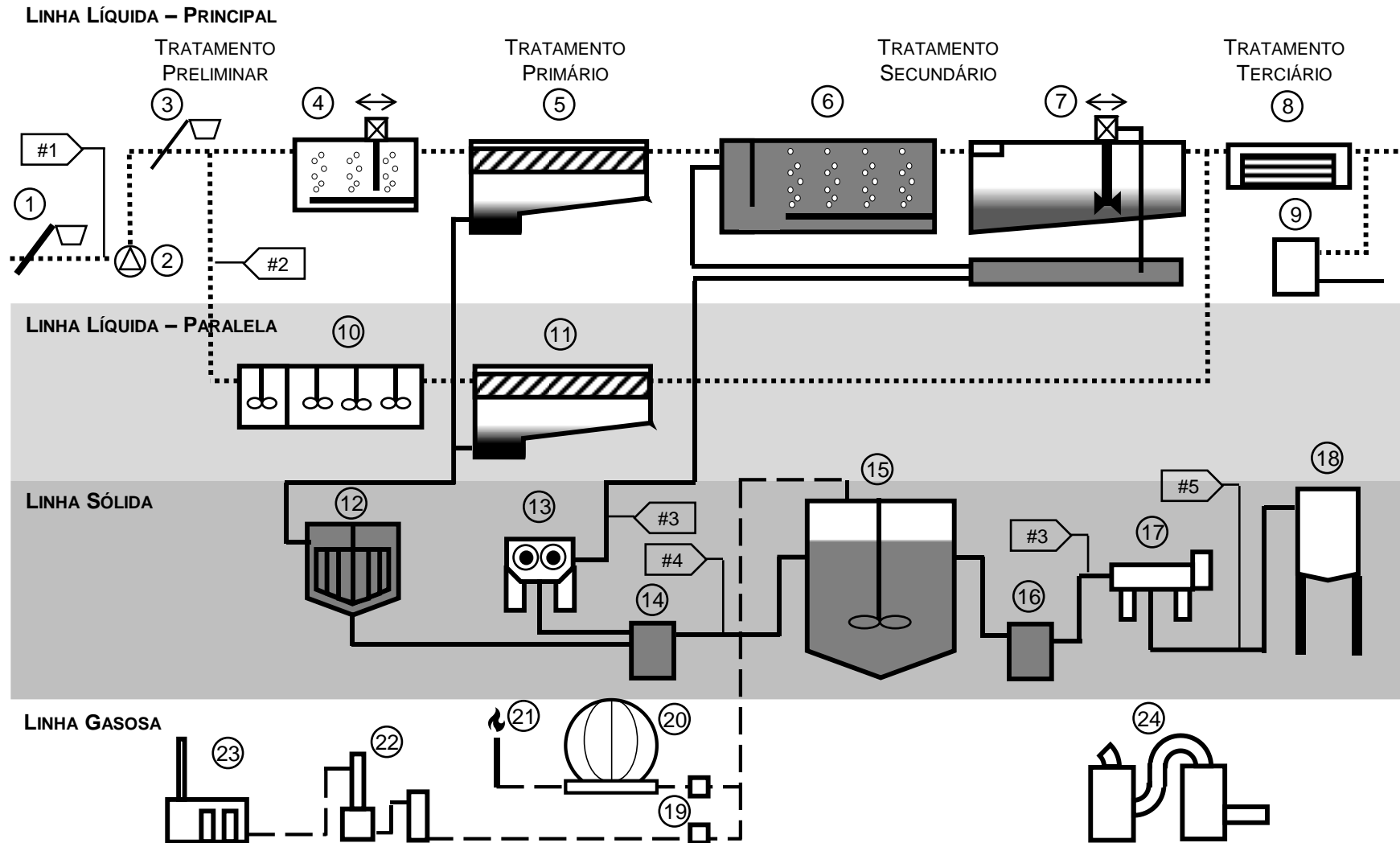


Figura 4-1 – Diagrama linear simplificado da ETAR do Barreiro/Moita.

5. CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS PROBLEMAS

Neste capítulo serão caracterizados e identificados os problemas causados pela afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo na rede de drenagem e nas infraestruturas e processos da ETAR do Barreiro/Moita. Os principais problemas que se têm vindo a verificar na ETAR do Barreiro/Moita prendem-se com as diferentes características da água salgada afluyente. O diferencial de densidades da água residual e da água salgada é reponsável por fenómenos de estratificação na decantação primária e no espessamento de lamas primárias. A variação de salinidade interfere com o bom funcionamento do tratamento biológico provocando a plasmólise celular dos microrganismos e aumentando as necessidades de oxigénio (O_2) a fornecer ao tanque de arejamento, pois para elevados teores de salinidade a concentração de saturação do oxigénio (O_2) dissolvido diminuiu. A água salgada é responsável pelo aumento do teor de sulfatos (SO_4^{2-}) afluentes aos processos da ETAR. Parte dos sulfatos (SO_4^{2-}) ao ficar retida nas lamas primárias e biológicas gera problemas no processo de digestão anaeróbia. Neste processo, em ambiente anaeróbio, os sulfatos (SO_4^{2-}) são reduzidos pelas bactérias reductoras de sulfatos (BRS) e é formado ácido sulfídrico (H_2S) em solução que passa para o biogás gerando elevados teores de sulfureto de hidrogénio (H_2S). Elevados teores de sulfureto de hidrogénio (H_2S) levam a paragens frequentes no sistema de cogeração provocando perdas de calor para aquecimento das lamas no digestor e perda de benefícios económicos da electricidade que não é produzida. Algumas soluções para atenuação do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás têm sido postas em prática como o uso de cloreto férrico ($FeCl_3$) na obra de entrada e nas aflúncias ao digestor anaeróbio.

5.1. PROBLEMAS NAS INFRAESTRUTURAS DA REDE DE DRENAGEM

A ETAR do Barreiro/Moita tem registado alguns problemas no processo inerentes de aflúncias indevidas de água salgada do estuário do Rio Tejo ao longo da rede de drenagem. A intrusão de água salgada na rede de drenagem altera as propriedades típicas da água residual, como a densidade e a presença de sulfatos (SO_4^{2-}), levando a alterações do comportamento da mesma. As redes de drenagem do Barreiro e da Moita são mistas, sendo compostas por troços unitários, domésticos e pluviais, sendo alguns mais recentes e outros mais antigos com mais de 25 anos. A intrusão de água salgada pode

ocorrer em troços envelhecidos e danificados; pela inexistência ou mau funcionamento de válvulas de maré em descarregadores de tempestade ao longo da rede de drenagem ou mesmo em descarregadores de emergência de EE; pelas juntas de ligação entre troços e caixas de visita; em junções das caixas de visitas ou por ligações mal concebidas e/ou desconhecidas.

A intrusão de água salgada na rede de drenagem acompanha a variação da altura de maré no estuário do Rio Tejo. Ou seja, quando existe um ciclo de preias-mar acima de uma determinada altura de maré, a intrusão de água salgada na rede de drenagem é tanto maior, quanto maior for a altura de maré da preia-mar. Este é um factor indicativo que o problema é mais grave nas zonas litorais do Barreiro e da Moita. De modo a corrigir a situação será necessário realizar e/ou atualizar o cadastro das redes de drenagem e localizar as zonas prioritárias a intervenções. As zonas prioritárias de inspeção e atuação serão zonas onde a cota de soleira das infraestruturas da rede de drenagem se encontre geralmente a abaixo do nível freático passível de conter água salgada para ciclos de preias-mar com altura de maré elevadas.

A intrusão de água salgada na rede de drenagem promove a existência de danos em infraestruturas de betão, nomeadamente, nos troços da rede mais antigos ainda com este tipo de materiais. A presença de sulfatos (SO_4^{2-}) em zonas anaeróbias da rede de drenagem promove o crescimento de bactérias redutoras de sulfatos (BRS) que reduzem os sulfatos (SO_4^{2-}), formando as espécies químicas em solução H_2S , HS^- e S^{2-} . A presença de ácido sulfídrico (H_2S) em solução promove a presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S) na fase gasosa da rede de drenagem. A presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S) promove a existência de maus odores que podem ser incomodativos nas zonas envolventes às EE. Na sua grande maioria, as EE destas redes de drenagem possuem um sistema de desodorização, mas com o aumento do teor em sulfureto de hidrogénio (H_2S) na fase gasosa, por vezes, o odor poderá ainda persistir após o tratamento. Um dos impactes do aumento do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) será o aumento de custos em reagentes para os sistemas de tratamento da fase gasosa nas EE.

O aumento do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) na fase gasosa poderá causar danos aos trabalhadores responsáveis pela manutenção e operação destas infraestruturas. Como já referido, em EE e na obra de entrada de ETAR são expectáveis valores de [1 – 9] ppm H_2S na fase gasosa. Mas com o aumento do seu teor estes valores poderão aumentar. No intervalo [30 – 100] ppm de sulfureto de hidrogénio (H_2S) já são notáveis algumas irritações oculares no ser humano, para teores mais elevados poderá deixar de ser detetável ao olfato e poderá levar à perda de consciência e, por último caso, ao óbito.

O aumento do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) na rede de drenagem e nas EE pode provocar o ataque ácido ao betão através do ácido sulfúrico (H_2SO_4). O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é gerado através da oxidação do oxigénio (O_2) pelas bactérias presentes no biofilme da rede de drenagem. A presença de oxigénio (O_2) pode ser na forma de oxigénio dissolvido na água residual ou presente na fase gasosa. As bactérias ao gerarem ácido sulfúrico (H_2SO_4) provocam acidificação do biofilme e por consequência do betão onde o biofilme se formou. Em EE a formação do ácido sulfídrico (H_2SO_4) pode-

se dar através da presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S) e de vapor de água (H_2O). Estes dão origem a condensados que se formam nas paredes e superfícies de equipamentos da EE, promovendo a sua corrosão. Os danos provocados pela corrosão geram custos consideráveis em manutenção de equipamentos e infraestruturas, e em casos mais severos, poderá levar à substituição de equipamentos.

Outro impacto da intrusão de água salgada do estuário do Rio Tejo na rede de drenagem é o aumento de caudal afluente às EE. Desta forma o caudal a ser elevado passa a ser a soma do caudal da água residual urbana com o caudal afluente de água salgada. Assim, deste modo, será necessário ao grupo elevatório consumir mais energia elétrica para elevar o caudal total. Para além dos custos energéticos associados, o aumento de caudal pode pedir um aumento de arranques ao grupo elevatório provocando mais desgaste aos equipamentos associados. Outro fator que provoca desgaste e danos nos grupos elevatórios é a alteração das características da água residual afluente, a água salgada é mais agressiva que a água residual urbana para alguns materiais metálicos dos grupos elevatórios. Desta forma têm sido observados danos em componentes das bombas dos grupos elevatórios, nomeadamente, no interior das volutas e nos rotores.

Quando a intrusão de água salgada se dá por via de troços de descarregadores de tempestade na rede de drenagem, por descarregadores de superfície da EE ou ligações de antigos emissários mal concebidas, poderá ser notável o aumento de sólidos grosseiros, areias das zonas litorais, a afluir ao sistema. Desta forma o desgaste nos grupos elevatórios e nas tubagens em sob pressão poderá ser agravado. Quando as EE possuem desarenadores serão gerados maiores volumes de areias, e respetivos custos de transporte e deposição, caso contrário, serão mais frequentes as operações de manutenção para limpeza dos poços de bombagem das EE.

5.2. PROBLEMAS NAS INFRAESTRUTURAS E PROCESSOS DA ETAR DO BARREIRO/MOITA

Muitas das situações já referidas passíveis de suceder na rede de drenagem, são comuns ao que sucede na obra de entrada da ETAR do Barreiro/Moita. Na obra de entrada da ETAR a corrosão de equipamentos metálicos e infraestruturas metálicas e de betão é notável, como por exemplo, na cobertura metálica do edifício da obra de entrada, nos portões metálicos, nas superfícies de equipamentos metálicos de alguns órgãos e em equipamentos de combate a incêndios, como os extintores, que não estejam protegidos por caixas de plástico.

Na ETAR do Barreiro/Moita verificam-se danos frequentes nos rotores das bombas do grupo elevatório de caudal inicial. Estes têm apresentado danos estruturais e elevados níveis de corrosão devido à afluência de água salgada e também por outros fatores. Isto leva a existência de paragens constantes no funcionamento e disponibilidade dos equipamentos do grupo elevatório, e elevados custos na aquisição de novos rotores. Tem sido realizada a avaliação para aquisição de rotores com

metal ou liga metálica diferente da atualmente usada, sendo que irão acarretar maiores custos na sua aquisição.

A avaliação da afluência de água salgada à ETAR é realizada na obra de entrada através da medição em contínuo da condutividade elétrica da água residual afluyente. Quanto maior a condutividade elétrica maior a percentagem em volume de água salgada na massa de água afluyente à ETAR. Desta forma poderá ser possível estabelecer ações nos processos da ETAR consoante a condutividade elétrica afluyente. Através da condutividade elétrica medida na água residual afluyente é possível retirar informações para posterior análise, como por exemplo, estimar o volume de água salgada que aflui indevidamente, estimar os custos energéticos associados ao caudal em excesso nos grupos elevatórios das EE, determinar o tempo de retenção na rede pelo diferencial entre a hora de ocorrência da preia-mar e o pico de condutividade elétrica registado na obra de entrada e estimar a massa de sulfatos afluyente através da água salgada.

Um dos processos afetado é o tratamento primário em decantadores retangulares lamelares. Verifica-se para alturas de maré elevadas que à medida que a altura de maré no estuário do Rio Tejo vai subindo, a água residual afluyente vai aumentando o seu teor percentual em volume de água salgada. Para ciclos de preias-mar com alturas de maré muito elevadas o volume afluyente de água salgada conjugado com tempo de retenção do órgão é suficiente para que num período de 12 h, onde se têm um período de subida de maré da baixa-mar até à preia-mar e o reverso, a massa de água do órgão altere por completo as suas características. Este fator leva a uma baixa eficiência do processo de decantação primária e possíveis perdas de sólidos no efluente para o tratamento biológico. Os fenómenos responsáveis serão os curto-circuitos hidráulicos gerados pelo diferencial das densidades das massas de água. O diferencial de densidades gera a deposição de massas de água mais densas e de menor temperatura, ou seja, com maior percentagem de água salgada, no fundo do órgão. Este último fenómeno poderá gerar estratificação de massas de água ao longo da coluna de água no órgão. É posta a hipótese de por cada vez que chega uma massa de água com um maior teor de água salgada, e por conseqüente mais densa, será esta massa de água a ocupar o fundo do órgão. Isto leva a que as características das lamas primárias se alterem ao longo do ciclo de marés, criando impactes em processos a jusante.

O processo biológico já é detentor de um maior volume de massa de água que é repartido pelos tanques de arejamento e pelos decantadores secundários, e daí resulta um maior poder de homogeneização e diluição dos efeitos da água salgada. Apesar desta característica, por vezes, em ciclos de marés com alturas de maré muito elevadas o volume de água salgada que entra no processo é demasiado expressivo ao ponto de afetar a comunidade biológica e o seu desempenho. Como referido inicialmente, a presença de água salgada tem impactes na comunidade biológica do processo de tratamento. Um dos métodos usados para determinar a presença de água salgada no tanque de arejamento é a medição da condutividade elétrica, da qual se poderá estimar a salinidade. Um dos impactes é a perda de volume celular dos microrganismos por osmose levado à plasmólise celular. A plasmólise é mais acentuada quanto maior for o gradiente de sais no meio hipertónico, neste caso, quanto mais salgada for a solução do tanque de arejamento. A perda de volume e da conseqüente

densidade leva a ineficiências no processo de decantação secundária, podendo em último caso levar à perda de biomassa pelo efluente final afetando o tratamento biológico. Outro impacto do aumento da salinidade, ou condutividade elétrica, no tanque de arejamento é na taxa de transferência de oxigénio (SOTR) para a massa de água. Quanto maior a salinidade na água menor é a concentração de saturação de oxigénio (O_2) na mesma, ou seja, para manter um valor típico de $2 \text{ mg } O_2 \cdot L^{-1}$ no tanque de arejamento será necessário que o sistema de arejamento forneça mais oxigénio (O_2) ao tanque de arejamento. A este acréscimo das necessidades de arejamento está ligado um aumento das necessidades energéticas do sistema de arejamento e consequentes custos em energia e manutenção, por aumento de horas de funcionamento dos equipamentos, associados.

Os processos de espessamento gravítico de lamas primárias e espessamento mecânico de lamas biológicas também são afetados pela afluência de água salgada. O processo de espessamento gravítico é gravemente penalizado sendo a sua eficiência quase nula devido aos fenómenos de estratificação que sucedem. Na ETAR a extração de lamas primárias é feita em descontínuo ao longo do dia. Tendo em conta o facto de num ciclo de maré de 12 h, e as condições no decantador primário se poderem alterar por completo, a cada arranque do grupo elevatório de lamas primárias, as características das mesmas poderão oscilar um pouco. Isto porque a cada altura de maré superior à anterior, maior será a afluência de água salgada, assim mais densa será a massa de água afluyente e, por hipótese, será esta a ficar retida no fundo dos órgãos de decantação primária juntamente com as lamas lá existentes. O tempo de retenção hidráulico do espessamento gravítico é de, aproximadamente, 48 h ou 2 dia. Se se acautelar o facto de que por cada preia-mar, de 12 h em 12 h, as afluências de água salgada serão distintas, as lamas primárias afluentes ao espessamento também o serão, provocando assim estratificação e curto-circuitos hidráulicos no espessador pelos diferenciais de densidade existentes. No que toca ao espessamento mecânico de lamas biológicas, este é afetado pela diminuição do volume das células dos microrganismos devido ao aumento da salinidade no tanque de arejamento, ou seja, muitos dos microrganismos poderão não ficar retidos na malha filtrante e retornar à obra de entrada, diminuindo assim a eficiência do processo de espessamento. Para além do impacto na microbiologia, a salinidade, também irá afectar a eficiência do polímero usado no flocolador associado ao espessamento mecânico, podendo gerar aumento de custos por maior necessidade de dosagem de polímero. A lavagem das telas filtrantes do espessamento mecânico também sai penalizada pelo retorno de alguns sólidos presentes na água reutilizada para a sua lavagem que persistiram após o sistema de filtragem da água a reutilizar.

O processo de digestão anaeróbia a quente na gama mesofílica ($35 \text{ }^\circ\text{C}$) é um dos processos cujo impacto económico na exploração da ETAR, devido à afluência de água salgada, é muito expressivo. Parte da massa de água salgada afluyente à ETAR que fica retida nos processos chega à digestão anaeróbia por duas vias, pelas lamas primárias e pelas lamas biológicas. A condutividade elétrica destas lamas tem sido alvo de monitorização e têm seguido um comportamento sinusoidal semelhante aos ciclos de marés com preias-mar muito elevadas. As lamas primárias têm um espessamento gravítico ineficaz devido aos fatores já referidos, e o mesmo sucede ao espessamento de lamas biológicas. Ambas as lamas são enviadas para um tanque de equalização e de mistura a

montante do digestor anaeróbio. Nos períodos com ciclos de marés com preias-mar muito elevadas a concentração de sulfatos (SO_4^{2-}) nas lamas mistas afluentes à digestão aumenta, como consequência da água salgada que afluiu ao sistema e ficou retida nas lamas primárias e biológicas.

No digestor anaeróbio, a presença de sulfatos (SO_4^{2-}) gera um aumento de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. Este aumento dá-se pela ação das bactérias redutoras de sulfatos (BRS) que em ambiente redutor, ou anaeróbio, reduzem os sulfatos (SO_4^{2-}) e dão origem as espécies químicas em solução H_2S , HS^- e S^{2-} . O ácido sulfídrico (H_2S) em solução passa para o biogás como sulfureto de hidrogénio (H_2S) segundo a Lei de Henry. A presença de elevados teores do sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás origina danos no próprio digestor, nos componentes do circuito de transporte do biogás e na unidade de cogeração. Nos circuitos de biogás o sulfureto de hidrogénio (H_2S) pode reagir com o vapor de água (H_2O) formando ácido sulfúrico (H_2SO_4) acidificando os condensados formados no circuito, provocando a corrosão de componentes metálicos.

No que diz respeito ao funcionamento de cogrador, este é muitas vezes colocado fora de funcionamento devido aos elevados teores de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. Este tipo de equipamentos possuem um limite mínimo para o teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S), expressado em ppm de H_2S ou $\text{mg H}_2\text{S.Nm}^{-3}$, que garante o bom funcionamento e durabilidade do equipamento. Na ETAR do Barreiro/Moita este limite (800 ppm de H_2S ou $1\ 217\ \text{mg H}_2\text{S.Nm}^{-3}$) é excedido regularmente pelo biogás aquando de ciclos de marés com preias-mar muito elevadas. Do período em estudo de 01/01/2017 a 31/07/2017 a média geométrica dos valores diários registados de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás é de 671 ppm, e o valor máximo registado, em igual período, é de 4 593 ppm. Estes teores de sulfureto de hidrogénio (H_2S) ultrapassam em muito os valores para os quais a unidade de limpeza química do biogás foi dimensionada, necessitando de estratégias auxiliares. De notar que durante este período temporal a dosagem de cloreto férrico (FeCl_3) já é efectuada na linha líquida, mostrando-se ainda incapaz de atenuar os períodos com ciclos com alturas de maré elevadas. Nestas circunstâncias com elevados teores de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás, o cogrador poderá não arrancar e o biogás é enviado para queima na tocha para diminuir os possíveis danos no cogrador. Este processo para além desperdiçar o potencial energético contido no biogás, está a gerar mais poluição atmosférica através de uma combustão a uma temperatura menor e com a libertação de compostos de enxofre, SO_x , para a atmosfera, sendo estes responsáveis pelo fenómeno das chuvas ácidas. Os danos que o sulfureto de hidrogénio (H_2S) pode provocar no cogrador, em primeiras instâncias, levam a mais gastos em manutenção do mesmo, e em último caso à, possível, substituição total do equipamento e dos equipamentos inerentes, acarretando custos extremamente elevados à exploração da ETAR.

Outra consequência é que quando o biogás é enviado à tocha está a gerar perdas de energia que seria usada para o aquecimento das lamas do digestor e perdas de energia elétrica. Ou seja, torna-se impraticável a tarefa de manter a temperatura do digestor anaeróbio constante ou de elevá-la aos 35 °C. Quanto à energia elétrica, deixa de ser produzida, não podendo ser usada para reduzir as necessidades da exploração da ETAR nem para introdução na rede elétrica. A atenuação dos custos

energéticos da exploração da ETAR gerados pela cogeração torna-se, assim, nula. Desta forma os custos energéticos de exploração da ETAR aumentam consideravelmente.

Na ETAR do Barreiro/Moita para remediar as situações de excesso de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás recorre-se a estratégias de redução do mesmo. Inicialmente através de um depurador de biogás, posteriormente através doseamento em contínuo de cloreto férrico ($FeCl_3$) a montante do digestor e, mais recentemente, alterou-se o doseamento para a linha líquida na obra de entrada a montante da gradagem fina. Verifica-se a redução de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás em ambos os locais de doseamento do cloreto férrico ($FeCl_3$). Durante a ocorrência de períodos de ciclos de marés com alturas de preias-mar muito elevadas, os elevados teores de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás mantêm-se, embora tenham sofrido algum decréscimo. Ou seja, os sulfatos (SO_4^{2-}) da água salgada que ficam retidos no sistema e afluem ao digestor nestes períodos tem um impacto muito considerável na exploração da ETAR.

Devido à presença das espécies químicas H_2S , HS^- e S^{2-} nas lamas digeridas, quando estas são desidratadas na centrífuga existe libertação de sulfureto de hidrogénio (H_2S) para a atmosfera do edifício de desidratação. A presença deste composto gasoso gera corrosão na própria centrífuga e nos restantes equipamentos metálicos presentes neste edifício. A presença do sulfureto de hidrogénio (H_2S) promove a existência de odores no edifício, acrescentando assim as necessidades de reagentes na etapa de desodorização.

5.3. SOLUÇÕES USADAS PARA ATENUAR OS IMPACTES VERIFICADOS NOS PROCESSOS DA ETAR DO BARREIRO/MOITA

Para atenuação dos impactes gerados pela afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo já foram equacionadas algumas soluções, sendo que a ideal seria a atuação a montante na rede de drenagem. Dos processos afetados, acima mencionados, alguns são extremamente complexos de solucionar como os problemas de estratificação de massas de água nos decantadores primários e nos espessadores gravíticos de lamas primárias. Mas existem outros processos onde algumas medidas corretivas poderão atenuar os impactes da afluência de água salgada.

No processo de espessamento gravítico a descontínua entrada de lamas primárias com características de temperatura e densidade diferentes penaliza imenso o processo. Uma estratégia já pensada será a adição de um coagulante às lamas primárias que permita a formação de flocos mais densos e que não sejam tão afetados pelo fenómeno de estratificação. Esta estratégia implicará custos com reagente e com aquisição de uma unidade de preparação e doseamento da solução do reagente. Outro objetivo será aumentar a concentração das lamas, pois com lamas mais concentradas num caudal de lamas primárias menor, assim poder-se-á diminuir a carga de sulfatos (SO_4^{2-}) afluentes à digestão anaeróbia.

No processo de espessamento mecânico de lamas biológicas opta-se por malhas filtrantes com dimensões dos poros da malha menores. Isto permite melhorar a eficiência do processo em condições normais e durante os períodos de maior afluência de água salgada reduz a perda de sólidos, ou microrganismos, cujas células se encontram com um menor volume devido à plasmólise. Como referido anteriormente, é esperado que com lamas, neste caso biológicas, mais concentradas num caudal menor, permita reduzir a carga de sulfatos (SO_4^{2-}) afluentes à digestão anaeróbia. Outra ação praticada é o aumento da dosagem de polímero na floculação do espessamento mecânico ou o uso de um polímero com um maior espectro de acção face às variações de salinidade das lamas biológicas.

No processo de digestão anaeróbia, numa ação inicial, é usada a estratégia de doseamento de cloreto férrico (FeCl_3), a 40 % (m/m) e com densidade relativa de 1,42, no tanque equalização e mistura de lamas primárias e biológicas para envio ao digestor. Verifica-se redução do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) pela formação do precipitado sulfureto ferroso (FeS). Nos períodos com ciclos de marés, cujas alturas de preia-mar são muito elevadas os teores de sulfureto de hidrogénio (H_2S), apesar de um pouco menores, continuam elevados. Posteriormente dá-se a adoção de uma nova estratégia devido aos danos causados pelo doseamento de cloreto férrico (FeCl_3) nos equipamentos do tanque de equalização a montante do digestor, nomeadamente, o agitador e o grupo elevatório de lamas mistas para o digestor anaeróbio. O cloreto férrico (FeCl_3) é uma solução extremamente corrosiva para o betão e os metais, como o ferro, o aço e o aço inox. O doseamento no tanque de lamas mistas é feito continuamente ao longo do dia e, a entrada e saída de lamas mistas, é feito de forma descontínua, o que implica que irá existir alturas em que o tanque terá maior volume de lamas e outra com menor volume de lamas. Ao dosear o cloreto férrico (FeCl_3), verifica-se a possibilidade de, devido à densidade superior do mesmo, este possa formar uma camada no fundo do tanque. Isto mesmo com o agitador em funcionamento. Este fato poderá ter levado a períodos onde o caudal elevado para o digestor terá sido extremamente concentrado em cloreto férrico (FeCl_3) e tenha provocado danos nos equipamentos e nas respetivas tubagens de aço inox.

Atualmente, mantêm-se a estratégia do doseamento de cloreto férrico (FeCl_3) mas noutra local, na obra de entrada da ETAR a montante da gradagem fina. O doseamento neste local permite realizar diversas ações, como por exemplo, a redução de matéria orgânica (avaliada pela CBO_5 ou CQO) afluyente ao tratamento biológico e a formação dos principais precipitados o hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), o fosfato férrico (FePO_4) e o sulfureto ferroso (FeS). O doseamento neste local é comum e semelhante a estratégias de remoção de fósforo (P) por via química pela precipitação do fosfato férrico (FePO_4), e como tal, é necessário algum cuidado com parâmetros como a alcalinidade disponível na água residual bruta. Ao dosear desta maneira procura-se diluir a concentração de cloreto férrico (FeCl_3) e atenuar a corrosão nos órgãos e equipamentos inerentes. Nesta forma de doseamento, o ferro (Fe) doseado ficará maioritariamente retido nas lamas primárias, que chegarão depois à digestão anaeróbia. Pelos resultados observados na redução de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás pode-se dizer que esta estratégia tem tido efeitos positivos. A hipótese para este funcionamento é através da redução do hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) que se formou na obra de entrada e ficou retido nas lamas primárias, que ao chegar ao digestor em ambiente anaeróbio, ou redutor, liberta o ião férrico (Fe^{3+}) funcionando como

uma nova dosagem de reagente. O próprio hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) é um reagente como o cloreto férrico (FeCl_3). Isto permite a precipitação de sulfureto ferroso (FeS), que diminui o enxofre (S) disponível em solução para formar o ácido sulfídrico (H_2S) e a consequente libertação de sulfureto de hidrogénio (H_2S) para o biogás.

Desta estratégia quer-se estudar o impacte que o doseamento de cloreto férrico (FeCl_3) terá na redução de matéria orgânica (avaliada pela CBO_5 ou CQO) afluyente ao tratamento biológico. Pretende-se equacionar consoante a dose de cloreto férrico (FeCl_3) a possibilidade de retirar uma das duas linhas do tratamento biológico de serviço, resultando na diminuição de custos no processo que é o maior responsável pelos gastos energéticos e custos associados na exploração da ETAR.

Outras estratégias para remoção de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás têm sido analisadas. Estratégias como o micro arejamento com ar ou oxigénio (O_2) puro, uso de depuradores de biogás com reagentes e também o recurso à limalha de ferro. Alguns dos problemas destas soluções são os perigos de explosão e problemas com elevados custos aquisição e regeneração de reagentes.

6. METODOLOGIA

O entendimento da problemática da afluência de água salgada na ETAR do Barreiro/Moita envolve vários processos. Com esta metodologia pretende-se realizar abordagens integradas a todos os processos mais relevantes envolvidos. Numa fase inicial são analisados os dados de exploração mais significativos da ETAR para o período de estudo. São também retirados do Instituto Hidrográfico (I.H.) português os dados referentes às alturas de maré das preias-mar previstas relativas ao porto de Lisboa. O cruzamento dos dados de condutividade elétrica na obra de entrada da ETAR com a altura de maré no estuário do Rio Tejo permitirá estimar a altura a partir da qual se verifica intrusão de água salgada na rede de drenagem.

Através da realização de ensaios laboratoriais será possível obter expressões para estimar o volume de água salgada afluyente à ETAR e a respetiva massa de sulfatos (SO_4^{2-}). Com base na previsão afluência de sulfatos (SO_4^{2-}) será possível desenvolver modelos que permitam auxiliar a dosagem adequada de cloreto férrico (FeCl_3) para atenuar a presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás produzido na digestão anaeróbia.

Sendo já usada a estratégia de doseamento de cloreto férrico (FeCl_3) na linha líquida da ETAR, será realizada uma análise económica sobre a viabilidade de retirar de funcionamento uma das duas linhas de tratamento biológico através da redução de matéria orgânica afluyente ao processo por aumento da dose de cloreto férrico (FeCl_3) na obra de entrada. Estima-se que o aumento da dose de reagente terá um impacte superior na atenuação do sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás produzido.

O aumento das necessidades de oxigénio (O_2) no tratamento biológico pelo aumento da salinidade no mesmo serão também estimadas.

6.1. RECOLHA E ANÁLISE DE DADOS DE EXPLORAÇÃO DA ETAR DO BARREIRO/MOITA

Na ETAR do Barreiro/Moita ainda existem problemas no sistema de automação relativos ao armazenamento de alguns dados de exploração em formato digital, ou seja, muitos dos dados existentes não estão em formato digital, mas sim nos registos diários preenchidos pela operação. Desta forma, para o tratamento de dados é necessário transpô-los para uma base de dados digital simples em folha de EXCEL. Foram selecionados os dados disponíveis e mais relevantes referentes ao período

de 01 de janeiro de 2016 até 31 de julho de 2017. Os dados do ano de 2016 irão servir para comparação e corroboração com os de 2017, sendo que o período a ser analisado neste trabalho será de 01 de janeiro de 2017 a 31 de julho de 2017. Os dados de exploração a analisar serão de monitorização dos diferentes processos da ETAR, adição de cloreto férrico (FeCl_3) e consumos energéticos. Sendo mais focado nos dados de exploração referentes ao processo de digestão anaeróbia devido ao impacte da afluência de água salgada ao processo.

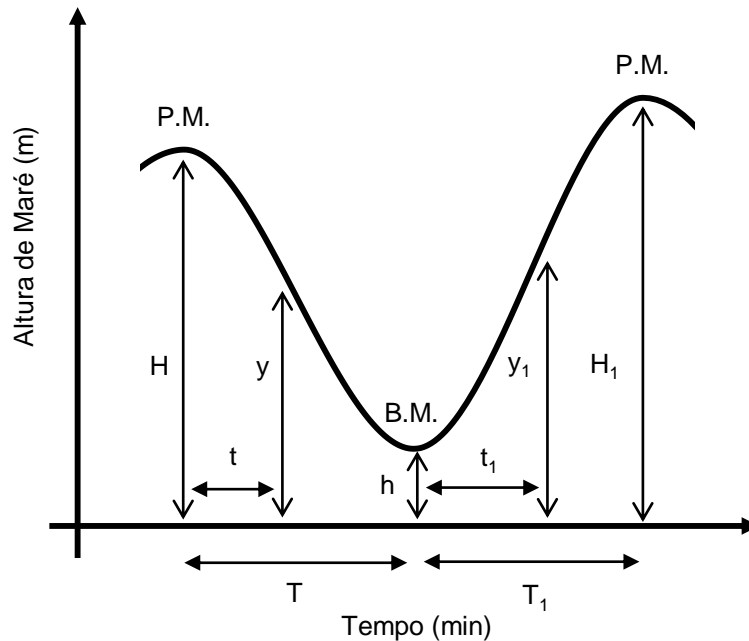
Alguns dos dados de exploração que são possíveis obter em formato digital são o caudal afluente e a condutividade elétrica. O caudal, com auxílio da condutividade elétrica, servirá para quantificar o volume de água salgada afluente e respetiva massa de sulfatos. O caudal afluente é obtido pela integração dos caudais instantâneos, de min em min, dos caudalímetros à entrada do tratamento biológico antes da recirculação de lamas. Considera-se que o caudal de retorno de escorrências e de extração de lamas primárias se anulam. O caudal afluente é obtido desta forma porque não existe um caudalímetro na entrada à ETAR, sendo o caudal da ETAR medido ou na entrada do tratamento biológico, ou através de um sensor ultrassónico no canal de parshall à saída da ETAR. A escolha dos caudalímetros à entrada do tratamento biológico justifica-se devido à precisão dos dados, pois esta medição é realizada em equipamentos electromagnéticos de medição caudal, sendo que a medição obtida no canal parshall não garante, devido a alguns problemas de instalação, a qualidade de dados necessária.

A condutividade elétrica servirá, em conjunto com o caudal afluente, para quantificar o volume de água salgada afluente e respetiva massa de sulfatos. A condutividade elétrica é retirada do armazenamento do *data logger* da sonda de condutividade elétrica instalada à entrada da ETAR do Barreiro/Moita antes da gradagem fina. Como a condutividade elétrica é medida em linha e em contínuo, pretende-se que sirva de auxílio para a elaboração de modelos de previsão com base no comportamento histórico deste parâmetro face à afluência de água salgada. Para além do auxílio na elaboração dos modelos, pretende-se que também possa surgir como parâmetro, em automação da ETAR, de correção do doseamento do cloreto férrico (FeCl_3) na linha líquida da ETAR.

6.2. RECOLHA E PROCESSAMENTO DOS DADOS DE ALTURAS DE MARÉ DO INSTITUTO HIDROGRÁFICO (I.H.) PORTUGUÊS

A afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo na rede de drenagem da ETAR do Barreiro/Moita está correlacionada com os ciclos de marés com alturas de preias-mar muito elevadas. Ou seja, nem em todas as preias-mar dão origem a afluências de água salgada na rede de drenagem, e dentro das que dão origem a afluências, quanto maior a altura de maré, maior a afluência de água salgada na rede de drenagem. Para estimar os volumes afluentes de água salgada, e outros parâmetros, são necessários os dados das alturas de marés no estuário do Rio Tejo. Os dados das previsões das alturas de maré das preias-mar e baixas-mar estão disponíveis no *site* do Instituto

Hidrográfico (I.H.) português. As alturas de maré a usar, no caso da ETAR do Barreiro/Moita, são as previstas para o Porto de Lisboa. Todas as previsões das preias-mar e baixas-mar possuem a informação relativa ao ano, mês, dia, hora e minuto. Para determinar alturas de maré entre valores de preia-mar e baixa-mar, ou vice-versa, é necessário recorrer à Figura 6-1 e às expressões que se seguem.



P.M. – Preia-Mar; B.M. – Baixa-Mar

(Instituto Hidrográfico, 2017)

Figura 6-1 – Variáveis para o cálculo da altura de maré em função do tempo.

Para calcular a altura de maré (y), em metros, a qualquer momento após uma preia-mar até à próxima baixa-mar:

$$y = \frac{H + h}{2} + \frac{H - h}{2} \times \cos \frac{\pi \times t}{T} \tag{6-1}$$

(Instituto Hidrográfico, 2017)

Para calcular a altura de maré (y₁), em metros, a qualquer momento após uma baixa-mar até à próxima preia-mar:

$$y_1 = \frac{h + H_1}{2} + \frac{h - H_1}{2} \times \cos \frac{\pi \times t_1}{T_1} \tag{6-2}$$

(Instituto Hidrográfico, 2017)

Posto isto, é criada uma série temporal de base de minuto em minuto para o período temporal a avaliar. Criada essa base, são adicionados os valores de preias-mar e baixas-mar, retirados do site do Instituto Hidrográfico, ao seu respetivo minuto de ocorrência na série temporal de base. Para os restantes minutos, as respetivas alturas de maré são calculadas pelas expressões anteriormente referidas. Desta forma é possível estabelecer uma série temporal de base sem falhas que servirá de

identificador único para interligar os diferentes parâmetros. O identificador da base temporal do ano, mês, dia, hora e minuto assume o seguinte formato aaaa,mm,dd,hh,mm.

A interligação dos diferentes parâmetros, como por exemplo, tempo, alturas de maré no estuário do Rio Tejo, condutividade elétrica e caudais afluentes na ETAR do Barreiro/Moita, permitirá construir modelos de previsão com base no comportamento histórico analisado. Neste trabalho optou-se por dividir a série temporal do período em estudo por meses, ou seja, cada mês corresponde a um ficheiro EXCEL. Esta opção permite uma velocidade de processamento razoável, visto que a quantidade de dados para cada parâmetro, de minuto em minuto, é muito elevada.

6.3. ESTIMATIVA DA ALTURA DE MARÉ A PARTIR DA QUAL SE REGISTA AFLUÊNCIA DE ÁGUA DO ESTUÁRIO DO RIO TEJO NA ETAR DO BARREIRO/MOITA

As afluições de água salgada do estuário do Rio Tejo não possuem a mesma intensidade nos diferentes ciclos de marés. Quanto mais elevada é a altura das preias-mar do ciclo de marés, maior é a quantidade de água salgada a entrar na rede de drenagem. Na ETAR do Barreiro/Moita pode-se verificar esta situação pela condutividade elétrica da água residual afluente medida na obra de entrada da ETAR. Tem-se verificado que após a ocorrência da preia-mar existe o aumento na condutividade elétrica medida na obra de entrada, o inverso sucede aquando de uma baixa-mar. Este comportamento da condutividade é observado com algum desfasamento temporal da ocorrência da preia-mar devido ao atraso inerente ao tempo de retenção hidráulico do caudal na rede de drenagem e aos períodos de funcionamento das EE. Ambas as séries temporais, da altura de maré e da condutividade elétrica do caudal afluente, apresentam uma sincronia com um desfasamento temporal. Este desfasamento não permite associar corretamente as alturas de maré mais altas aos valores de condutividade elétrica mais elevados. Desta forma é necessário corrigir o desfasamento permitindo que o comportamento harmónico de ambas as variáveis seja coincidente. Feita essa correção é possível associar valores de condutividade elétrica a valores de altura de maré na mesma série temporal. Feita esta relação, será possível determinar para que valores de altura de maré é que se começa a registar o aumento de condutividade elétrica na água residual afluente à ETAR do Barreiro/Moita devido à afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo na rede de drenagem. A metodologia referida está esquematizada na Figura 6-2.

Obtida a relação entre a altura de maré e a condutividade elétrica correspondente, será possível construir modelos de previsão de condutividade elétrica na obra de entrada da ETAR. Será necessário ter em conta o tempo de retenção médio na rede de drenagem para obter o desfasamento temporal.

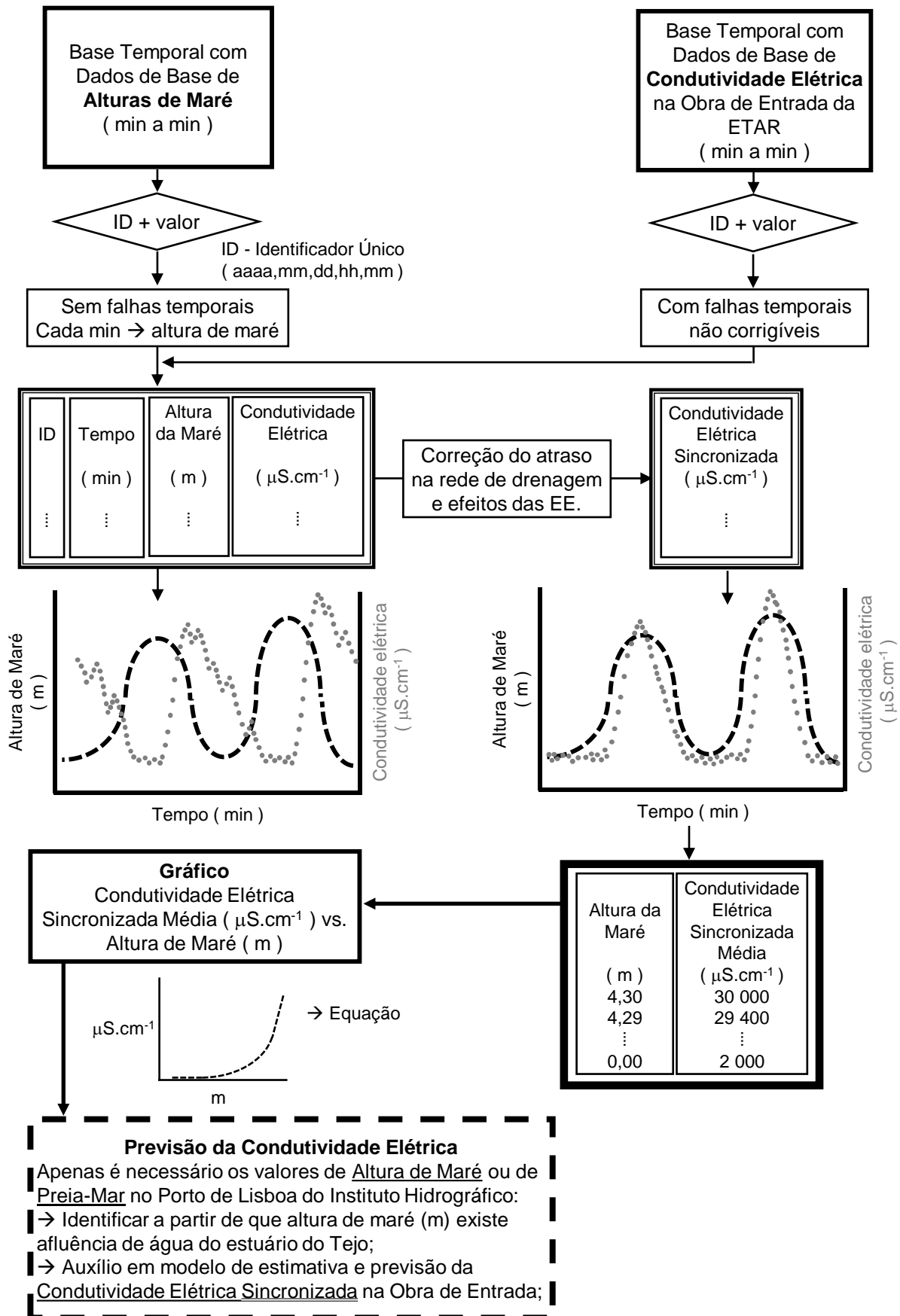


Figura 6-2 – Esquema da metodologia para determinação da altura de maré a partir da qual existe afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo na rede de drenagem da ETAR do Barreiro/Moita.

6.4. ENSAIOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE VOLUME AFLUENTE DE ÁGUA SALGADA DO ESTUÁRIO DO RIO TEJO

A condutividade elétrica irá aumentar quanto maior o teor de iões em solução introduzidos pela água salgada. Para determinar a percentagem (%) de volume de água salgada no caudal de água residual afluente à ETAR com base na condutividade elétrica são conduzidos ensaios experimentais em laboratório. Os ensaios laboratoriais baseiam-se na medição da condutividade elétrica de soluções com diversas frações de amostra de água residual da ETAR e amostra de água salgada do estuário do Rio Tejo. No caso da amostra da água residual é necessário ter algum cuidado no que diz respeito a uma possível contaminação com água salgada que tenha afluído na rede de drenagem. Para evitar esta situação a amostra de água residual da ETAR terá de ser recolhida num período cuja condutividade elétrica seja baixa, ou seja, sem influência da afluência de água salgada na rede de drenagem. Outra hipótese, será a de usar água residual de uma ETAR que não esteja sujeita à afluência de água salgada na respetiva bacia da rede de drenagem. Colhidas ambas as amostras e selecionadas as frações, ou percentagens, a analisar, os volumes poderão ser adicionados aos copos para cada ensaio. Posteriormente, estes copos poderão ir ao aparelho de *Jar-Test* para proporcionar condições de mistura adequadas. Em alternativa, também é possível o uso de agitadores eletromagnéticos. Após a agitação são retiradas amostras para medição das condutividades elétricas. O que se espera obter será uma reta como a que está demonstrada na Figura 6-3. Para percentagens muito elevadas de água salgada do estuário do Rio Tejo o valor de condutividade elétrica máximo será o valor da condutividade elétrica da amostra da água do estuário do Rio Tejo.

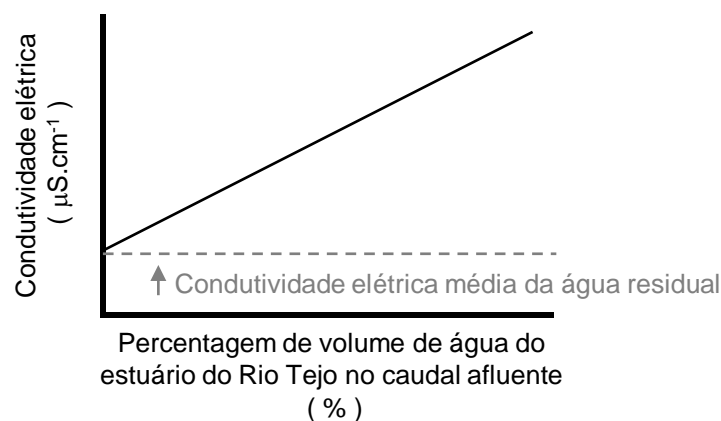


Figura 6-3 – Aumento da condutividade elétrica com o aumento percentual do volume de água salgada.

Através da reta obtida será possível determinar a percentagem de água salgada no caudal afluente de água residual à ETAR através da condutividade elétrica pela seguinte expressão:

$$y = a \times x + b \tag{6-3}$$

$$\begin{aligned} \text{Condutividade elétrica } (\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}) &= \\ &= a \times \% \text{ Volume de água salgada no caudal de A.R. afluyente} + b \end{aligned} \quad (6-4)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Volume de água salgada no caudal de A.R. afluyente} &= \\ &= \frac{\text{Condutividade elétrica } (\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})}{a} - b \end{aligned} \quad (6-5)$$

Onde,

a – declive da reta;

b – interceção da reta;

Posto isto, interligando a série temporal dos dados de condutividade elétrica do caudal afluyente à ETAR, a série temporal dos caudais afluyentes à ETAR e as expressões suprarreferidas, é possível estimar o volume de água salgada afluyente à ETAR em diversos períodos temporais. Feita esta interligação é possível realizar uma análise económica para estimar os custos energéticos extraordinários na elevação do volume afluyente de água salgada do estuário do Rio Tejo na elevação inicial da ETAR e em algumas EE.

6.5. ENSAIOS PARA QUANTIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATOS (SO₄²⁻) NA ÁGUA RESIDUAL AFLUENTE COM ÁGUA SALGADA DO ESTUÁRIO DO RIO TEJO

A determinação dos sulfatos afluyentes é de extrema importância para realizar o balanço de massas dos mesmos, nos processos da ETAR. A aflluência dos sulfatos (SO₄²⁻) está correlacionada com o volume de água salgada afluyente à ETAR e também com a condutividade elétrica, devido à quantidade de iões introduzidos pela intrusão de água salgada. Desta forma é possível estabelecer uma relação entre a condutividade elétrica e a concentração de sulfatos ([SO₄²⁻]) no caudal afluyente à ETAR.

A metodologia a utilizar para a determinação da concentração de sulfatos na água residual afluyente à ETAR através da condutividade elétrica é muito semelhante à metodologia e cuidados a ter descritos no ponto anterior. O procedimento de amostragem de água residual e água salgada do estuário do Rio Tejo é em tudo semelhante. A etapa de junção das diferentes porções de ambas as amostras nos copos de teste, e da agitação em equipamento de *Jar-Test* é igual. O ponto a acrescentar é, para além de retirar uma amostra para a medição da condutividade elétrica, retirar outra amostra para determinação dos sulfatos (SO₄²⁻). Desta forma é possível associar e interligar através da condutividade elétrica os seguintes parâmetros: percentagem do volume de água salgada no caudal afluyente e a respetiva concentração de sulfatos. Neste processo espera-se obter uma reta como a da Figura 6-4. Onde mais uma vez, salvo contribuições industriais, para percentagens muito elevadas irá

assumir um valor correspondente à concentração máxima de sulfatos (SO₄²⁻) presentes na amostra água do estuário do Rio Tejo.

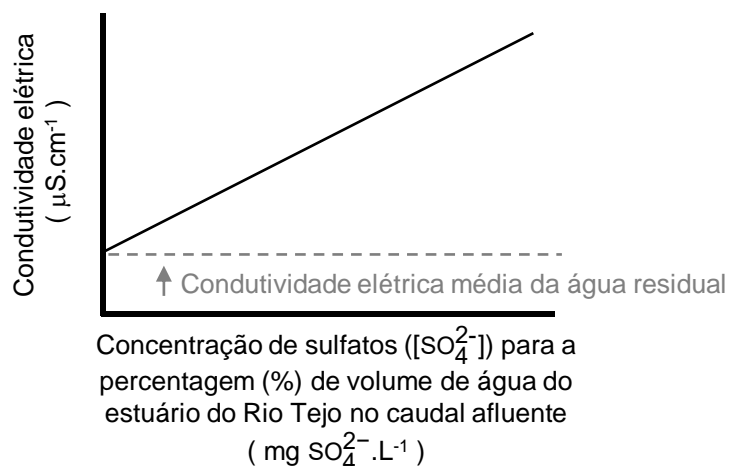


Figura 6-4 – Aumento da condutividade elétrica com o aumento da concentração de sulfatos (SO₄²⁻) nas diferentes percentagens (%) de volume de água residual com água salgada.

Através da reta obtida será possível determinar a concentração de sulfatos (SO₄²⁻), com base na condutividade elétrica do caudal afluyente de água residual à ETAR, através da seguinte expressão:

$$y = a \times x + b \quad (6-6)$$

$$\text{Condutividade elétrica } (\mu S \cdot cm^{-1}) = a \times [SO_4^{2-}] \text{ no caudal de A.R. afluyente} + b \quad (6-7)$$

$$[SO_4^{2-}] \text{ no caudal de A.R. afluyente} = \frac{\text{Condutividade elétrica } (\mu S \cdot cm^{-1})}{a} - b \quad (6-8)$$

Onde,

a – declive da reta;

b – interceção da reta;

Para determinação laboratorial dos sulfatos (SO₄²⁻) é possível usar o método gravimétrico por precipitação do sulfato de bário (BaSO₂) ou por cromatografia iónica, tendo sempre o cuidado com possíveis interferências.

Posto isto, interligando a série temporal dos dados de condutividade elétrica do caudal afluyente à ETAR, a série temporal dos caudais afluyentes à ETAR e as expressões suprarreferidas, é possível estimar a massa de sulfatos (SO₄²⁻) presente no caudal afluyente à ETAR em diversos períodos temporais. Feita esta interligação é permitido auxiliar no processo de balanço de massas na ETAR para estimar a massa de sulfatos que fica retida nos processos da ETAR. Esta reta será também usada para quantificar a massa de sulfatos (SO₄²⁻) nas lamas primárias e biológicas através dos dados de

exploração diários da condutividade elétrica das lamas primárias e biológicas. Assim será possível quantificar a massa de sulfatos (SO₄²⁻) afluyente ao digestor anaeróbio.

6.6. MODELOS DE PREVISÃO DE AFLUÊNCIA DE VOLUME DE ÁGUA SALGADA E MASSA DE SULFATOS (SO₄²⁻) PARA CADA ALTURA DE MARÉ REFERENTE AO PORTO DE LISBOA

Sabendo que a afluência de água salgada na rede de drenagem está correlacionada com as alturas de maré das preias-mar dos ciclos de maré, e que estas alturas de maré podem ser previstas antecipadamente, existe, igualmente, a possibilidade, de através das alturas de maré previstas, de prever o volume de água salgada afluyente à ETAR e a respetiva massa de sulfatos (SO₄²⁻). Para obter estas previsões é necessário conceber modelos, que neste caso terão como base os comportamentos históricos das séries temporais de alturas de maré, caudais afluentes à ETAR e a condutividade elétrica medida na obra de entrada da ETAR.

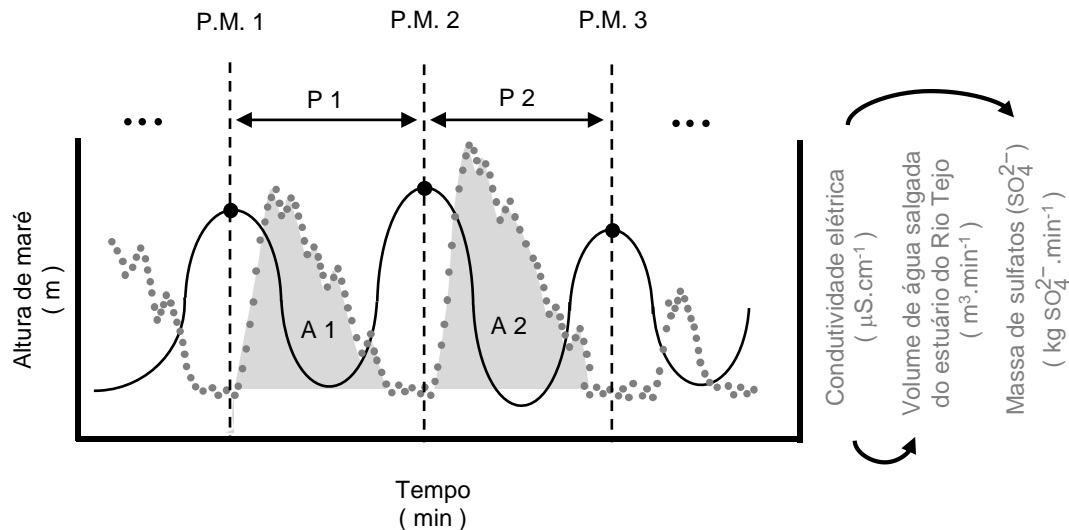
A série temporal considerada como base é a série dos dados das alturas de maré, pois esta série não tem falhas temporais e, para cada minuto, é possível associar uma altura de maré. A adicionar a esta série temporal de base estão os valores dos caudais afluentes e os valores de condutividade elétrica medidos na obra de entrada da ETAR. Nas séries de caudais afluentes e de condutividades elétricas existem períodos com falhas. No caso da condutividade elétrica é impossível colmatar as falhas, as no caso dos caudais é possível atribuir um valor de caudal. Quando em falta, o valor de caudal introduzido é o valor do caudal médio das horas do período em falta. Isto permite associar caudais que acompanham o comportamento do caudal afluyente à ETAR ao longo do dia.

Tendo estes dados enquadrados no respetivo tempo na série temporal de base é possível recorrer às retas obtidas pelas metodologias laboratoriais referidas anteriormente, nomeadamente, a reta que associa a condutividade elétrica à percentagem (%) de volume de água salgada no caudal afluyente e a reta que associa a condutividade elétrica à massa de sulfatos (SO₄²⁻) no caudal afluyente. Por ação destas funções lineares pode-se obter uma estimativa do volume de água salgada que afluiu e a massa de sulfatos (SO₄²⁻). Devido à variabilidade das características da água residual afluyente, como ponto de partida é assumido que existe afluência de água salgada quando a condutividade elétrica é superior a 2 000 μS.cm⁻¹. Ou seja, as retas determinadas laboratorialmente só se aplicam quando a condutividade elétrica nas séries temporais excede este valor de condutividade elétrica, caso contrário, assume-se não existir afluência de água salgada.

Posto estes dados é possível a construção de modelos de previsão. O objetivo dos modelos de previsão prende-se com o fato de poderem dar informações de forma rápida e intuitiva usando apenas como dados de entrada os dados de altura de maré das preias-mar presentes no *sítio* ou nas tabelas de previsão de marés do Instituto Hidrográfico (I.H.) português. Para isso é necessário associar os volumes e massas de sulfatos (SO₄²⁻) da água salgada afluyente às diferentes alturas de preias-mar

dos ciclos de marés. Este volumes e massas de sulfatos (SO₄²⁻) da água salgada afluyente são determinados valores de condutividade elétrica superiores a 2 000 μS.cm⁻¹. Para conseguir essa associação, a série temporal foi dividida em períodos. Cada período está contido entre duas preia-mar, onde os volumes e as massas de sulfatos (SO₄²⁻) da água salgada contidos neste período correspondem à altura de maré da primeira preia-mar do período. Isto deve-se ao desfasamento que existe entre a variação da altura de maré e a variação da condutividade elétrica na obra de entrada da ETAR, que é consequência do tempo de retenção hidráulico da rede de drenagem e do funcionamento das EE.

Na Figura 6-5 está representado o modo de funcionamento dos modelos de forma gráfica. Em pontos cinzentos está representado o comportamento da condutividade elétrica na obra de entrada da ETAR. Pela proporcionalidade direta das retas já referidas, é possível o eixo da condutividade elétrica ser substituído pelo volume de água salgada afluyente, em m³, ou pela massa de sulfatos (SO₄²⁻) afluyente, em kg SO₄²⁻. Isto é possível pela conjugação dos dados da condutividade elétrica, as retas obtidas laboratorialmente e os dados dos caudais afluentes à ETAR. Como referido anteriormente, devido à enorme quantidade de dados e o impacte na capacidade de processamento de um computador, os dados são trabalhados por meses. Recordando que os dados obtidos são retirados de minuto em minuto, e são considerados como o comportamento médio do parâmetro referente ao respetivo minuto. Desta forma a série de caudais afluentes à ETAR está em m³.min⁻¹, o que permite obter o volume de água salgada na forma m³.min⁻¹ e a massa de sulfatos na forma kg SO₄²⁻.min⁻¹. Desta forma é possível determinar o volume total e massa total de sulfatos que aflui à ETAR, após a ocorrência de uma preia-mar, através da integração, ou cálculo da área, do respetivo período. De notar que o volume e a massa de sulfatos abaixo dos 2 000 μS.cm⁻¹ não são contabilizados pois não se considera que exista intrusão de água salgada na rede de drenagem abaixo deste valor. Assim sendo, a área, A1, pode ser o volume total estimado de água salgada que afluiu à ETAR ou, consoante referencial usado, a massa total de sulfatos estimada presente na água salgada afluyente.



P.M. – Preia-Mar; P – Período, A – Área.

Figura 6-5 – Esquematização gráfica da relação entre as alturas de preia-mar e os volumes de água salgada do estuário do Rio Tejo e massa de sulfatos (SO₄²⁻) associados.

Depois de determinado o volume total e massa total de sulfatos (SO₄²⁻) do período, é feita a correspondência desses resultados à altura de maré da preia-mar inicial do período. O mesmo será realizado para os restantes períodos da série temporal. Nesta ação existirão alturas de preias-mar com volumes e massas diferentes. Isto pode dever-se à duração da maré, ao período de ocorrência da intrusão na rede de drenagem e ao período do dia, se diurno com maior caudal de água residual urbana ou noturno com menor caudal de água residual urbana.

Seguidamente, atribui-se a valores de alturas de maré de preias-mar aos valores médios estimados nos diferentes períodos para os volumes totais afluentes e massas totais de sulfatos (SO₄²⁻) afluentes. Através desta associação será possível estabelecer as duas relações dos modelos pretendidas: a relação entre altura de maré da preia-mar e o volume total de água salgada que aflui à ETAR, e a relação entre a altura de maré da preia-mar e a massa total de sulfatos (SO₄²⁻) da água salgada que aflui à ETAR. Destas relações retirar-se-ão as curvas correspondentes, que servirão de modelo e de auxílio à previsão. A esquematização dos modelos supramencionados está presente na Figura 6-6.

A importância destes modelos de previsão prende-se com a antevisão de comportamentos dos processos da ETAR. Por exemplo, ao prever-se um ciclo de marés com preias-mar com alturas de maré elevadas consegue-se estimar a massa de sulfatos (SO₄²⁻) que irá afluir à ETAR e, a partir dessa base, estimar as respetivas necessidades de doseamento de reagentes, neste caso, do cloreto férrico (FeCl₃) para essas temporadas cíclicas. Sendo que os dados das alturas de maré das preias-mar são disponibilizados pelo Instituto Hidrográfico (I.H.) português para o ano seguinte completo, permite antever as necessidades de reagente para esse período ou outros períodos menores dentro desse período anual.

De notar que na ocorrência de reparações na rede de drenagem que afetem significativamente o volume de água salgada afluyente, os modelos terão de ser reajustados e reavaliados. Pois para aquela altura de maré, supostamente, já não entrará igual volume água salgada e respetiva massa de sulfatos. O mesmo para se nada for feito e o estado da rede de drenagem piorar conjugado com o aumento médio do nível médio das águas do mar. Estando assim perante um modelo dinâmico. Convém recolher os dados de base para o modelo periodicamente de modo a permitir uma melhor afinação e resposta do mesmo, por exemplo, quando existirem dados para todos os meses do ano e ao longo de alguns anos, gerar curvas para períodos específicos do ano, como por exemplo, trimestres representativos das estações do ano ou outros períodos.

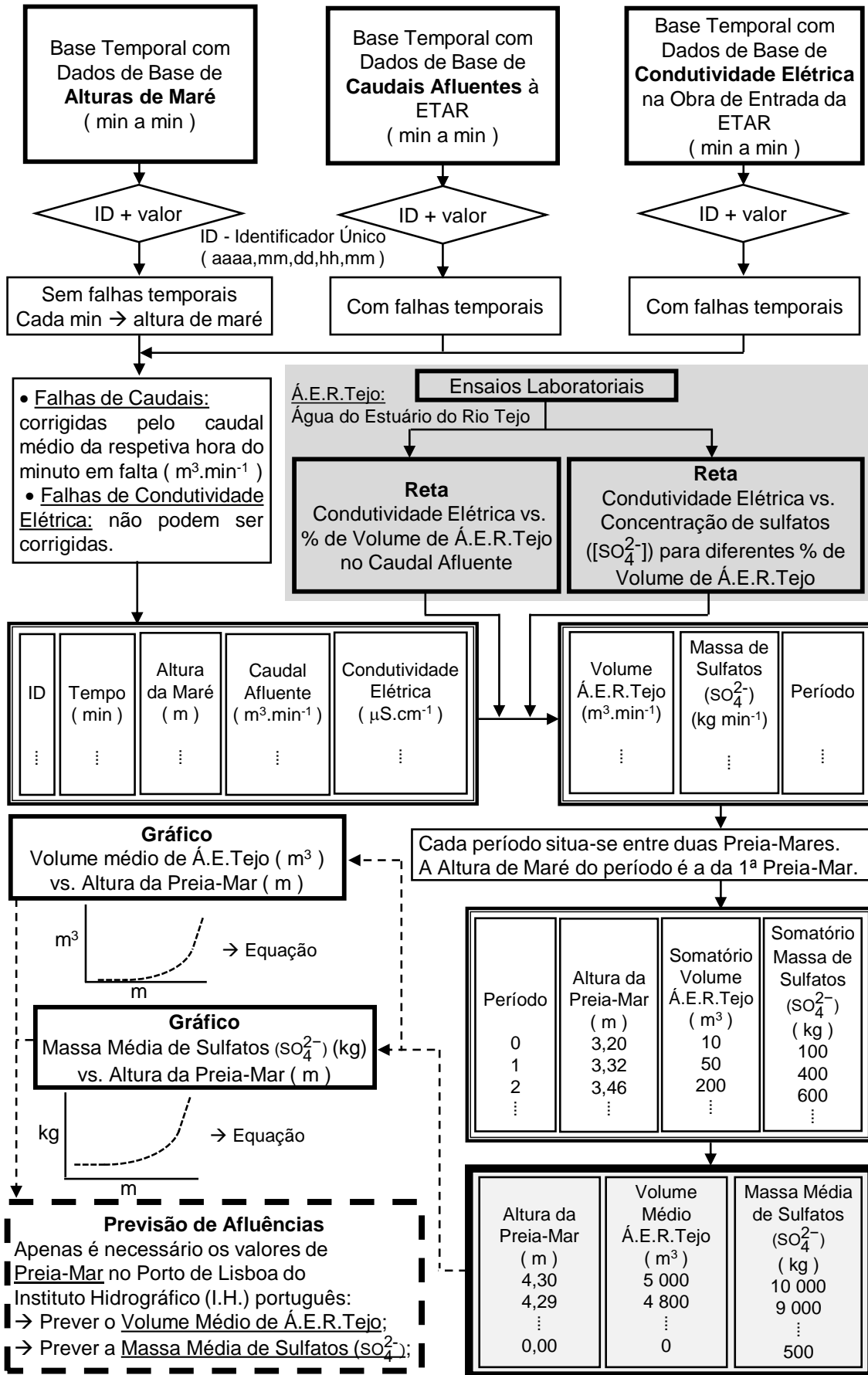


Figura 6-6 – Esquema dos modelos de previsão de afluências à ETAR do Barreiro/Moita do volume de água salgada do estuário do Rio Tejo e da respetiva massa de sulfatos (SO₄²⁻).

6.7. ANÁLISE COMPORTAMENTAL DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM PROCESSOS DA ETAR DURANTE UM PERÍODO DE PREIA-MAR

A afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo no caudal afluente à ETAR do Barreiro/Moita causa efeitos ao longo dos diferentes processos da ETAR. Para avaliar o impacto na condutividade elétrica em torno de processos da ETAR será medida a condutividade elétrica em alguns deles ao longo de um período de preia-mar e baixa-mar seguidos. Sabe-se que os processos apresentarão diferentes inércias devido aos diferentes volumes de operação envolvidos. Os pontos a avaliar a condutividade elétrica serão: obra de entrada; saída do decantador primário; lamas do tratamento primário; no tanque de arejamento do tratamento biológico; recirculação de lamas biológicas; saída do decantador secundário; lamas do tratamento primário espessadas; lamas mistas no tanque de equalização para o digestor anaeróbio e lamas digeridas à saída do digestor anaeróbio.

6.8. MODELO DE ESTIMATIVA DO TEOR DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO (H₂S) NO BIOGÁS COM BASE NO BALANÇO DE MASSAS DE CLORETO FÉRRICO (FeCl₃) DOSEADO E DE SULFATOS (SO₄²⁻) EM DIVERSOS PROCESSOS DA ETAR

De forma entender o comportamento da massa do ferro (Fe) e dos sulfatos (SO₄²⁻), ao longo dos diversos processos da ETAR, concebeu-se um modelo que através de um balanço de massas permitisse estimar o teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás. Como dados de base para o modelo, são usados os dados diários de exploração da ETAR. Sendo estes valores registados uma vez por dia pela equipa responsável pela operação e manutenção. Nas séries históricas destes registos por vezes existem falhas de registos, em alguns casos poderão ser preenchidas, mas noutros casos, não existe possibilidade de colmatar tais falhas. O modelo esquematizado está presente na Figura 6-7. O modelo percorre as diferentes etapas que o ferro (Fe) e os sulfatos (SO₄²⁻) poderão passar até chegarem à digestão anaeróbia.

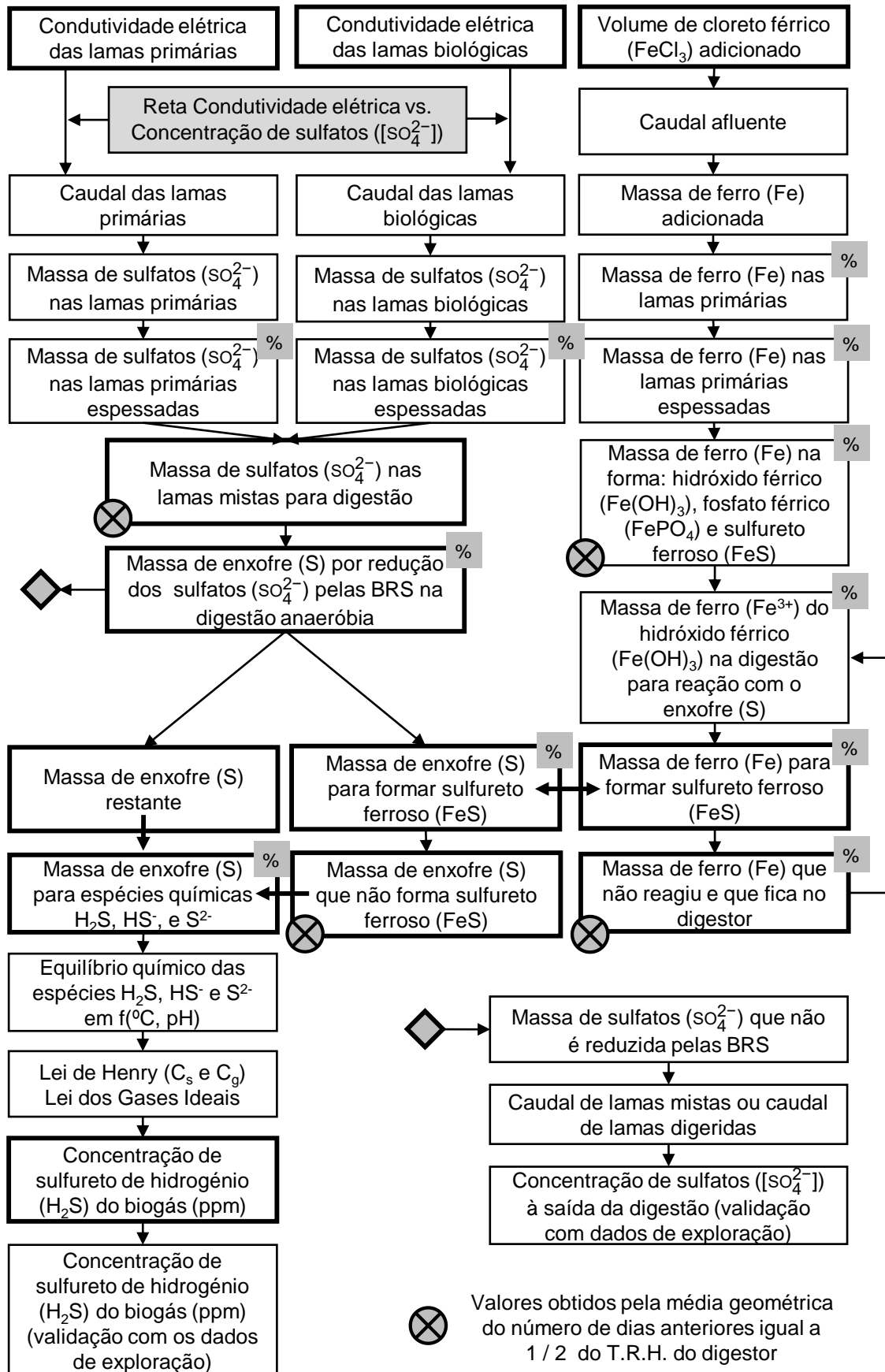


Figura 6-7 - Esquema que representa a modelação da previsão de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás com base no balanço de massas do ferro (Fe) doseado e de sulfatos (SO₄²⁻) em diversos processos da ETAR.

No balanço de massa do ferro (Fe) pelo doseamento do cloreto férrico (FeCl₃) existe libertação do ião férrico (Fe³⁺) na solução que irá reagir maioritariamente com alcalinidade (OH⁻), o ortofosfato (PO₄³⁻) e o enxofre (S²⁻) presente em solução. Existe a percepção que as reações não terão iguais extensões pela análise dos produtos de solubilidade (pK_s) das diferentes reações com o ferro (Fe), presentes na Tabela 2-9. Pela análise dos produtos de solubilidade (pK_s) das reações estima-se, em condições normais, que a prioridade de formação de precipitados seja a seguinte: Fe(OH)₃ > FePO₄ > FeS > (...). Desta análise falta retirar informações sobre o percentual respetivo para cada reação. Para obter essa informação é usada uma metodologia que recorre a uma razão entre o produto de solubilidade (pK_s) de um precipitado sobre o somatório dos produtos de solubilidade (pK_s) dos três principais precipitados principais como está representado de seguida:



$$a = \frac{pK_s}{\sum(pK_s)} = \frac{pK_{s\text{Fe(OH)}_3}}{pK_{s\text{Fe(OH)}_3} + pK_{s\text{FePO}_4} + pK_{s\text{FeS}}} = \frac{38,6}{(38,6 + 21,9 + 18,1)} = \frac{38,6}{78,6} = \mathbf{0,49} \quad (6-10)$$

$$b = \frac{pK_{s\text{FePO}_4}}{pK_{s\text{Fe(OH)}_3} + pK_{s\text{FePO}_4} + pK_{s\text{FeS}}} = \frac{21,9}{78,6} = \mathbf{0,28} \quad (6-11)$$

$$c = \frac{pK_{s\text{FeS}}}{pK_{s\text{Fe(OH)}_3} + pK_{s\text{FePO}_4} + pK_{s\text{FeS}}} = \frac{38,6}{78,6} = \mathbf{0,23} \quad (6-12)$$

Através desta razão e assumindo a existência de proporcionalidade, poder-se-á assumir que da totalidade, 100%, de ferro (Fe) doseado, 49 % irá formar hidróxido férrico (Fe(OH)₃), 28 % fosfato férrico (FePO₄) e 23 % sulfureto ferroso (FeS). Estes valores poderão diminuir um pouco, mas não muito significativamente. Isto se se considerar outras reações de precipitação com o ferro (Fe) menos expressivas e possíveis de suceder. Essas reações não foram consideradas pelo fato de serem estes precipitados considerados os principais agentes no processo. A utilização dos produtos de solubilidade (pK_s) poderá ser válida, pois estes são obtidos pela alteração de escala, para uma escala logarítmica. Desta forma, permite uma melhor quantificação da proporcionalidade entre as reações. Como fator assertivo desta metodologia usa-se o facto de ser comumente referido o uso de uma razão de 3 Fe : 1 PO₄³⁻ para a remoção química de fósforo em ETAR. Desta razão, observa-se que dos 100 % de ferro (Fe) doseado, cerca de 33 % irá reagir com o ortofosfato (PO₄³⁻) para precipitar na forma de fosfato férrico (FePO₄), o que não está muito longe do percentual obtido na metodologia apresentada.

Assume-se este comportamento do ferro (Fe) admitindo que todos os intervenientes nas reações estão disponíveis no meio para reação. Admite-se igualmente que, quando um ou mais destes elementos se encontra com menor concentração, irá existir mais ferro (Fe) para reagir com os outros

restantes elementos. Posto este fato é possível a alteração das percentagens anteriormente estimadas. Mas admite-se que para o uso de baixas dosagens de cloreto férrico (FeCl₃) que a água residual afluyente garante as concentrações mínimas de alcalinidade (OH⁻), de ortofosfato (PO₄³⁻) e de enxofre (S²⁻) em solução. Estas reações irão seguir o mesmo princípio de prioridade de formação de precipitados já referido anteriormente. Desta forma, considera-se que as razões apresentadas poderão ser um método válido para ajudar no balanço de massas do ferro (Fe) no modelo.

Posto estes pressupostos é possível estimar a quantidade de hidróxido de férrico (Fe(OH)₃) que se forma no local do doseamento do cloreto férrico (FeCl₃) na linha líquida da ETAR. O ferro (Fe) retido no precipitado do hidróxido férrico (Fe(OH)₃) ao entrar em ambiente anaeróbio, ou redutor (E^o < 0), poderá ficar novamente disponível, mas na forma de ião ferroso (Fe²⁺) como se pode observar pelo diagrama de Pourbaix do ferro da Figura 2-7. Ao ficar novamente disponível pode reagir com o enxofre (S²⁻) em solução e precipitar na forma sulfureto ferroso (FeS), diminuindo assim, o teor de ácido sulfídrico (H₂S) no digestor e de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás.

No que diz respeito ao balanço de massas dos sulfatos (SO₄²⁻), a massa dos mesmos é estimada pelas contribuições das lamas primárias e biológicas. Estas massas são obtidas pelos dados de condutividades elétricas diárias de ambas as lamas e pelos respetivos caudais afluentes à linha sólida. A conversão da condutividade elétrica para a concentração de sulfatos ([SO₄²⁻]) é realizada pela reta determinada laboratorialmente para este parâmetro. Admite-se o uso desta reta nestas situações pois assume-se que os iões responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica estão em solução. Ou seja, assume-se que dada a predominância da fração líquida tanto nas lamas primárias, geralmente com um teor de água superior de 97%, como nas lamas biológicas, geralmente com um teor de água superior a 99%, serão os iões em solução os responsáveis pela condutividade elétrica presente. Desta forma é possível estimar a afluência da massa de sulfatos (SO₄²⁻) à digestão através das lamas mistas. Chegados à digestão anaeróbia os sulfatos (SO₄²⁻) serão reduzidos pela ação das BRS originando enxofre (S²⁻) para formar outros componentes.

Relativamente ao modelo na componente de determinação do equilíbrio químico das espécies H₂S, HS⁻ e S²⁻ são usadas as metodologias já referidas que culminam no que está representado na Tabela 2-7. Na mesma seção da tabela referida encontram-se as expressões usadas que permitem o cálculo da percentagem de ácido sulfídrico (% H₂S) para critérios mais específicos de temperatura e pH do digestor. Assumindo que o pH do digestor será inferior a 8, admite-se apenas a existência das espécies H₂S e HS⁻ em solução. A partir deste pressuposto e, calculada a percentagem de ácido sulfídrico (H₂S), o HS⁻ terá a restante percentagem. A determinação da massa de H₂S e de HS⁻ estima-se pelo produto das percentagens obtidas pela massa de enxofre (S) que está disponível para formar estes elementos. Estimada a massa é possível a determinação da concentração de ácido sulfídrico (H₂S) em solução que se admite como sendo a concentração de saturação (C_s) a usar na Lei de Henry.

Determinada a concentração de saturação (C_s) e através da Lei de Henry é possível estimar a concentração de sulfureto de hidrogénio (H₂S) que estará presente na fase gasosa. Após estes passos é possível a determinação do teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás.

Quanto às percentagens usadas em retenções e rendimentos de reações nos processos são estimadas com base em dados de exploração, quando existentes, ou no que é referido na bibliografia. Sendo que todos os valores obtidos são cuidadosamente considerados. Este modelo poderá servir com uma base provisória. Para melhor fiabilidade do modelo será necessária uma maior série temporal de dados de exploração. O modelo poderá ser alvo de alterações que permitam aumentar a sua fiabilidade ou diminuir/aumentar a sua complexidade. Ressalvar, que remodelações na rede de drenagem poderão interferir com a fiabilidade do modelo, ou seja, é necessária uma contínua atualização do modelo devido ao seu dinamismo.

6.9. MODELO DE ESTIMATIVA DE ENXOFRE TOTAL (S) EM SOLUÇÃO NO DIGESTOR ANAERÓBIO COM BASE NO TEOR DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO (H₂S) NO BIOGÁS

Como forma de estimar o teor de enxofre (S) em solução no digestor anaeróbio pode-se recorrer à medição do teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) em ppm no biogás. A forma de o fazer será através da Lei dos Gases Ideias, da Lei de Henry e do equilíbrio químico das espécies H₂S, HS⁻ e S²⁻ em solução no digestor anaeróbio. Os cálculos na fase gasosa serão efetuados de acordo com as condições de temperatura (°C) no digestor e à pressão de 1 atm. O processo metodológico está representado na Figura 6-8. Desta forma é possível prever o enxofre (S) em solução e estimar uma dose de cloreto férrico (FeCl₃) a dosear. No passado na ETAR do Barreiro/Moita o doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) era realizado no tanque de lamas mistas para a digestão. A alteração de estratégia deve-se a danos causados em equipamentos e circuito de lamas mistas para a digestão. Esta metodologia surge para auxiliar o doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) usando essa estratégia.

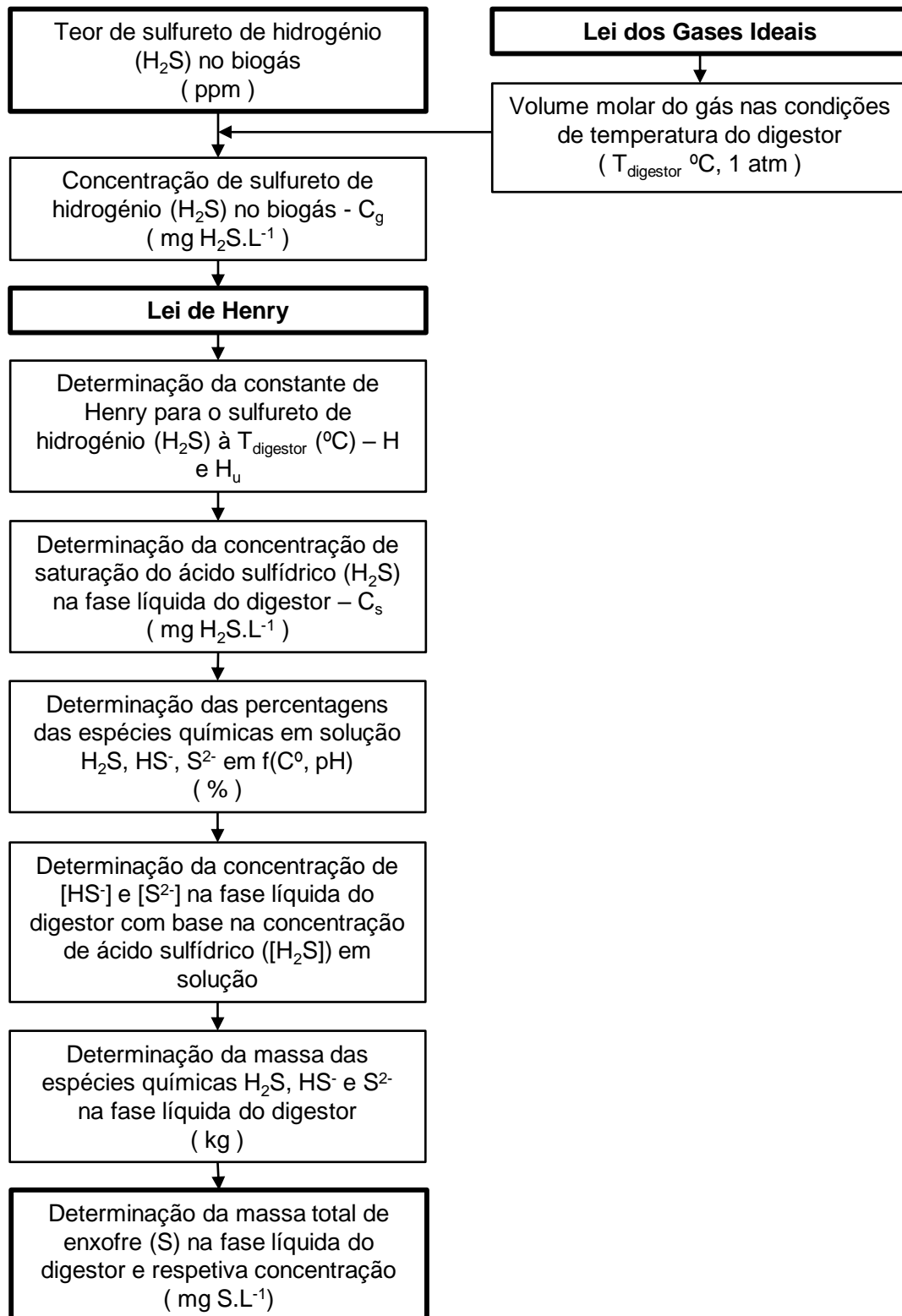


Figura 6-8 – Esquema do modelo de previsão da concentração de enxofre total (S) em solução no digestor anaeróbio com base no teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás.

Aplicando esta metodologia para diversos valores de pH e respetivas temperaturas do digestor anaeróbio é possível obter gráficos semelhantes ao representado na Figura 6-9. A aplicação desses gráficos traduz-se na obtenção de resultados de uma forma expedita e a possibilidade de gerar equações de retas para introduzir num sistema de automação de auxílio ao doseamento do cloreto

férrico (FeCl_3). Esta opção permite uma boa gestão do doseamento do reagente consoante as necessidades reais, comparando com um doseamento em contínuo, por vezes em excesso ou em défice.

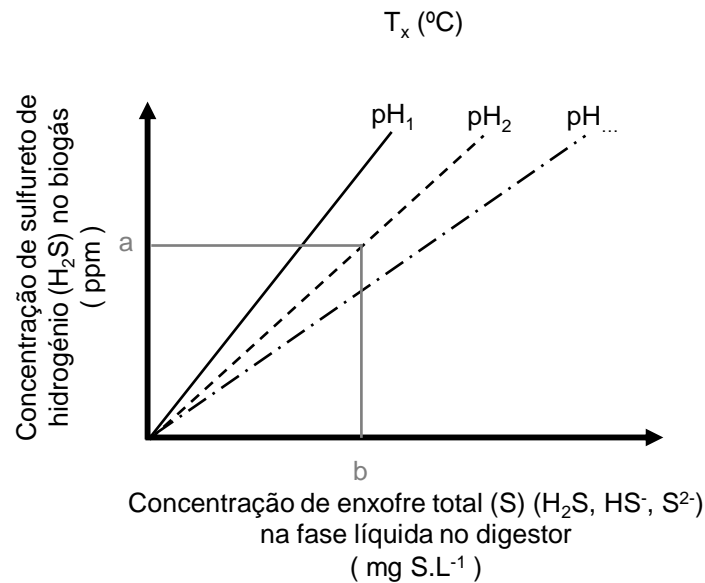


Figura 6-9 – Modelo que relaciona o sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás com o enxofre total (S) presente na fase líquida no digestor a uma temperatura de funcionamento do digestor para diversos valores de pH.

6.10. AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA AFLUENTE AO TRATAMENTO BIOLÓGICO RESULTANTE DO DOSEAMENTO DE CLORETO FÉRRICO (FeCl_3) NA OBRA DE ENTRADA DA ETAR PARA DIFERENTES PERCENTAGENS (%) DE VOLUME DE ÁGUA SALGADA

O doseamento de cloreto férrico (FeCl_3), como referido anteriormente, poderá ser usado no tratamento primário avançado com recurso a reagentes, por forma a aumentar a redução de matéria orgânica afluenta ao tratamento biológico. Para determinar tal redução poderão realizar-se ensaios de *Jar-Test* para diferentes dosagens de cloreto férrico (FeCl_3). No caso da ETAR do Barreiro/Moita será contabilizada a variação da percentagem (%) de volume de água salgada afluenta, de modo a determinar possíveis interferências com o reagente.

O uso de cloreto férrico (FeCl_3) necessita contabilizar alguns aspetos importantes, como por exemplo, a remoção de ortofosfato (PO_4^{3-}) e de alcalinidade (OH^-). A remoção de fósforo (P) em afluenta na água residual poderá levar à falta do mesmo no tratamento biológico. Para um bom funcionamento do tratamento biológico é referida uma razão de $100 \text{ mg O}_2.\text{L}^{-1}$ (CBO_5) : $5 \text{ mg N}.\text{L}^{-1}$ (N) : $1 \text{ mg P}.\text{L}^{-1}$ (P), certas dosagens de cloreto férrico (FeCl_3) poderão interferir com esta razão reduzindo em demasia o teor de fósforo (P). Quanto à alcalinidade, a sua redução, por ação do reagente, poderá afetar o poder

tampão da água residual e permitir uma diminuição do pH da água residual afluenta o tratamento biológico, afetando o mesmo.

Outro factor de interesse no uso de cloreto férrico (FeCl_3), antes do tratamento primário, é a redução de matéria orgânica afluenta ao tratamento biológico, podendo essa redução ser avaliada pela CBO_5 ou pela CQO. A redução de matéria orgânica, consoante a dosagem de cloreto férrico (FeCl_3), poderá ser significativa para avaliar a opção de reduzir o número de tanques de arejamento em funcionamento. Esta estratégia poderá permitir reduções significativa nos custos de exploração da ETAR por diminuição das necessidades de arejamento e pelo impacte no controlo de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás da digestão anaeróbia. Esta estratégia terá de ser avaliada de forma cuidada e ter em conta os custos de reagente, diminuição das necessidades energéticas no arejamento, impacte na digestão anaeróbia, tanto no volume de biogás produzido, como no controlo de sulfureto de hidrogénio (H_2S), e no aumento da quantidade de lamas a transportar e depositar em destino final.

Para determinar o efeito das dosagens nos processos referidos foram realizados ensaios laboratoriais com a água residual da ETAR do Barreiro/Moita, água salgada do estuário do Rio Tejo e o cloreto férrico (FeCl_3) usado no processo da ETAR. Os ensaios permitirão obter expressões matemáticas que irão fornecer resultados para as diferentes dosagens de cloreto férrico (FeCl_3) e para diferentes percentagens (%) de água salgada do estuário do Rio Tejo no caudal afluenta à ETAR. O esquema dos ensaios realizados para avaliação de todos estes parâmetros encontra-se no ANEXO 2.

6.11. IMPACTE DO AUMENTO DA SALINIDADE NAS NECESSIDADES DE OXIGÉNIO NO TANQUE DE AREJAMENTO (SOTR)

A afluenta de água salgada ao tratamento biológico tem alguns impactes. Um deles é na concentração de saturação de oxigénio dissolvido em solução no tanque de arejamento. De forma a quantificar esse impacte avaliou-se a variação da taxa de transferência de oxigénio em condições padrão (Standard Oxygen Transfer Rate - SOTR pela terminologia inglesa) para diferentes salinidades, ou respetivas condutividades elétricas.

$$\text{OTR} = \text{SOTR} \times \left[\frac{(\tau \times \beta \times \Omega \times C_{\infty}^*_{20^\circ\text{C}} - C)}{C_{\infty}^*_{20^\circ\text{C}}} \right] \times (\theta^{(T-20)}) \times \alpha \times F \quad (6-13)$$

(Metcalf & Eddy, 2014)

Modificando a expressão para se obter em função da SOTR:

$$\text{SOTR} = \text{OTR} \times \left(\left[\frac{(\tau \times \beta \times \Omega \times C_{\infty}^*_{20^\circ\text{C}} - C)}{C_{\infty}^*_{20^\circ\text{C}}} \right] \times (\theta^{(T-20)}) \times \alpha \times F \right)^{-1} \quad (6-14)$$

Onde,

SOTR – capacidade de transferência de oxigénio do sistema de arejamento em condições padrão (1 atm, 0 °C e 0 mg O₂.L⁻¹ dissolvidos inicialmente) (kg O₂.h⁻¹);

OTR – capacidade de transferência de oxigénio do sistema de arejamento nas condições de campo do tanque de arejamento (kg O₂.h⁻¹);

C_T^{*} – concentração de saturação de oxigénio dissolvido à temperatura de operação do processo em água limpa (mg O₂.L⁻¹), valor tabelado;

C_{20°C}^{*} – concentração de saturação de oxigénio dissolvido à temperatura padrão de 20 °C em água limpa (mg O₂.L⁻¹), valor tabelado;

τ – fator de correção da temperatura C_T^{*} / C_{20°C}^{*};

β – saturação de oxigénio dissolvido de água residual relativamente a água limpa C_∞^{*} água residual / C_∞^{*} água limpa. Assume geralmente valores entre [0,95 a 0,98] (usado 0,95);

P_{local ETAR} – pressão barométrica da localização altimétrica da ETAR (Pa ou N.m⁻²);

P_{padrão} – pressão barométrica padrão de 1 atm (101 325 Pa ou N.m⁻²);

g – aceleração gravítica (9,81 m.s⁻²);

MM_{ar} – massa molecular do ar (28,97 g.mol de ar⁻¹);

Z_{ETAR} – altitude da localização da ETAR (m);

Z_{nível do mar} – altitude do nível médio das águas do mar (0 m);

R – constante dos gases ideais (8 314 N.m.mol de ar⁻¹.K⁻¹)

T – temperatura de funcionamento do processo (K = 273,15 + °C);

$$\Omega = \frac{P_{\text{local ETAR}}}{P_{\text{padrão}}} = \text{EXP} \left(- \frac{g \times \text{MM}_{\text{ar}} \times (Z_{\text{ETAR}} - Z_{\text{nível do mar}})}{R \times T} \right)$$

Ω – fator de correção da pressão barométrica;

d_e – fator de correção de profundidade média no tanque de arejamento. Assume valores entre [0,25 a 0,45] (usado 0,4);

D_f – profundidade dos difusores no tanque de arejamento (m);

$$C_{\infty, 20^\circ\text{C}}^* = C_{20^\circ\text{C}}^* \times \left[1 + d_e \times \frac{D_f}{P_{\text{padrão}}} \right]$$

C_{∞, 20°C}^{*} – concentração de oxigénio dissolvido (mg O₂.L⁻¹) nas condições padrão (pressão ao nível médio das águas do mar (1 atm) e a temperatura de 20 °C) para difusores. Este fator corrige a interferência provocada pela pressão hidrostática da coluna de água no tanque de arejamento na transferência de oxigénio das bolhas;

C – concentração média de oxigénio dissolvido no tanque de arejamento durante o processo (2,0 mg O₂.L⁻¹);

θ – fator de correção empírico da temperatura. Utilizado na expressão de Hoff-Arrhenius. Valores entre [1,015-1,040] (usado 1,024 tanto para difusores como arejadores mecânicos);

T – temperatura no tanque de arejamento (°C);

T_{standard} – temperatura standard (20 °C);

α – transferência de oxigénio da água residual relativamente à água limpa. Depende de diversos fatores. Pode ser determinado pela expressão $\alpha = K_L a_{\text{água residual}} / K_L a_{\text{água limpa}}$. Valores para arejadores mecânicos [0,6-1,2]. Valores para difusores [0,4-0,8] (usado 0,65);

F – fator de degradação dos difusores. Valores para difusores [0,65-0,90] (usado 0,775);

*As condições padrão poderão ser diferentes consoante a geografia e fornecedores de equipamentos. As condições padrão consideradas foram: temperatura de 20 °C e pressão de 1 atm (101 325 Pa ou N.m⁻²).

Através da equação da determinação da SOTR apenas se consegue associar o aumento percentual necessário de oxigénio (O₂) à salinidade. De forma a associar também à condutividade elétrica é usada a correspondência entre a salinidade e condutividade elétrica obtida pelo método referido no *Standard Methods for the Examination Water and Wastewater*. Sendo esse método realizado pela seguinte metodologia:

$$S = a_0 + a_1 \times R_t^{1/2} + a_2 \times R_t + a_3 \times R_t^{3/2} + a_4 \times R_t^2 + a_5 \times R_t^{5/2} + \Delta S \quad (6-15)$$

(APHA, 1999)

Onde ΔS é determinado por:

$$\Delta S = \left[\frac{t - 15}{1 + 0,0162 \times (t - 15)} \right] \times (b_0 + b_1 \times R_t^{1/2} + b_2 \times R_t + b_3 \times R_t^{3/2} + b_4 \times R_t^2 + b_5 \times R_t^{5/2}) \quad (6-16)$$

(APHA, 1999)

Onde,

S – Salinidade (g.L⁻¹)

$$a_0 = 0,0080 \quad b_0 = 0,0005$$

$$a_1 = -1,1692 \quad b_1 = -0,0056$$

$$a_2 = 25,3851 \quad b_2 = -0,0056$$

$$a_3 = 14,0941 \quad b_3 = -0,0375$$

$$a_4 = -7,0261 \quad b_4 = 0,0636$$

$$a_5 = 2,7081 \quad b_5 = -0,0144$$

*Sendo que as constantes de a_0 a b_5 têm melhores resultados para salinidades no intervalo [2 – 42] g.L⁻¹.

R_t é determinado pela seguinte expressão:

$$R_t = \frac{\text{Condutividade elétrica } (\mu\text{S.cm}^{-1}) \text{ da amostra à temperatura } T \text{ (}^\circ\text{C)}}{\text{Condutividade elétrica } (\mu\text{S.cm}^{-1}) \text{ da solução padrão de KCl à temperatura } T \text{ (}^\circ\text{C)}} \quad (6-17)$$

(APHA, 1999)

A condutividade elétrica da solução padrão de KCl é determinada pela expressão matemática da condutividade elétrica da solução padrão KCl ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) vs. temperatura (°C). Para a construção desta reta/curva é sintetizada uma solução padrão de KCl com uma salinidade de 35 g.L⁻¹ a 15 °C, através da adição de 32,4356 g KCl a uma solução aquosa com um peso total final de 1 kg. Na seguinte equação está presente um exemplo da curva:

$$\begin{aligned} \text{Condutividade elétrica Solução Padrão de KCl } (\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}) &= \\ &= - 0,0267 \times T^3 + 4,6637 \times T^2 + 861,3028 \times T + 29035,1641 \quad (6-18) \\ R^2 &= 1,00 \end{aligned}$$

As equações anteriores permitem determinar a salinidade através da condutividade elétrica de uma amostra. Para obter o inverso, ou seja, estimar a condutividade elétrica associada a uma salinidade já determinada pode ser utilizada a ferramenta *solver* do *software* EXCEL do Microsoft Office. Para além deste método, a estimativa poderá ser feita por gráficos condutividade elétrica vs. salinidade já existentes, por exemplo, no Degrémont (1989) ou em sites na internet referenciados nas referências bibliográficas.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos registos de exploração da ETAR do Barreiro/Moita permite identificar padrões comportamentais associados à ação da afluência de água salgada nos processos mais relevantes, como por exemplo, a variação da condutividade elétrica nos diversos processos e a variação do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás.

Determina-se que a partir de uma altura de maré de 3,10 m começa a existir intrusão de água salgada na rede de drenagem, e que a partir dos 4,00 m aumenta a sua intensidade. Para o período em estudo, de 01 de janeiro de 2017 a 31 de julho de 2017, cerca de 86 % dos dias apresentam uma preia-mar máxima superior ou igual a 3,10 m e 8 % para preia-mar superior ou igual a 4,00 m. Com o auxílio de ensaios laboratoriais é possível estimar o volume de água salgada do estuário do Rio Tejo e respetiva massa de sulfatos (SO_4^{2-}) para cada altura de maré de preia-mar.

O modelo de previsão de sulfureto de hidrogénio (H_2S) através da condutividade elétrica das lamas permite fornecer previsões sobre o seu teor no biogás e qual o volume de cloreto férrico ($FeCl_3$) necessário à respetiva atenuação. Um outro modelo criado permite, através do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) medido no biogás, prever a concentração de enxofre (s) em solução no digestor e qual a massa de ferro (Fe) a adicionar para respetiva atenuação.

A avaliação económica da redução do funcionamento de uma das duas linhas do tratamento biológico por aumento da dosagem de cloreto férrico ($FeCl_3$), e conseqüente aumento da redução de matéria orgânica, mostra ser pouco viável, pois para condições médias será necessária uma concentração de aproximadamente $90 \text{ mg } FeCl_3.L^{-1}$. Para esta concentração de reagente não existe benefício, sendo os custos com o reagente e transporte deposição de lamas produzidas ligeiramente superior face à diminuição do custo energético no arejamento da segunda linha do tratamento biológico.

A análise do aumento da salinidade no tratamento biológico mostra um ligeiro aumento das necessidades de oxigénio para a manutenção das condições ideais.

7.1. RESULTADOS DA ANÁLISE DE DADOS DE EXPLORAÇÃO DA ETAR DO BARREIRO/MOITA

Da análise dos dados de exploração do caudal afluyente à ETAR do Barreiro/Moita referentes ao período de Fevereiro de 2017 a julho de 2017 obteve-se o perfil horário representado na Figura 7-1. Pode-se observar um comportamento distinto entre o período noturno e diurno. Estima-se que a aflluência de água salgada tenha diferentes impactes nos processos consoante o período ao longo do dia que ocorra e o volume correspondente. Ou seja, no período noturno o efeito de diluição e homogeneização das características da água residual afluyente, resultante da junção da água residual urbana e da água salgada do estuário do Rio Tejo, poderá ser pouco significativo. Isto poderá gerar grandes variações nas características do caudal afluyente e criar impactes nos processos da ETAR.

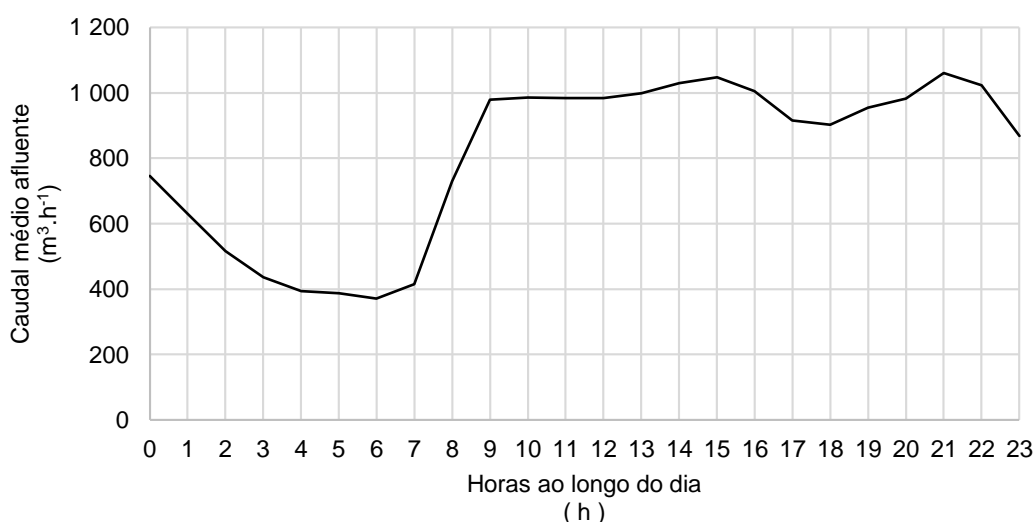


Figura 7-1 – Variação média do caudal afluyente na ETAR do Barreiro/Moita.

Os dados de exploração mais importantes para análise e entendimento da problemática estão representados da Figura 7-2 à Figura 7-9. Os dados correspondem ao período de análise de 01 de janeiro de 2017 a 31 de julho de 2017, onde os dados de 2016 servem de análise para corroborar a análise realizada. Na Figura 7-2 está representada relação visual entre a ocorrência de preias-mar elevadas e o aumento de sulfureto de hidrogénio (H_2S) medido no circuito de biogás da ETAR. Os valores de preia-mar máximos diários são retirados das tabelas de previsão do Instituto Hidrográfico (I.H.) português para o porto de Lisboa, quanto aos dados do sulfureto de hidrogénio (H_2S) são os registos obtidos pela operação da ETAR. Estes últimos são registos de medições realizadas no circuito de biogás uma vez por dia. Estes registos contêm algumas falhas pois nem sempre é possível a realização das medições. Na figura é possível observar um movimento sinusoidal semelhante entre ambas as variáveis, altura da preia-mar máxima diária e o teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. É possível observar que para valores de preias-mar máximas acima dos 4,00 m, o teor de sulfureto de hidrogénio no biogás tem um aumento bastante considerável. Por observação dos registos determina-se que, em média, o pico de preia-mar mais elevado e o pico de sulfureto de hidrogénio

(H₂S) medido no biogás distanciam-se entre 5 a 6 dias. Associa-se esse atraso à inércia do volume do digestor anaeróbio a alterações das suas características.

Como referido anteriormente, na ETAR do Barreiro, atualmente está a ser doseado cloreto férrico (FeCl₃) na obra de entrada, sendo que um dos efeitos, a jusante no processo, é a redução de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás da digestão anaeróbia. Ao longo deste período têm sido adotadas várias dosagens que influenciam o comportamento do sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás representado na Figura 7-2.

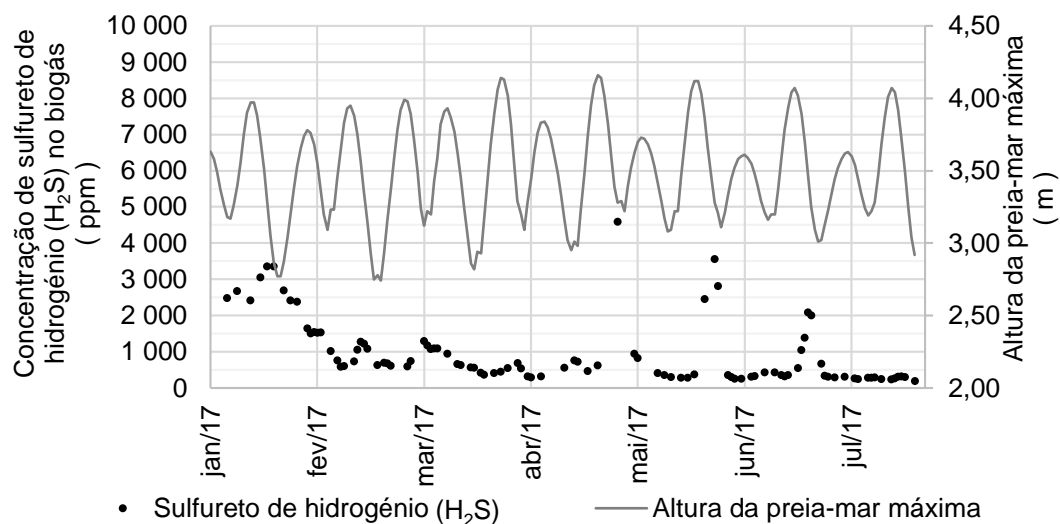


Figura 7-2 – Registos diários do sulfureto de hidrogénio (H₂S) no circuito do biogás e da altura da preia-mar máxima.

Na Figura 7-3 observa-se o volume de cloreto férrico (FeCl₃) adicionado diariamente ao caudal de água residual afluyente na obra de entrada da ETAR. O volume de cloreto férrico (FeCl₃) adicionado e o seu impacte no sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás depende das alturas de maré das preias-mar do ciclo de marés. Isto porque existe uma correlação entre a altura de maré no estuário e o volume de água salgada que aflui à ETAR. Este volume de água salgada é o responsável pela introdução de sulfatos (SO₄²⁻) em excesso nos processos da ETAR. Os sulfatos (SO₄²⁻), após serem reduzidos pelas bactérias redutoras de sulfatos (BRS) em ambiente anaeróbio, promovem a formação de compostos de enxofre (S) em solução (H₂S, HS⁻ e S²⁻) que aumentam o teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás do digestor. Ou seja, o volume de cloreto férrico (FeCl₃) terá de ser ajustado proporcionalmente à massa de sulfatos (SO₄²⁻) que aflui e fica retida nos processos da ETAR, de modo a atenuar a presença de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás.

Observando a Figura 7-3 no mês de janeiro o volume de cloreto férrico (FeCl₃) adicionado encontra-se em défice de forma a fazer face à massa de sulfatos (SO₄²⁻) que aflui à ETAR, como consequência o teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) apresenta-se elevado neste período. Mais recentemente, a partir de maio de 2017, é possível ver que a adição de volume de cloreto férrico (FeCl₃) é realizada de forma a acompanhar o movimento das alturas de preia-mar do ciclo de maré. O objetivo desta estratégia é o de reduzir o consumo de reagente. Nas preias-mar baixas não será necessário

adicionar grande volume de cloreto férrico (FeCl_3), daí a sua redução nesses períodos. Esta estratégia baseia-se em adicionar o cloreto férrico (FeCl_3) consoante as necessidades. O doseamento é realizado de forma a permitir a existência de massa de ferro (Fe) suficiente e no período certo, para reagir com o enxofre (S) em solução no digestor e formar o precipitado de sulfureto ferroso (FeS), reduzindo o enxofre (S) disponível para formar sulfureto de hidrogénio (H_2S). Este doseamento desde maio de 2017 tem sido realizado tendo em conta as alturas das preias-mar e o período de 5 a 6 dias onde se regista o aumento do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. Desta forma pretende-se garantir a existência de massa de ferro (Fe) suficiente para reação no digestor.

Esta metodologia usada permite, de forma empírica, chegar a um padrão comportamental que permita auxiliar e corrigir o período e o volume de cloreto férrico (FeCl_3) a dosear de forma a minimizar a presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. Mais adiante é proposto uma metodologia que através de um modelo de previsão, com base nos dados históricos, permita estimar o volume de cloreto férrico (FeCl_3) a adicionar.

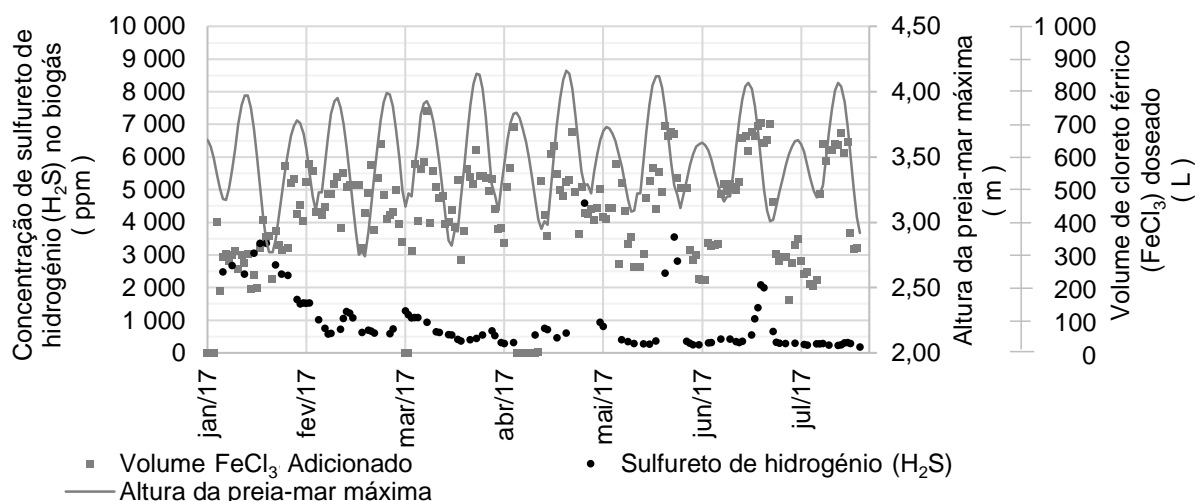


Figura 7-3 – Registos diários do volume de cloreto férrico (FeCl_3).

Na Figura 7-4 é possível observar, mais uma vez, o acompanhamento sinusoidal de variáveis que estão relacionadas com o impacto da afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo nos processos da ETAR. Observa-se a relação entre a variação da condutividade elétrica das lamas primárias e das lamas biológicas. A condutividade elétrica das lamas biológicas é determinada pela condutividade elétrica das lamas do tanque de arejamento, isto porque considera-se o sistema de tratamento biológico como um sistema em mistura completa cujas propriedades se encontram homogeneizadas. Quanto às lamas primárias, só existem registos de condutividade elétrica desde março de 2017. A condutividade elétrica das lamas primárias é, na sua generalidade, superior à condutividade elétrica das lamas biológicas. Este facto deve-se ao diferencial de volumes envolvidos no tratamento primário e no tratamento biológico. Sendo o volume do tratamento biológico superior, é-lhe conferida uma maior inércia a alterações das suas propriedades.

A correlação entre condutividade elétrica e alturas de preias-mar é visível, principalmente nos últimos meses cujas alturas de preias-mar pertencem a ciclos de marés com alturas mais elevadas. De

notar que no final de abril de 2017 não existem muitos registos de exploração daí a inexistência da variação na condutividade elétrica. Quanto aos meses iniciais de 2017, como as alturas de preias-mar não passam dos 4,00 m, o impacte das aflúncias nos processos da ETAR não é tão expressivo como nas situações em passam os 4,00 m. Pode-se também verificar o atraso entre a ocorrência dos picos de condutividade elétrica das lamas primárias e biológicas e o teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. Desta forma é possível reforçar que o atraso de 5 a 6 dias é gerado pela inércia proporcionada pelo volume do digestor face ao volume de lamas mistas que aflui diariamente.

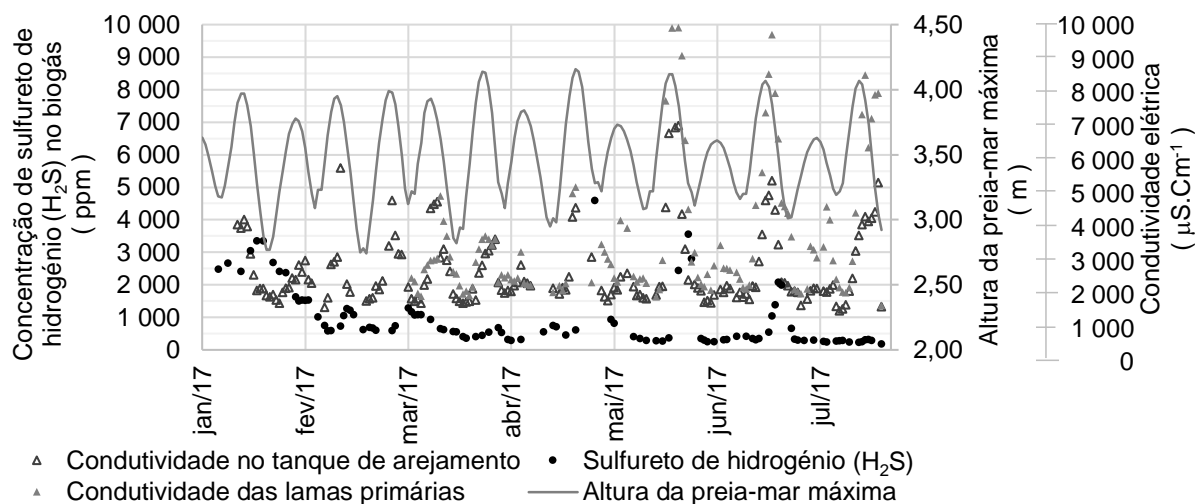


Figura 7-4 – Registos diários da condutividade elétrica do tanque de arejamento (ou lamas biológicas) e das lamas primárias.

Na Figura 7-5 é claramente visível a semelhança do movimento sinusoidal entre as alturas de preias-mar do estuário do Rio Tejo e a condutividade elétrica nas lamas do digestor. Comportamento igualmente semelhante relativamente ao teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. Nos meses de janeiro a março de 2017 é possível observar que as alturas de preias-mar por ciclos de maré não variam muito e não são superiores a 4,00 m. Quanto aos meses de abril a julho de 2017 a variação de alturas de maré entre ciclos é maior e é possível ver o seu impacte na condutividade elétrica das lamas do digestor. Esta variação da condutividade elétrica é promovida pela aflúncia de água salgada pelas lamas primárias e biológicas à digestão. A variação da condutividade elétrica é provocada pela massa extra de iões introduzidos no processo pela aflúncia da água salgada. Entre esses iões encontram-se os sulfatos (SO_4^{2-}), estes ao serem reduzidos pelas BRS promovem a presença de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. Mais uma vez, é possível observar a sincronia entre o aumento da condutividade elétrica das lamas no digestor e o aumento do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. De notar que neste caso verifica-se um menor atraso entre o pico de condutividade eléctrica nas lamas digeridas e o pico do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S), comparando com o que se observa na Figura 7-4 para as lamas primárias e para lamas biológicas.

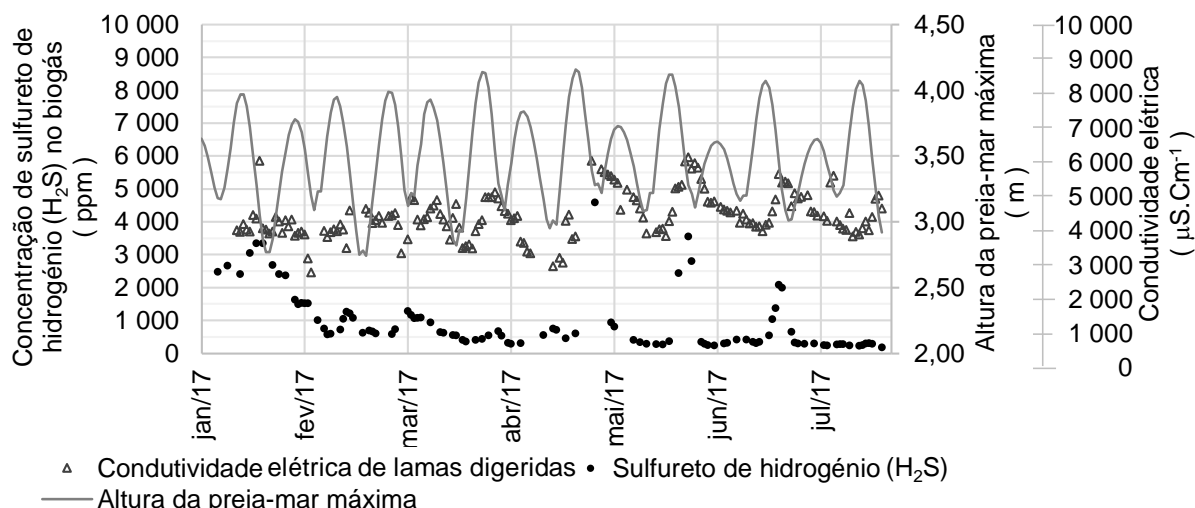


Figura 7-5 – Registos diários da condutividade elétrica no digestor através das lamas digeridas.

Para além de impactes diretos como variação de condutividades elétricas nos processos da ETAR, existem impactes indiretos da afluência de água salgada. O processo que suporta grande maioria desses impactes é a digestão anaeróbia. Na ETAR do Barreiro/Moita a digestão pretende-se que seja na gama mesofílica à temperatura de 35 °C. A elevação e manutenção da temperatura do processo depende das características das lamas que dão entrada no mesmo. Para avaliar os impactes na digestão anaeróbia foram selecionadas algumas variáveis chave do processo, estão essas variáveis representadas da Figura 7-6 à Figura 7-9.

Na Figura 7-6 é possível observar o volume total de biogás produzido ao longo do período em estudo. Em geral vê-se que o volume total de biogás produzido vai aumentando, mas ao longo do processo existem momentos de decréscimo e de recuperação do aumento do biogás total produzido. É possível notar que em abril e maio existem períodos de decréscimo que sucedem após ciclos de marés com alturas de preias-mar muito elevadas. Estas variações de produção de biogás são atribuídas à afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo nos processos da ETAR que aumenta o teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás e provoca a paragem da cogeração. Isto levou a uma diminuição da temperatura, cujo o efeito é bem visível no decréscimo do volume de biogás. Observando a Figura 7-6 e Figura 7-8 é possível atribuir o aumento de volume total de biogás produzido ao aumento da temperatura de funcionamento do processo de digestão anaeróbia. Ou seja, quanto maior a temperatura no digestor, maior será o volume total de biogás produzido.

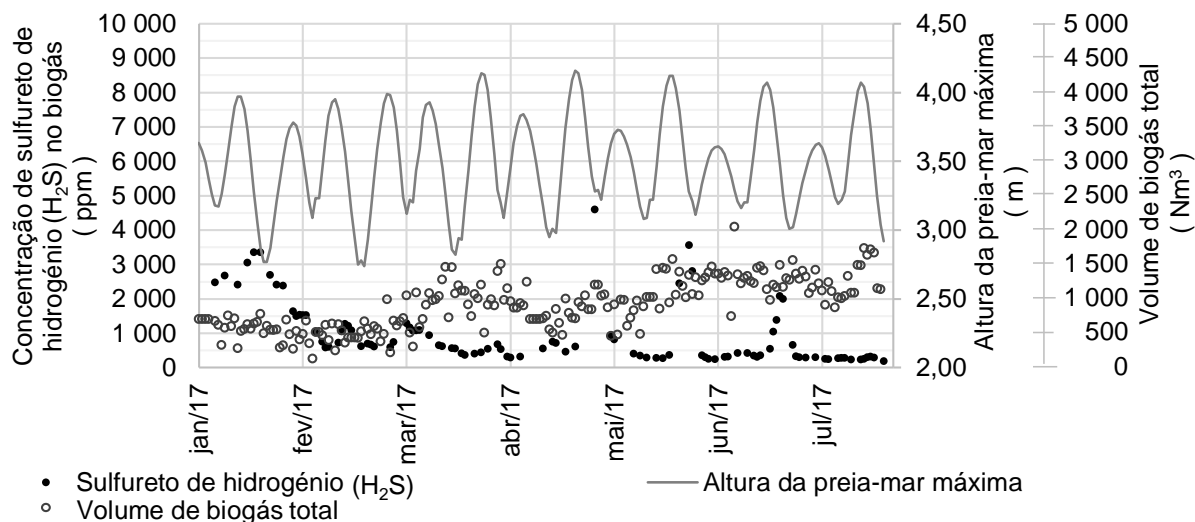


Figura 7-6 – Registos diários do volume de biogás total produzido na digestão anaeróbia.

A temperatura do digestor é elevada e mantida pelo funcionamento do sistema de cogeração da ETAR. O funcionamento do sistema de cogeração da ETAR está dependente do teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) presente no biogás, sendo o valor máximo admitido no grupo de cogeração de 800 ppm. O sulfureto de hidrogénio (H₂S) presente no biogás é responsável por causar danos de corrosão em componentes do cogrador, ou seja, o funcionamento do sistema de cogeração com elevados teores de sulfureto de hidrogénio (H₂S) promove a degradação dos seus componentes, podendo em certos casos levar à substituição total dos equipamentos, exponenciando os custos de manutenção e exploração da ETAR, como anteriormente referenciado. Para reduzir o teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás, a ETAR dispõe de um depurador de biogás que se encontra fora de serviço, mas que quando estava em serviço não tinha capacidade suficiente para fazer face ao acréscimo de sulfureto de hidrogénio (H₂S) provocado pela afluência de água salgada.

Como forma de proteção e extensão da longevidade da operabilidade do equipamento, a unidade de cogeração admite um limite máximo no teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás afluente, geralmente expresso em ppm ou mg.Nm⁻³. Como forma de proteção, quando o teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) é superior ao limite máximo suportado, o equipamento poderá não arrancar. Na ETAR do Barreiro/Moita é comum a existência de períodos em que o teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) é muito elevado, acima dos 800 ppm de H₂S, provocando a paragem da unidade de cogeração. A paragem da cogeração leva a que o biogás produzido tenha que ser queimado na tocha. Desta forma perde-se a energia presente no biogás que seria usada na cogeração. A energia perdida, quando utilizada, estaria sob duas formas, em energia calorífica para aquecer as lamas do digestor e em energia elétrica. Na Figura 7-7 é possível observar o número de horas de funcionamento do sistema de cogeração. O número de horas de funcionamento tem vindo, igualmente, a aumentar em conjunto com o aumento do volume total de biogás produzido. É possível observar uma relação em que quando o teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás é elevado, o número de horas de funcionamento do sistema de cogeração é nulo.

Durante o mês de janeiro, apesar das alturas de preias-mar do ciclo de marés não serem superiores a 4,00 m, existiram impactes significativos na digestão. Verifica-se que o teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás é alto, promovendo a paragem prolongada do sistema de cogeração. Desta forma a energia que deveria ter sido enviada à cogeração perdeu-se pelo biogás queimado na tocha. Recorrendo à Figura 7-3 é possível ver que a dosagem de cloreto férrico ($FeCl_3$) se encontra em défice para colmatar a excessiva presença de enxofre (S) em solução na digestão. Outro período com interesse registou-se no final do mês de abril. Nesse período é possível observar que o teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) aumenta considerável após um ciclo de marés com alturas de preias-mar superiores a 4,00 m. Como consequências verifica-se que o número de horas de funcionamento da cogeração é nulo (Figura 7-7), enquanto na Figura 7-8 se observa um decréscimo na temperatura das lamias do digestor e na Figura 7-6 a diminuição do volume total de biogás produzido. Este é um dos exemplos que demonstram o impacte da afluência de água salgada no processo da digestão anaeróbia e na própria exploração da ETAR.

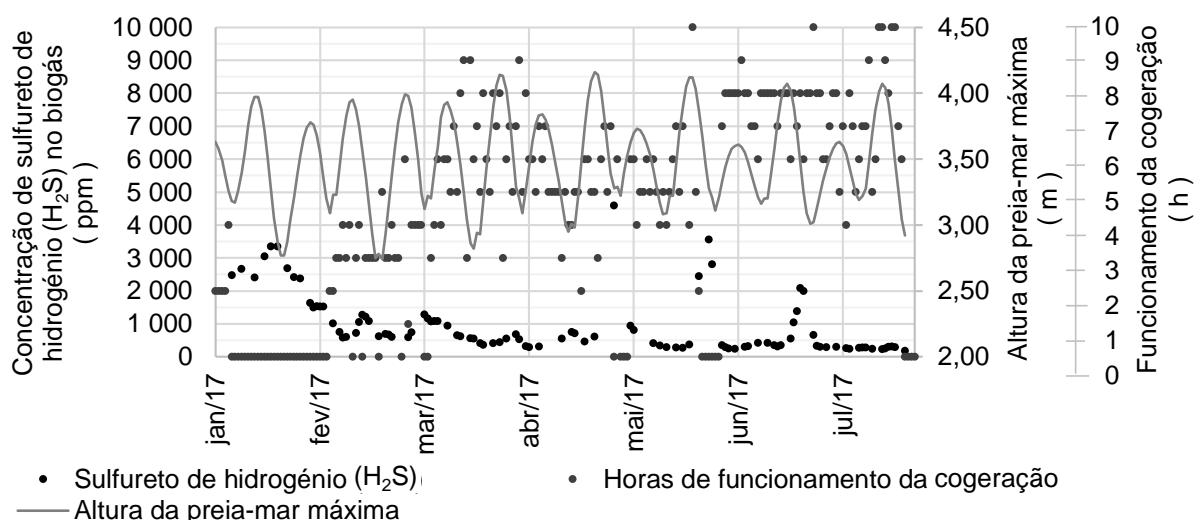
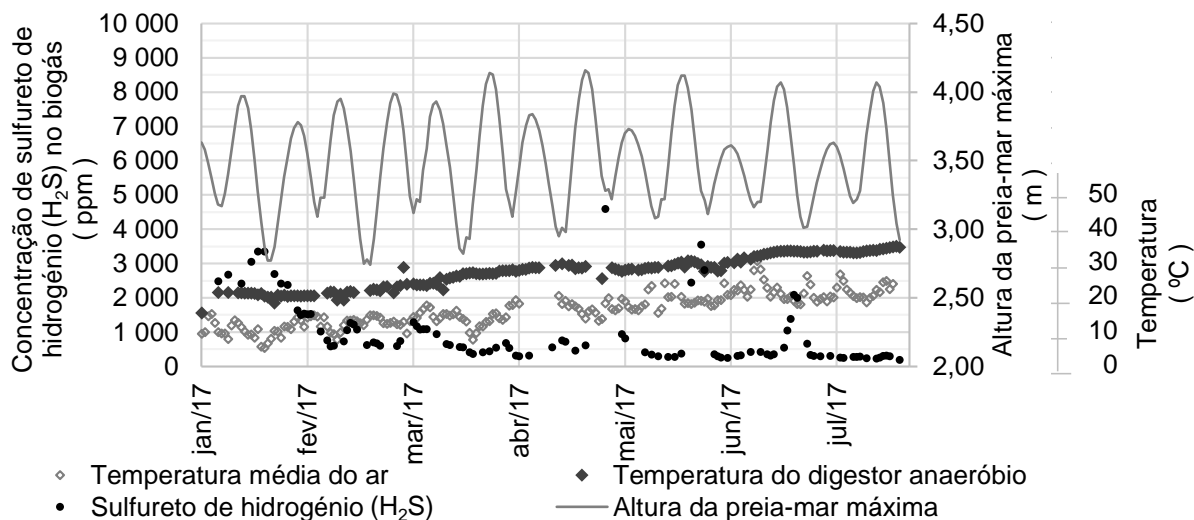


Figura 7-7 – Registos diários do número de horas de funcionamento do sistema de cogeração.

Na Figura 7-8 observa-se a variação da temperatura das lamias do digestor e a temperatura atmosférica ao longo do período em análise. A temperatura das lamias do digestor apresenta um comportamento mais estabilizado e, de certa forma, acompanha o comportamento da temperatura atmosférica. Desta forma, será mais fácil elevar e manter a temperatura das lamias do digestor nos 35 °C desejáveis nos meses mais quentes, pois a energia para compensar o diferencial entre a temperatura objectivo interna do digestor e a externa será menor. Em registos de exploração de períodos anteriores verifica-se igual comportamento entre ambas as temperaturas.

Os valores da temperatura atmosférica presentes na Figura 7-8 são retirados do SNIRH da estação meteorológica da península de Setúbal mais próxima da ETAR do Barreiro/Moita. A estação de origem dos registos situa-se em Almada no Monte de Caparica e é referenciada pelo SNIRH como MONTE DA CAPARICA (22B/01C).



(SNIRH, 2017)

Figura 7-8 – Registos diários da temperatura no digestor e da temperatura atmosférica na zona do Barreiro.

Na Figura 7-9 está representado a razão entre a energia elétrica ativa (kWh) produzida na cogeração e o volume de biogás afluente à cogeração. A razão média geométrica obtida para o período em análise tem o valor de 2,52 kWh.Nm⁻³. Com a análise desta razão ao longo do período em estudo, pretende-se analisar a existência de melhoria no poder calorífico do biogás. Os resultados obtidos não permitem determinar se essa melhoria existe ou não.

Com a verificação da existência de alguma melhoria na qualidade do biogás pretende-se determinar algum efeito da adição de cloreto férrico (FeCl₃) na obra de entrada. O princípio inerente a esta possível melhoria relaciona-se com o facto de a dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) na obra de entrada promover a redução de matéria orgânica (avaliada pela CBO₅ ou CQO) à saída do tratamento primário, aumentar o carbono retido nas lamas primárias. Apesar de existir um aumento da massa de carbono retido nas lamas primárias, existe, igualmente, uma redução da massa de carbono afluente a tratamento biológico. Esta retenção de carbono poderá promover a melhoria da qualidade do biogás pelo aumento do teor de metano (CH₄), ou ter um efeito negativo pelo aprisionamento de carbono na formação de compostos complexos com o ferro (Fe). Essa possível melhoria não é possível definir nas circunstâncias de operação da digestão anaeróbia atuais. Existe uma grande variação da temperatura ao longo dos meses, e o aumento do volume total de biogás produzido correlaciona-se melhor com variação da temperatura. O impacto do cloreto férrico (FeCl₃) estima-se ser possível determinar em condições de temperatura mais constantes na operação do digestor, e em dosagens que possam ter algum impacto significativo.

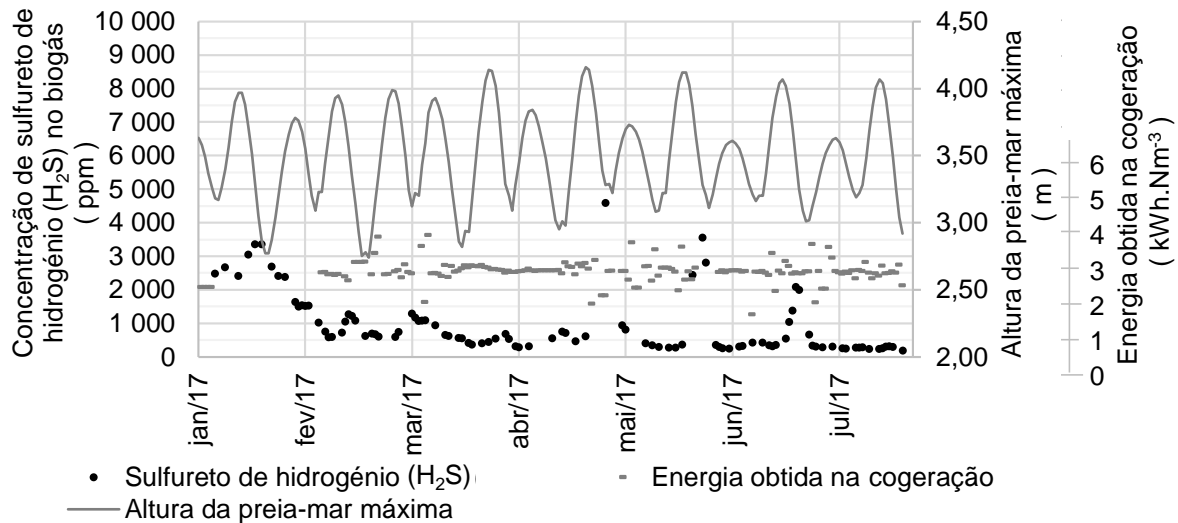


Figura 7-9 – Registos de exploração da energia obtida pela cogeração do volume de biogás utilizado no processo.

Como nota final, o período de análise é de janeiro de 2017 a 31 julho de 2017 e é corroborado pelos dados de 2016. Todos estes dados já se enquadram num período em que já existe a dosagem de cloreto férrico (FeCl₃). Para se apurar melhor os efeitos da dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) seria necessário dados de exploração de um período sem dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) na ETAR do Barreiro/Moita. Esse período iria funcionar como uma base de partida, mas esses dados já não estão disponíveis. Apenas se tem a informação que os teores de sulfureto de hidrogênio (H₂S) eram, em muito, mais elevados que os verificados actualmente.

7.2. RESULTADOS DA ESTIMATIVA DA ALTURA DE MARÉ A PARTIR DA QUAL SE REGISTA AFLUÊNCIA DE ÁGUA DO ESTUÁRIO DO RIO TEJO NA ETAR DO BARREIRO/MOITA

Os resultados obtidos correspondem ao período de dados disponíveis de 01/04/2017 a 31/07/2017, pois anteriormente a ETAR do Barreiro/Moita não tinha uma sonda de condutividade elétrica na obra de entrada. Na Figura 7-10 e na Figura 7-11 está representada a condutividade elétrica medida na obra de entrada num período com alturas de maré elevadas e com alturas de maré menores, respetivamente. As correções estão igualmente representadas, correções essas que permitem associar de uma forma mais correta a altura de maré à condutividade elétrica correspondente, retirando o erro provocado pelo atraso e funcionamento dos grupos elevatórios de EE ao longo da rede de drenagem. A correção associa à altura máxima de preia-mar o valor de condutividade elétrica máximo registado.

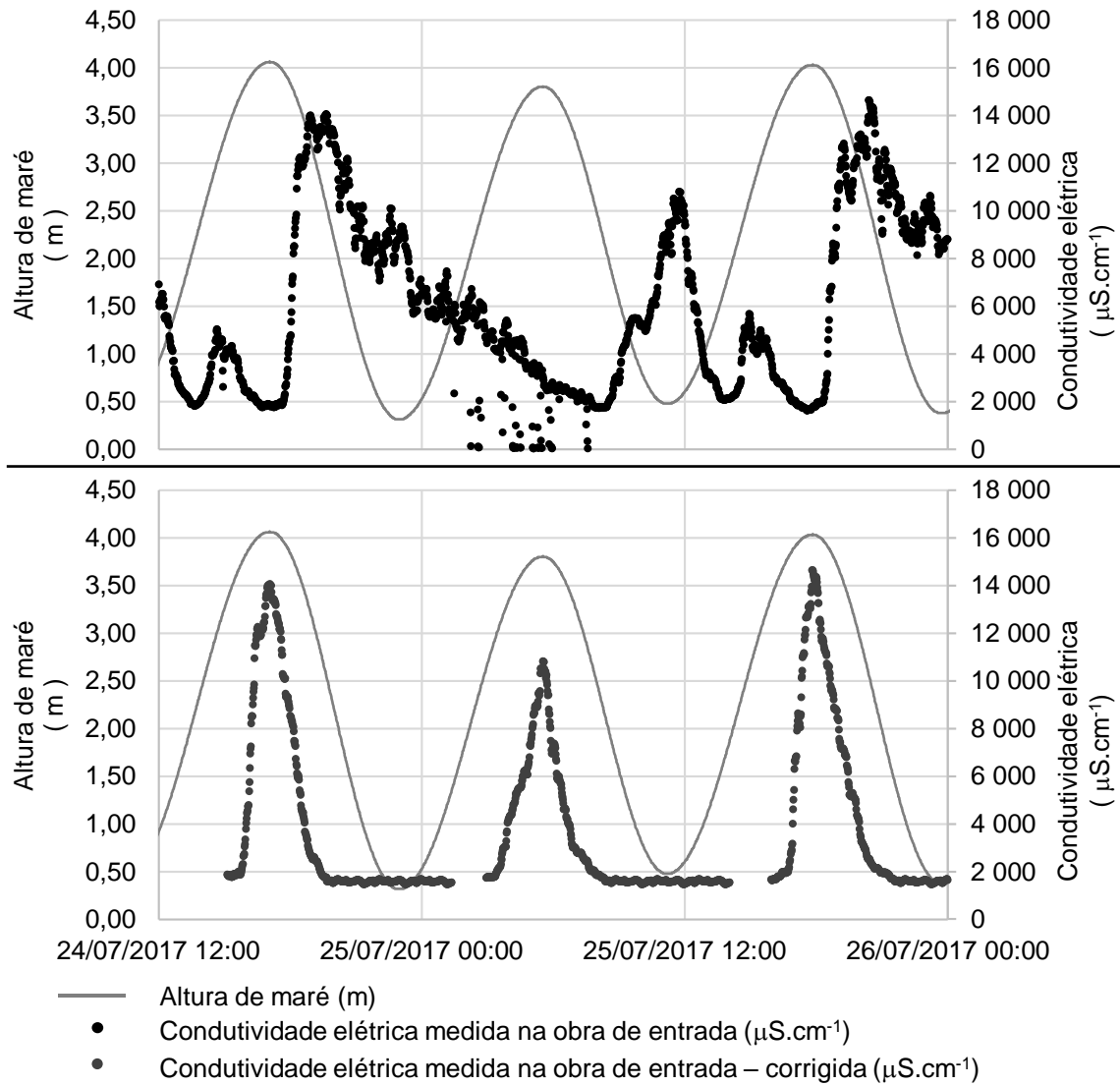


Figura 7-10 – Condutividade elétrica, medida e corrigida, da obra de entrada da ETAR para um período de alturas de maré elevadas.

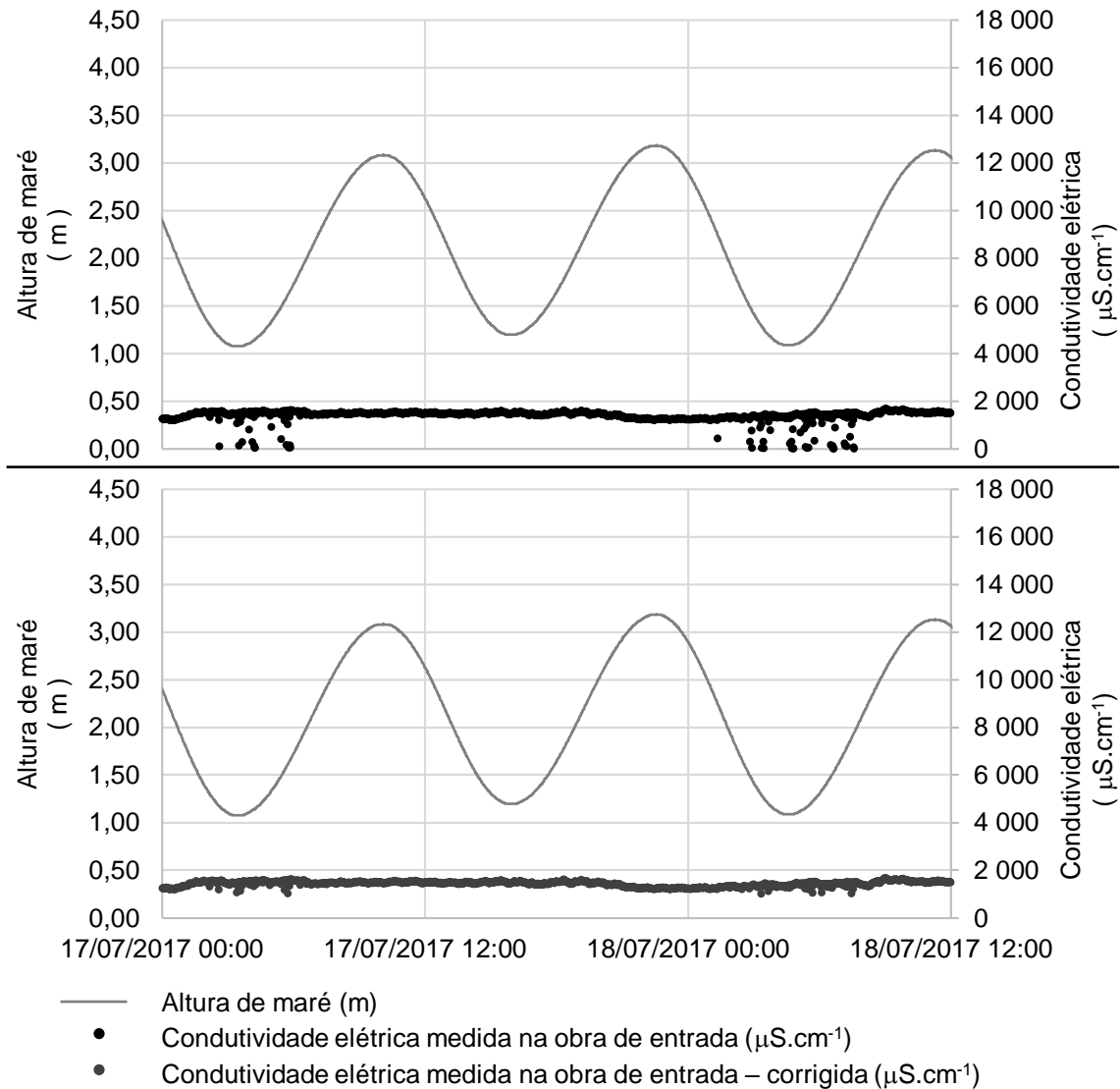


Figura 7-11 – Condutividade elétrica, medida e corrigida, da obra de entrada da ETAR para um período de alturas de maré baixas.

Após a correção da condutividade elétrica para os dados do período em estudo, são determinados os valores médios aritméticos para a condutividade elétrica correspondente a cada altura de maré. Pela metodologia anteriormente referida é possível estimar a altura para a qual é possível verificar alterações na condutividade elétrica do caudal afluyente devido à intrusão de água salgada do estuário do Rio Tejo ao longo da rede de drenagem da ETAR do Barreiro/Moita. Na Figura 7-12 é possível verificar a variação da condutividade elétrica medida na obra de entrada da ETAR consoante a altura de maré prevista para o porto de Lisboa. Pela análise da mesma figura estabeleceu-se que existe intrusão de água salgada na rede de drenagem a partir de uma altura de maré de 3,10 m.

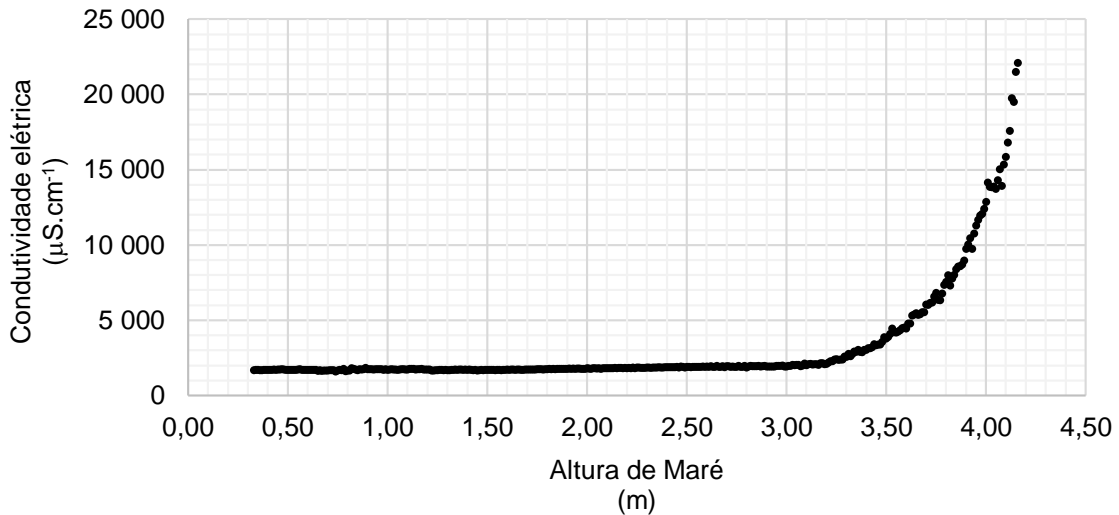


Figura 7-12 – Condutividade elétrica média para cada altura de maré prevista pelo Instituto Hidrográfico (I.H.) português para o porto de Lisboa.

Observa-se que na Figura 7-12 após alturas de maré de 3,10 m o aumento da condutividade elétrica medida na obra de entrada na ETAR têm um crescimento exponencial. Na Figura 7-13 é analisado o comportamento da condutividade elétrica para alturas de maré superiores a 3,10 m. É possível verificar que o comportamento exponencial é constante no intervalo entre os 3,10 m e os 4,00 m. Após os 4,00 m a intrusão de água salgada na rede de drenagem intensifica-se. São determinadas as expressões exponenciais para ambos os intervalos.

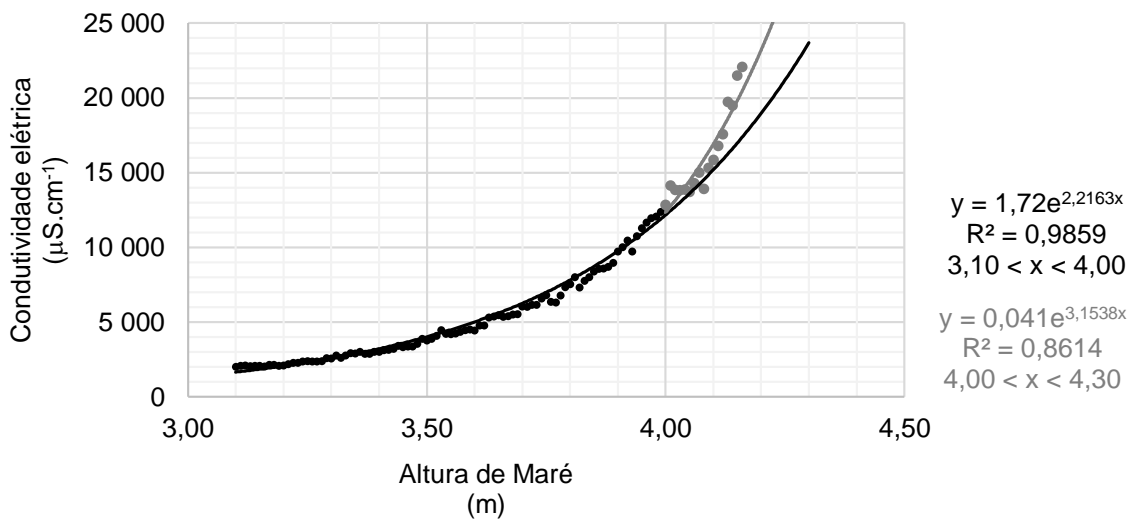


Figura 7-13 – Relação entre a condutividade elétrica e a altura de maré para situações de afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo.

Considerando estes resultados, existe a necessidade de investigar e intervir nas zonas mais críticas na rede de drenagem que promovem a intrusão de água salgada do estuário do Rio Tejo na rede de drenagem. De notar o aumento de intensidade de afluência de água salgada para alturas de maré a partir dos 4,00 m. Esta variação poderá indicar a existência de locais onde a intrusão poderá

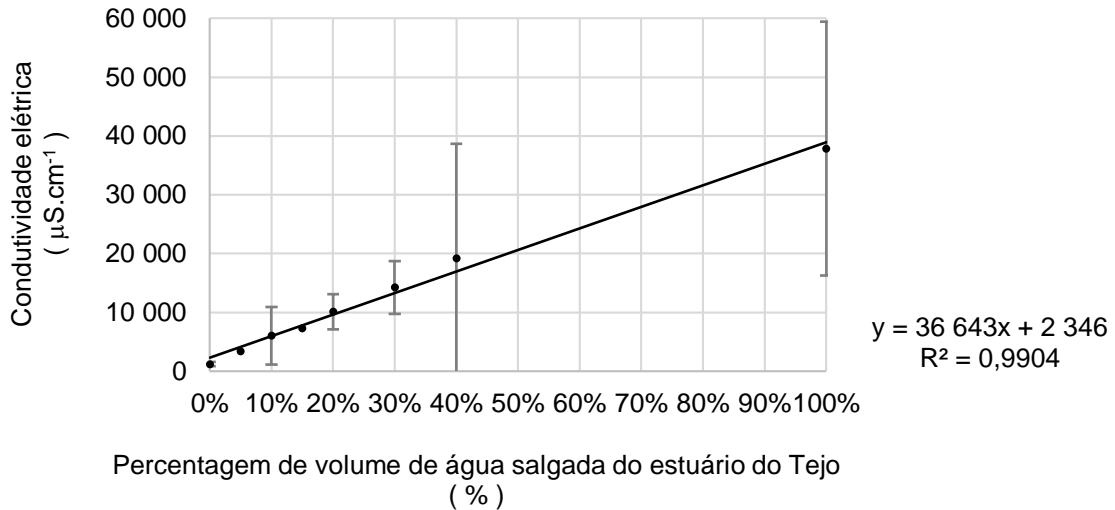
ter origem em ligações diretas entre infraestruturas da rede de drenagem e zonas litorais do estuário do Rio Tejo.

Para avaliar a frequência da ocorrência diária de preias-mar superiores aos valores estimados são usados os dados das preias-mar máxima diárias do período em estudo, 01 de janeiro de 2017 a 31 de julho de 2017, retirados do Instituto Hidrográfico (I.H.) português. Verifica-se que cerca de 86 % dos dias têm uma altura de preia-mar máxima igual ou superior a 3,10 m, e que cerca de 8 % dos dias têm uma altura de preia-mar máxima igual ou superior a 4,00 m. A afluência de água salgada apenas ocorre durante os períodos do dia cuja altura de maré medida no porto de Lisboa seja superior aos 3,10 m, não sendo uniforme ao longo do dia. Estes resultados servem para expor a expressividade do problema da afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo à ETAR do Barreiro/Moita.

Aplicando a expressão presente na Figura 7-14 aos dados de exploração de condutividade elétrica é possível determinar que existem períodos cuja percentagem de volume afluyente de água do estuário do Rio Tejo é superior à percentagem de caudal de água residual. Ou seja, existem situações cujo caudal afluyente à ETAR do Barreiro/Moita é composto por mais de 50% de água do estuário do Rio Tejo, ou seja, situações cuja condutividade é superior a 20 000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Eventos com esta expressividade tendem a suceder durante o período noturno quando o caudal de água residual é menor.

7.3. RESULTADOS DOS MODELOS DE PREVISÃO DE AFLUÊNCIA DE VOLUME DE ÁGUA SALGADA E MASSA DE SULFATOS (SO₄²⁻) PARA CADA ALTURA DE MARÉ REFERENTE AO PORTO DE LISBOA

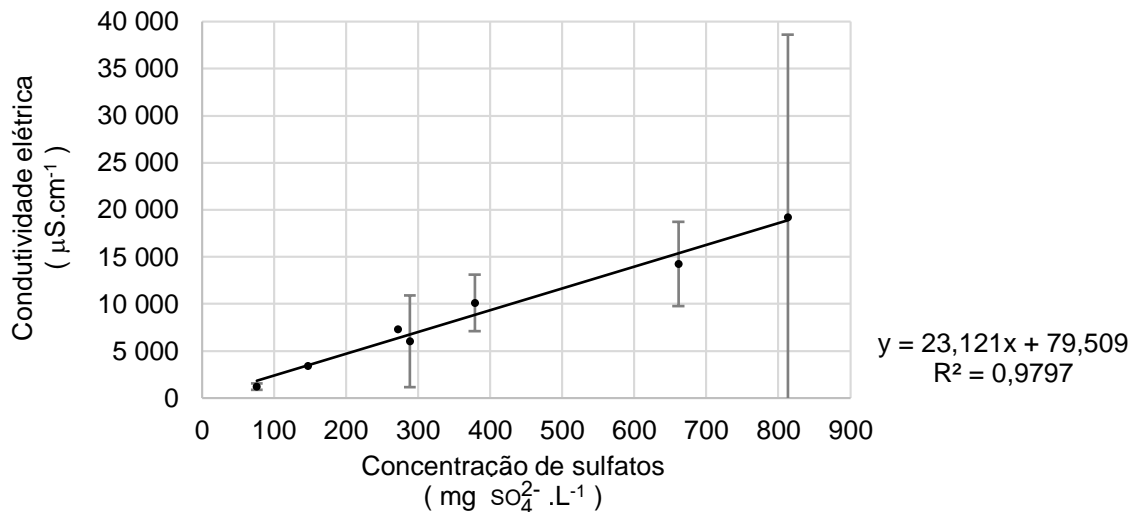
Dos ensaios laboratoriais realizados para as diferentes percentagens de volume de água salgada do estuário do Rio Tejo e respetivas condutividades elétricas, obteve-se a reta presente na Figura 7-14. Através desta reta será possível converter os dados de condutividade elétrica em percentagens (%) referentes ao volume de água salgada. Depois através dos dados de caudal é possível saber o volume de água salgada do estuário do Rio Tejo que aflui à ETAR em cada minuto. Inicialmente, considerou-se só existir intrusão de água salgada na rede de drenagem quando a condutividade elétrica era superior a 2 000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, assim com a reta que se obteve o valor passa a ser 2 346 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Observado períodos da série histórica de condutividade elétrica na obra de entrada da ETAR permite aceitar igualmente este valor para a condutividade elétrica mínima para a qual se considera existir afluência de água salgada no caudal afluyente à ETAR. De notar o elevado valor de correlação da reta obtida de $R^2 = 0,9904$.



(Resultados obtidos no ANEXO 3. Nas barras de erro considera-se um intervalo de confiança de 95%)

Figura 7-14 – Relação entre a condutividade elétrica (20 °C) com a percentagem de volume de água salgada do estuário do Rio Tejo na água residual afluyente à ETAR.

De forma semelhante à anteriormente descrita, é possível associar aos valores de condutividade elétrica à respetiva concentração de sulfatos ([SO₄²⁻]). Na Figura 7-15 apresentam-se os resultados obtidos pelos ensaios laboratoriais presentes no ANEXO 3, permitindo estimar a massa de sulfatos (SO₄²⁻) afluyente com a conjugação dos resultados da concentração de sulfatos ([SO₄²⁻]) com o valor do caudal para o respetivo minuto. Pela reta obtida observa-se um valor de 79,51 mg SO₄²⁻.L⁻¹ para água residual urbana sem afluência de água salgada, estando de acordo com o esperado e representado na Tabela 2-2. De salientar a elevada correlação novamente obtida de 0,9797.



(Resultados obtidos no ANEXO 3. Nas barras de erro considera-se um intervalo de confiança de 95%)

Figura 7-15 – Relação entre a condutividade elétrica (20 °C) e a concentração de sulfatos [SO₄²⁻] para diferentes percentagens (%) de volume de água salgada do estuário do Rio Tejo no caudal afluyente à ETAR.

Usando os dados de exploração da ETAR do Barreiro/Moita da condutividade elétrica medida na obra de entrada e do caudal afluyente para cada minuto, e com o auxílio da melhor reta representada

na Figura 7-14 é possível estimar o volume de água salgada afluyente referente à percentagem obtida. A análise é realizada para os meses em estudo e com os dados disponíveis. Em resumo os resultados obtidos estão presentes na Tabela 7-1. Pode-se observar em resultados instantâneos que a ocorrência de situações cujo o caudal afluyente à ETAR é maioritariamente água do estuário do Rio Tejo. De notar que, por exemplo, no dia 27 do mês de abril a preia-mar máxima de 4,16 ocorre às 04h40min e a condutividade elétrica na ETAR atinge o seu máximo às 06h56min. O fato de ter ocorrido durante o período noturno significa que o caudal de água residual urbana afluyente à ETAR não é muito elevado e daí permitir que a percentagem de água salgada registe um valor de 53,9%. Mesmo sendo um valor em condições noturnas é bastante expressivo ao pensar-se que, durante um certo período de tempo, os grupos elevatórios afetados ao longo da rede de drenagem e o grupo elevatório inicial da ETAR funcionaram para elevar um caudal cuja metade da sua composição é água salgada do estuário do Rio Tejo. Este tipo de situações acarreta custos energéticos na exploração destas infraestruturas.

Tabela 7-1 – Resultados obtidos para o volume de água salgada afluyente à ETAR do Barreiro/Moita para os meses analisados.

Ano 2017	Altura de preia-mar máxima	Percentagem máxima de volume instantâneo de água salgada do estuário do Rio Tejo no caudal afluyente (m ³ .min ⁻¹)	Volume mensal de água salgada do estuário do Rio Tejo afluyente estimado	Percentagem relativa ao caudal mensal afluyente total à ETAR
Mês	m	%	m ³	%
Abril	4,16	53,9%	20 554	3,6%
Maio	4,12	46,1%	16 050	2,7%
Junho	4,07	45,1%	12 906	2,2%
Julho	4,07	33,3%	8 280	1,5%

Seguindo o modelo esquematizado e representado na Figura 6-6 é possível obter as curvas representadas na Figura 7-16 e Figura 7-17. Estas curvas permitem prever e quantificar as afluências de volume de água salgada e a respetiva massa de sulfatos (SO₄²⁻), necessitando apenas como base os dados de previsão das alturas de preias-mar do Instituto Hidrográfico(I.H.) português para o porto de Lisboa. Desta forma, cada altura de maré de uma preia-mar está associada a um volume médio, ou massa média de sulfatos (SO₄²⁻), da água salgada que entrou na rede de drenagem pelo período inerente a essa altura de maré da preia-mar. A série histórica de dados de base para estes resultados é a que corresponde ao intervalo do mês de abril de 2017 até julho de 2017. O modelo poderá ser melhorado e afinado com o aumento da série histórica de dados e com realização de mais ensaios para determinação laboratorial das retas anteriormente obtidas. Isto porque a base de trabalho é água residual e as condições não se mantêm muito constantes. De notar que alterações na rede de drenagem poderão afetar a validade dos resultados obtidos, sendo necessário uma revalidação dos modelos. O mesmo para o caso de nada ser reparado na rede de drenagem e esta se deteriorar, e o nível médio das águas do mar subir.

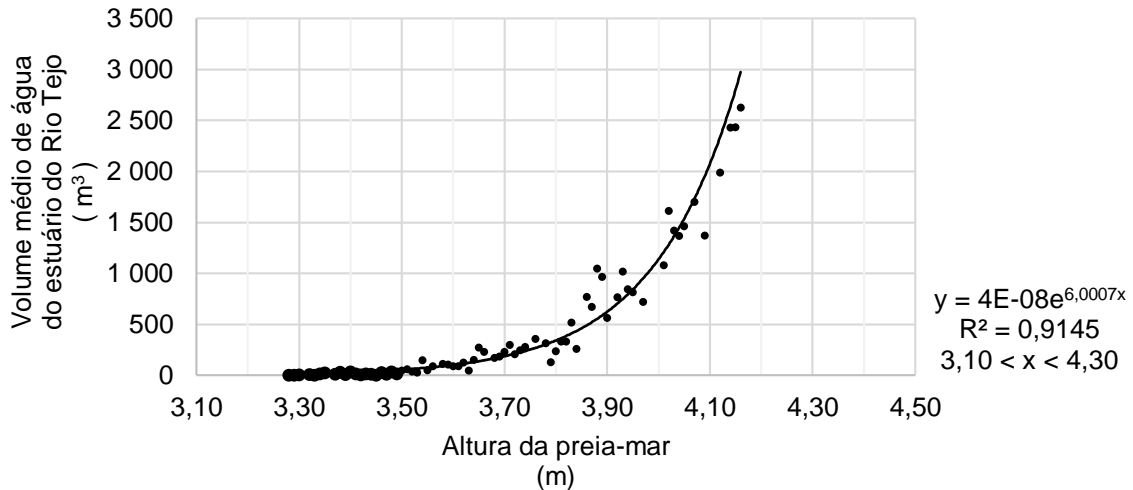


Figura 7-16 – Resultados obtidos para o volume médio de água salgada afluyente à ETAR por altura de preia-mar prevista pelo Instituto Hidrográfico (I.H.) português para o porto de Lisboa.

A curva presente na Figura 7-17 irá permitir auxiliar outros modelos de processo na ETAR. Desta forma será possível estimar a massa de sulfatos (SO₄²⁻) provenientes da água salgada afluentes à ETAR e determinar a taxa de retenção dos mesmos nos processos da ETAR. Desta forma será possível estimar a massa de sulfatos (SO₄²⁻) retida que poderá afluir à digestão anaeróbia e provocar o aumento do teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás.

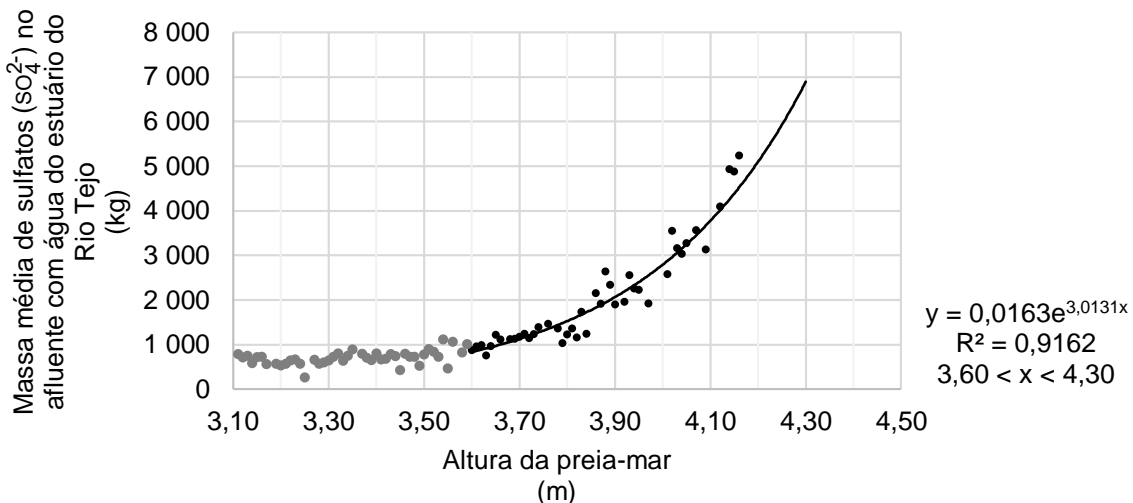


Figura 7-17 – Resultados obtidos para a massa média de sulfatos (SO₄²⁻) da salgada afluyente à ETAR por altura de preia-mar prevista pelo Instituto Hidrográfico (I.H.) português para o porto de Lisboa.

A afluência de água salgada no caudal afluyente à ETAR poderá ser estimada para períodos futuros apenas com base na curva descrita na Figura 7-16 e na previsão das alturas de maré das preia-mar estimadas pelo Instituto Hidrográfico (I.H.) português para o porto de Lisboa. As previsões obtidas estão representadas na Tabela 7-2 para o ano de 2017 e para o ano de 2018. Como forma de validação é possível comparar os resultados obtidos para os meses de abril a julho do ano de 2017 presentes na

Tabela 7-2 com os valores presentes na Tabela 7-1, sendo que os valores da Tabela 7-1 foram obtidos através da série histórica de dados de exploração.

Tabela 7-2 – Previsão de afluência de volume de água salgada à ETAR do Barreiro/Moita com base nas curvas obtidas pelo modelo.

ANO 2017			ANO 2018		
Mês	Preia-mar máxima	Volume de Água do Estuário do Rio Tejo Afluente Estimado	Mês	Preia-mar máxima	Volume de Água do Estuário do Rio Tejo Afluente Estimado
	m	m ³		m	m ³
1	3,97	6 262	1	4,08	10 291
2	3,99	7 136	2	4,11	8 621
3	4,14	19 461	3	4,10	13 355
4	4,16	22 988	4	4,01	9 529
5	4,12	15 837	5	3,93	6 826
6	4,07	9 196	6	3,98	6 095
7	4,07	8 132	7	4,06	8 470
8	4,10	10 820	8	4,17	14 852
9	4,09	16 219	9	4,24	22 083
10	4,13	21 236	10	4,18	20 461
11	4,12	19 158	11	3,96	11 781
12	4,09	11 688	12	3,97	7 242
MÁXIMO	4,16	22 988	MÁXIMO	4,24	22 083
TOTAL		168 133	TOTAL		139 607

7.4. RESULTADOS DA ANÁLISE COMPORTAMENTAL DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM PROCESSOS DA ETAR DURANTE UM PERÍODO DE PREIA-MAR

Para avaliar o comportamento da condutividade elétrica em processos da ETAR do Barreiro/Moita durante um período de uma preia-mar, são registadas as condutividades elétricas em diversos locais da ETAR. Os resultados obtidos dos registos efetuados no dia 23 de junho de 2017 estão presentes da Figura 7-18 à Figura 7-22. Neste dia a preia-mar é de 3,94 m e situa-se num período em que as alturas de maré encontram-se numa fase ascendente no ciclo de marés. Na Figura 7-18 é possível observar o comportamento da condutividade elétrica ao longo da linha líquida da ETAR. É possível observar que o pico de condutividade elétrica na obra de entrada da ETAR e a preia-mar distam no tempo aproximadamente 2h00min, representando assim o tempo de retenção na rede de drenagem. A condutividade elétrica à saída da decantação primária regista flutuações consideráveis. Estas flutuações provocam alterações das características da massa de água nos decantadores interferindo com a sua eficiência. Pode-se observar também que o tratamento biológico, constituído pelos tanques de arejamento e decantação secundária, não apresentam uma variação muito significativa. Um dos motivos poderá ser a inércia potenciada pelo volume total envolvido nesta etapa.

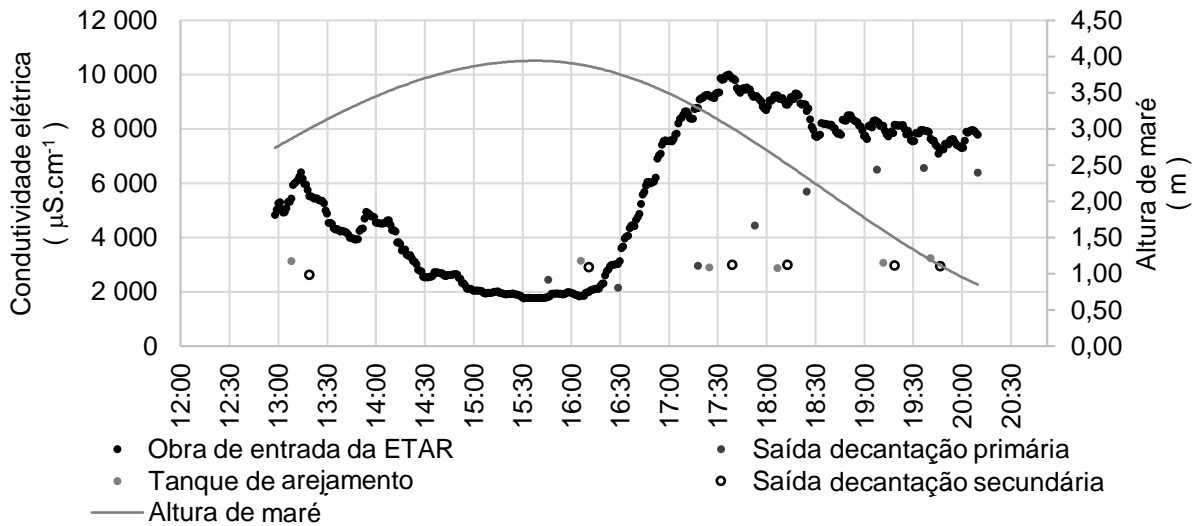


Figura 7-18 – Variação da condutividade elétrica na linha líquida da ETAR do Barreiro/Moita para uma preia-mar de 3,94 m no dia 23/06/2017.

Na Figura 7-19 é possível observar a existência de estratificação na decantação primária provocada pela variação das características da água residual afluyente. Observa-se que a condutividade elétrica das lamas primárias se mantém constante quando a condutividade elétrica à saída da decantação é menor, e sobe ligeiramente quando a condutividade elétrica à saída da decantação é superior. Este é um fenómeno que já se tinha a ideia de suceder, ou seja, quando a água residual afluyente contém mais água salgada é mais densa e acumula-se na zona inferior dos decantadores. Este fenómeno permite a criação de curto circuitos hidráulicos, ou circuitos preferenciais, na zona superior do decantador. Estes circuitos permitem que a velocidade das partículas seja superior à inicialmente concebida pela carga hidráulica estimada, desta forma existirá maior perda de sólidos no tratamento primário. A opção de aumentar o número de decantadores em serviço para diminuir a carga hidráulica, poderá não resultar da melhor forma pois poderá diminuir a velocidade das partículas, mas irá igualmente permitir a retenção de maior volume de lamas com elevada condutividade elétrica. Ou seja, irá permitir reter na zona inferior dos decantadores um maior volume de água residual mais densa, cuja percentagem de água salgada é maior, aumentando a afluência da massa de sulfatos (SO_4^{2-}) aos processos a jusante.

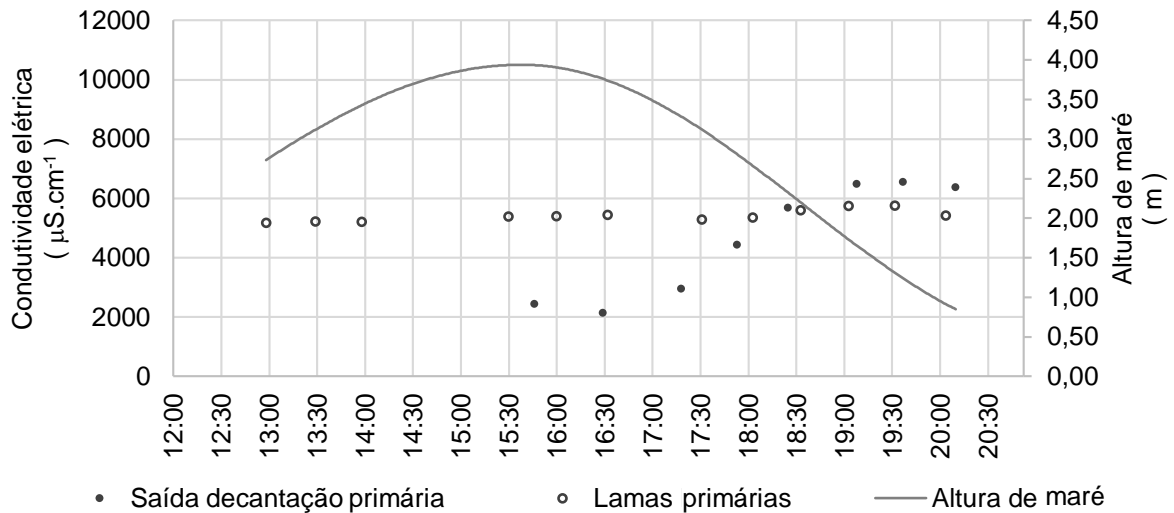


Figura 7-19 – Variação da condutividade elétrica na decantação da ETAR do Barreiro/Moita para uma preia-mar de 3,94 m no dia 23/06/2017.

Na Figura 7-20 é possível observar o diferencial entre os valores de condutividades elétricas nas lamas primárias e biológicas. O volume envolvido no tratamento biológico permite ao sistema garantir uma inércia face a este tipo de alterações. Para além do volume, os factos do sistema ser em mistura completa e existir a recirculação de volume, conferem uma maior homogeneização. De notar que o aumento da condutividade elétrica no tratamento biológico também ocorre, podendo não ser muito expressivo numa escala de tempo reduzida como a analisada nesta situação, mas ao longo de dias, como observado pelos dados de exploração. Da mesma forma que existe alguma inércia do sistema para aumentar a condutividade elétrica, o mesmo sucede para o processo inverso.

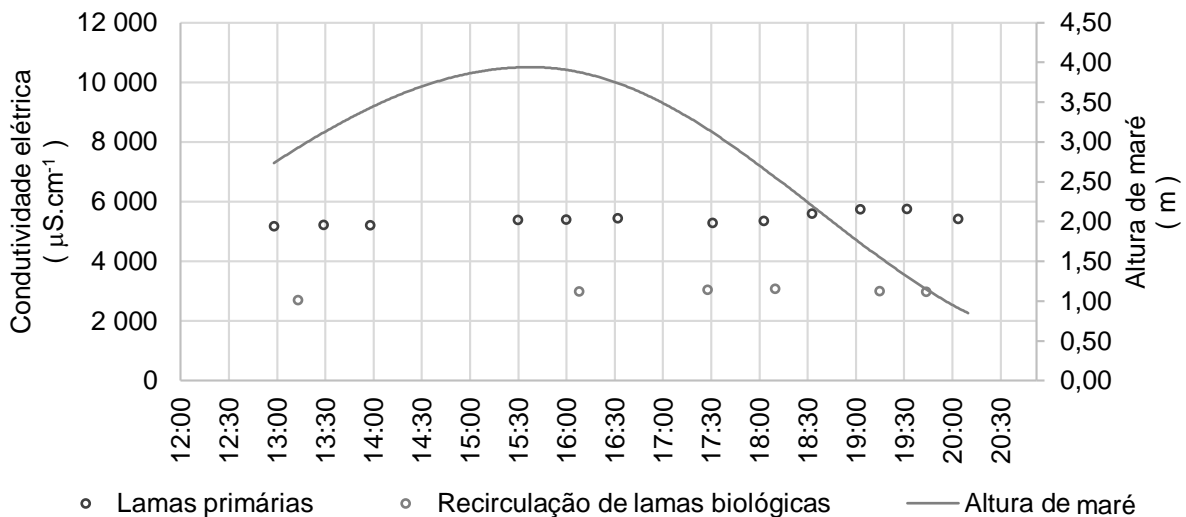


Figura 7-20 – Variação da condutividade elétrica nas lamas da ETAR do Barreiro/Moita para uma preia-mar de 3,94 m no dia 23/06/2017.

Na Figura 7-21 está representado o diferencial de condutividades elétricas entre as lamas primárias e as lamas primárias espessadas. No processo de espessamento gravítico, por vezes, é adicionado um volume de água de serviço de modo a obter alguma elutriação. Este facto poderá ajudar a explicar algum do diferencial das condutividades elétricas à entrada e saída do espessamento. Outro

facto que poderá contribuir será o ligeiro aumento do teor em sólidos, e conseqüente diminuição do teor em água, existindo assim menos água com sais dissolvidos. Ainda outra explicação advém do tempo de retenção hidráulico no espessador gravítico ser de aproximadamente 48 h ou 2 dias. Este facto confere alguma inércia ao sistema, promovendo a existência do diferencial de condutividades elétricas.

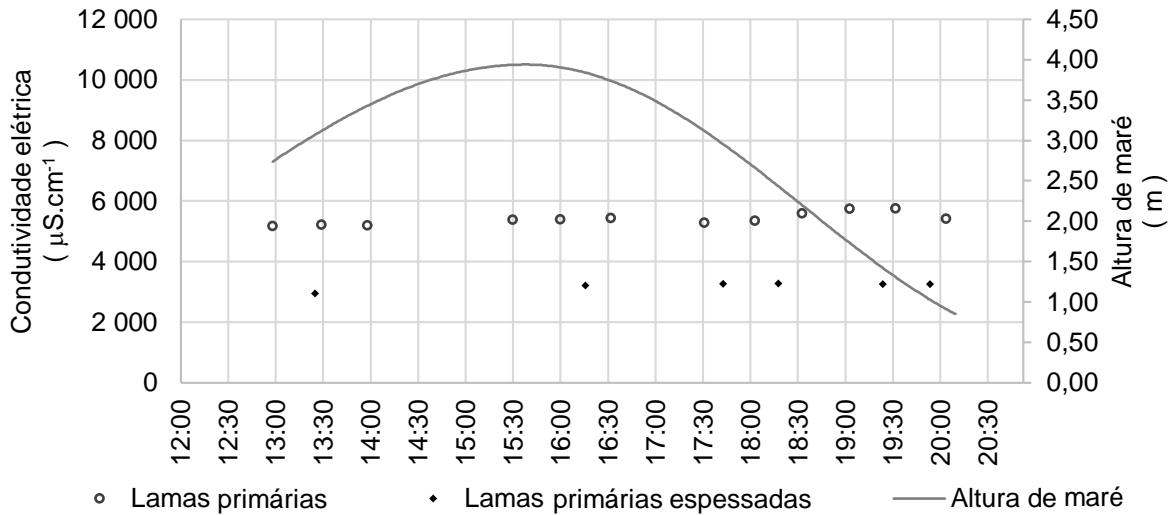


Figura 7-21 – Variação da condutividade elétrica no espessamento de lamas primárias da ETAR do Barreiro/Moita para uma preia-mar de 3,94 m no dia 23/06/2017.

Na Figura 7-22 é possível ver o diferencial de condutividade elétrica entre as lamas mistas afluentes ao digestor e as lamas digeridas. As lamas digeridas possuem maior condutividade elétrica que as lamas mistas devido à inércia proporcionada pelo volume do digestor aos efeitos do ciclo de marés anterior. Ou seja, a condutividade elétrica das lamas digeridas ainda é devido ao ciclo de marés anterior. Estes registos de 23 de junho de 2017, como referido inicialmente, pertencem a um período ascendente do ciclo de marés no estuário do Rio Tejo. O que se espera que suceda nos dias seguintes é a inversão do diferencial de condutividades elétricas, ou seja, a condutividade elétrica de lamas mistas irá ser superior à condutividade elétrica das lamas digeridas.

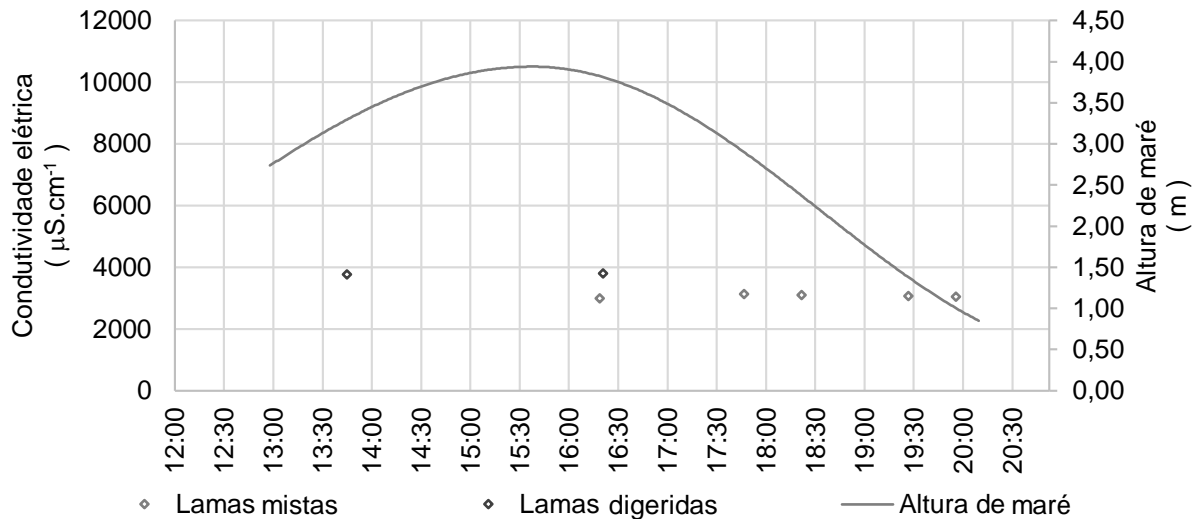


Figura 7-22 – Variação da condutividade elétrica na digestão de lamas da ETAR do Barreiro/Moita para uma preia-mar de 3,94 m no dia 23/06/2017.

Fica a faltar a possibilidade de comparar estes resultados com um dia em que o efeito da afluência de água salgada não seja tão expressivo. Esse dia terá de ser após um ciclo de marés com baixas alturas de preias-mar para evitar interferências em etapas com grandes volumes e respetiva inércia. Mesmo sem ter esses registos pode-se inferir através da análise dos dados da condutividade elétrica na obra de entrada. Os dados de condutividade elétrica na obra de entrada para ciclos de marés com alturas de preia-mar baixas, geralmente não ultrapassam os 2 500 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ sendo um indicador das condutividades elétricas nos processos a jusante.

7.5. RESULTADOS DO MODELO DE ESTIMATIVA DO TEOR DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO (H₂S) NO BIOGÁS COM BASE NO BALANÇO DE MASSAS DE CLORETO FÉRRICO (FeCl₃) DOSEADO E DE SULFATOS (SO₄²⁻) EM DIVERSOS PROCESSOS DA ETAR

Os resultados da aplicação do modelo de previsão de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás com base no balanço de massas do ferro (Fe) doseado na obra de entrada e dos sulfatos (SO₄²⁻) em diversos processos da ETAR, apesar de interessantes implicam alguns cuidados. O modelo baseia-se nos dados de exploração diários retirados pela operação da ETAR, mas nem sempre é possível a obtenção dos mesmos, futuramente poderão ser equacionadas alterações que facilitem a obtenção destes dados. Os dados disponíveis são os registos manuais da operação e são retirados uma vez por dia. Com base na série histórica presente nos registos disponíveis foi idealizado um modelo já referido e que se encontra na Figura 7-23 com os valores percentuais estimados ao longo dos processos da ETAR.

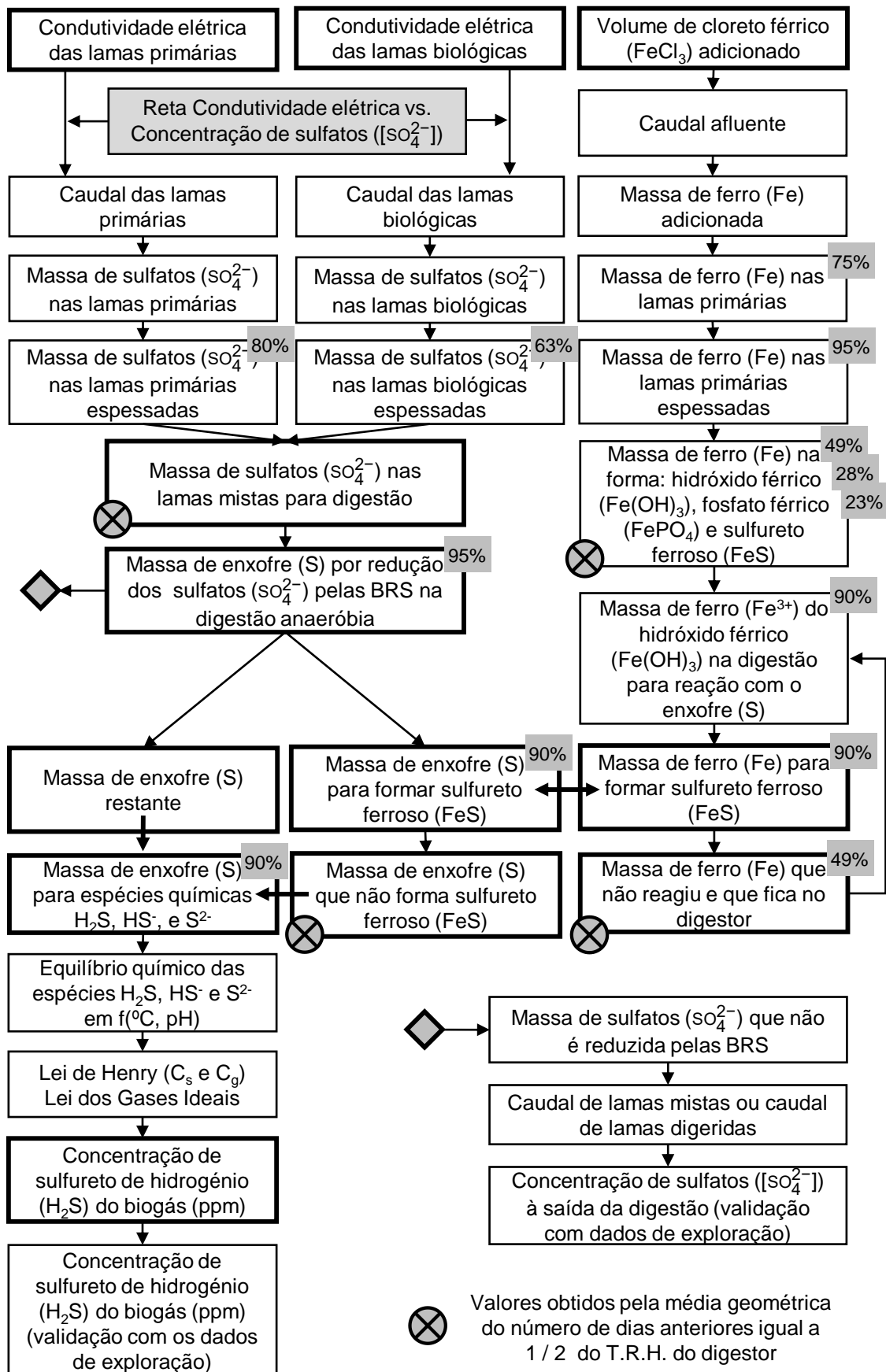
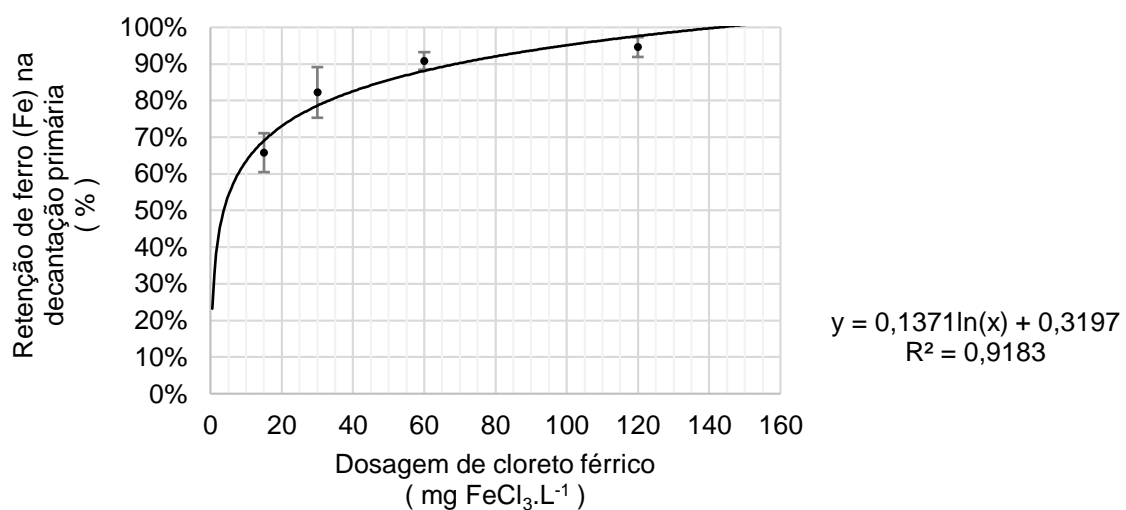


Figura 7-23 – Esquema com valores percentuais usados na modelação da previsão de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás com base no balanço de massas do ferro (Fe) doseado e de sulfatos (SO₄²⁻) em diversos processos da ETAR.

A expressão matemática que permite obter a concentração de sulfatos ([SO₄²⁻]) em função da condutividade elétrica é a que está presente na Figura 7-15. A reta é determinada para o afluente bruto, mas admite-se que o aumento do teor em SST em solução das lamas, primárias e secundárias, não provoca grande impacto no resultado final obtido, como é referido anteriormente.

As percentagens presentes no esquema foram, o mais possível, adaptadas à realidade da ETAR. Sendo que algumas requerem um estudo mais assertivo, e sempre que possível opta-se por valores conservativos. Para determinar as percentagens de massa de sulfatos (SO₄²⁻) nas lamas primárias e biológicas espessadas é usada a percentagem de caudal correspondente ao caudal de lamas espessadas. Isto porque considera-se que os sulfatos (SO₄²⁻) estão distribuídos equitativamente em solução pelos volumes destes processos de espessamento.

Relativamente à percentagem de retenção de ferro (Fe) na decantação primária opta-se por um valor conservativo de 75%. Este valor é estimado com base na curva obtida pelos ensaios de *Jar-Test* realizados em laboratório e as concentrações de cloreto férrico (FeCl₃) doseadas na obra de entrada da ETAR. A curva obtida está presente na Figura 7-24. Esta curva é obtida por ensaios *Jar-Test* para diferentes concentrações de reagente e percentagens de volumes de água salgada do estuário do Rio Tejo. Da análise dos dados obtidos admite-se que não existe um impacto muito significativo na retenção de ferro (Fe) para diferentes percentagens de volume de água salgada. Da análise dos dados de exploração, no período em estudo, para períodos de alturas de maré mais elevadas as concentrações de doseamento na obra de entrada da ETAR do Barreiro/Moita determinadas variam entre os 15 e os 25 mg FeCl₃.L⁻¹, posto isto, opta-se pelo valor de 75%. Na bibliografia referida é apresentado um valor de 95% de retenção para um doseamento de ferro (Fe) na obra de entrada na ETAR com um tempo de retenção hidráulico no decantador primário de 1h, mas por forma a garantir alguma segurança é usado o valor conservativo de 75%.



(Resultados obtidos no ANEXO 3. Nas barras de erro considera-se um intervalo de confiança de 95%)

Figura 7-24 – Relação entre a retenção de percentual de ferro (Fe) e a dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) na decantação primária obtida pelos ensaios de *Jar-Test* realizados.

No que diz respeito às formas principais de ferro (Fe) existentes considera-se que 49% está na forma hidróxido férrico (Fe(OH)₃), 28% na forma de fosfato férrico (FePO₄) e 23% na forma de sulfureto ferroso (FeS). A obtenção destes valores percentuais, como já referido anteriormente, é feita através dos produtos de solubilidade (pK_s) dos precipitados. Desta forma considera-se que o ferro (Fe) que poderá voltar a estar disponível para reações na digestão anaeróbia será o proveniente do hidróxido férrico (Fe(OH)₃) que quando chega a ambiente redutor volta a libertar o ferro (Fe) para o meio, como demonstra o Diagrama de Pourbaix da Figura 2-7.

Pela análise dos dados de exploração verifica-se a ocorrência de um período de 5 a 6 dias entre o valor da altura de maré mais elevada do ciclo de marés e o valor mais elevado de sulfureto de hidrogénio (H₂S) medido no circuito do biogás da ETAR. Este valor é aproximadamente metade do T.R.H. do digestor anaeróbio da ETAR. Pelos dados analisados entende-se que à medida que o ciclo de marés vai decorrendo a massa de sulfatos (SO₄²⁻) vai-se acumulando nos processos da ETAR. Inicialmente nas lamas primárias e biológicas, e posteriormente nas lamas mistas para a digestão anaeróbia. O atraso do impacto do aumento de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás verificado prende-se com o grande volume envolvido no processo de digestão anaeróbia, existindo alguma inércia às alterações. Este efeito de inércia é conseguido pelo modelo pela aplicação da média geométrica dos 6 dias anteriores aos componentes em estudo à entrada do digestor, nomeadamente, massa de sulfatos (SO₄²⁻), massa de ferro (Fe) e do próprio caudal de lamas mistas. A opção pela média geométrica, em vez da média aritmética, advém do facto de a média geométrica apresentar maior estabilidade na presença de valores com grande diferencial. Desta forma permite simular melhor o efeito de diluição existente no sistema devido ao diferencial entre o volume de lamas mistas diário e o volume total do digestor.

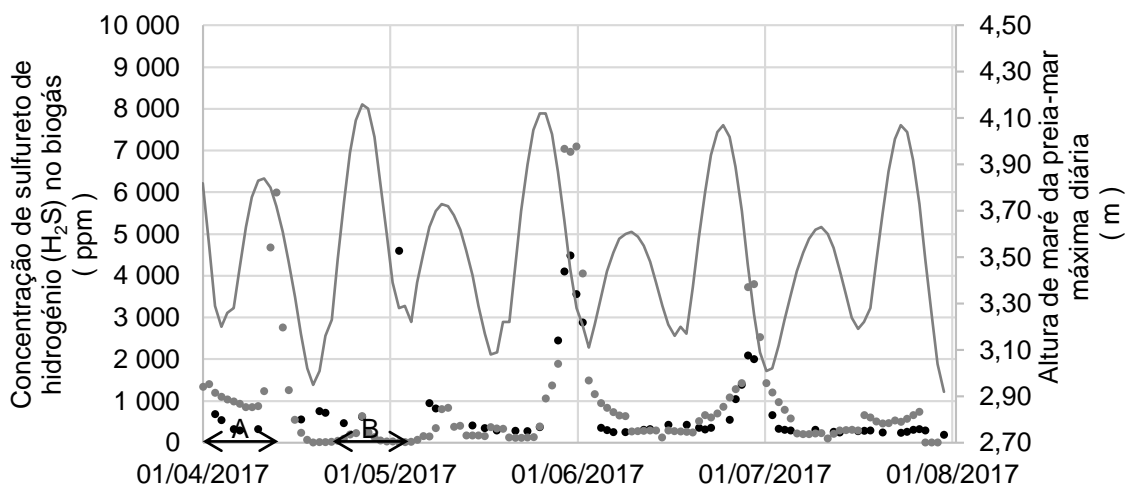
Quanto à redução dos sulfatos (SO₄²⁻) pelas BRS admite-se uma percentagem de 95%. Na bibliografia consultada são mencionadas taxas de conversão superiores, sendo os 95% dotados de alguma margem de ineficiência do processo. É necessário aprofundar um pouco mais estes valores com um estudo da comunidade biológica presente no digestor da ETAR.

Será necessário analisar melhor os rendimentos das reações químicas entre o ferro (Fe) e o enxofre (S). Como ponto de partida convencionou-se que estas reações químicas terão rendimentos de 90%. A reação química, entre estes dois elementos, considerada é a equação (2-34), que se traduz numa razão molar de 2 Fe : 3 S, ou equivalente, 1,00 kg Fe : 0,86 kg S. Desta forma é possível determinar a quantidade de enxofre (S) possível de precipitar com o ferro (Fe) disponível. Posto isto, por vezes irá existir ferro (Fe) em excesso ou enxofre (S) em excesso que irão estar disponíveis para outras reações. O modelo contempla esta possibilidade por adicionar o ferro (Fe)/enxofre (S) em excedentário ao ferro (Fe)/enxofre (S) disponível para reação. A esta acumulação também é aplicada a média geométrica dos últimos 6 dias.

Quanto ao enxofre (S) proveniente da degradação de proteínas e outros compostos da componente biológica considera-se o seu balanço pouco significativo ou quase nulo, quando

comparado com a massa de enxofre (S) proveniente da redução dos sulfatos (SO₄²⁻) pelas BRS em períodos de alturas de maré muito elevadas.

Nas figuras seguintes estão representados os resultados obtidos pela aplicação do modelo esquematizado na Figura 7-23. O modelo depende da disponibilidade de dados das séries históricas de registos de exploração. Nem sempre é possível ter todos os dados disponíveis, e nos resultados obtidos é visível respostas do modelo à falta desses dados. Na Figura 7-25 é possível observar que o modelo, no período B, não responde a um ciclo com alturas de preias-mar elevadas devido à inexistência de dados da condutividade elétrica das lamas primárias e biológicas. O mesmo sucede no período A acrescentando do facto de não ter sido doseado cloreto férrico (FeCl₃) por falta de reagente. Na Figura 7-25 observa-se um comportamento sincronizado entre o sulfureto de hidrogénio (H₂S) medido e estimado e os ciclos de marés, apesar de algum desfasamento na amplitude dos picos. Este desfasamento poderá dever-se ao facto do rendimento associado ao ferro ser superior ao utilizado. Ou seja, poder-se-á atribuir um rendimento superior ao de 75% de retenção de ferro na decantação primária.



- Concentração de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás – estimada pelo modelo
 - Concentração de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás – medida no circuito do biogás
 - Altura de maré da preia-mar máxima do respetivo dia
- A – Período de tempo em que não existe doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) por falta de reagente e sem registos de dados de condutividade elétrica
- B – Período de tempo sem registos de dados de condutividade elétrica

Figura 7-25 – Resultados obtidos pelo modelo para o teor de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás.

Como forma de avaliar o comportamento do modelo é estudada a correlação entre os dados para a concentração de sulfureto de hidrogénio (H₂S) estimados pelo modelo e os medidos. Como referido anteriormente no período A e B existe alguma falta significativa de dados de exploração de condutividade elétrica e volume de cloreto férrico (FeCl₃) doseado. Desta forma, durante este período a correlação não irá ser a mais correta. Assim estes períodos não entram no período de estudo para avaliar a correlação entre estas variáveis. Tendo em conta estes factos a correlação entre as duas

variáveis, concentração de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás – medida e concentração de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás – estimada, é referente ao período de 15 de maio de 2017 a 31 de julho de 2017, e está representada na Figura 7-26. A correlação obtida de 0,9225, é considerada uma correlação razoavelmente boa para este modelo.

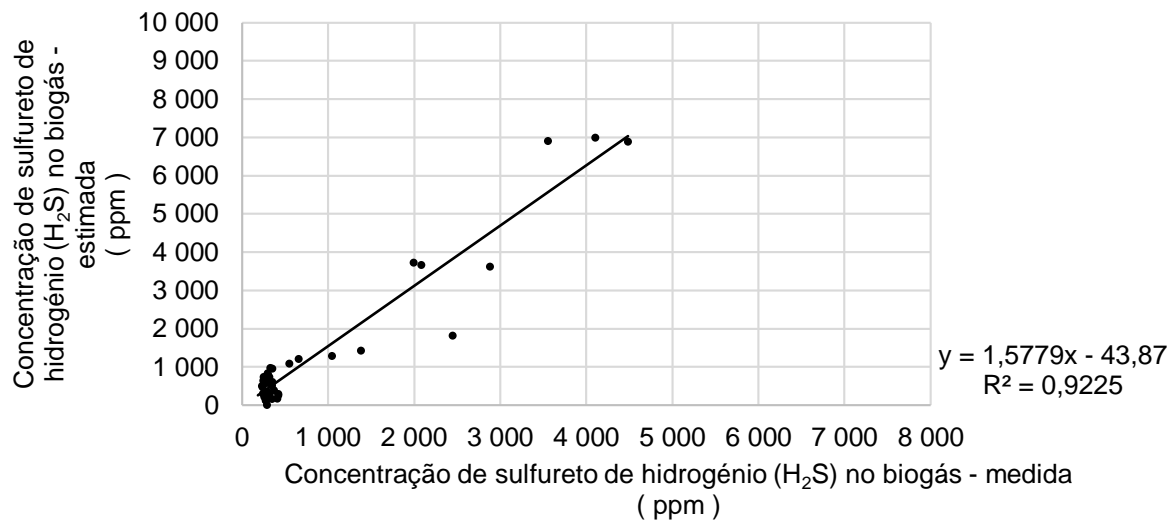


Figura 7-26 – Correlação entre a concentração de sulfureto de hidrogénio (H₂S) medido e estimado pelo modelo.

O modelo permite, igualmente, a comparação entre outros dados de exploração para além dos valores medidos de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás. Na Figura 7-27 é possível comparar os valores da concentração de sulfatos (SO₄²⁻) nas lamas mistas determinados em laboratório e estimados pelo modelo. É possível observar que o modelo consegue acompanhar o comportamento sinusoidal do ciclo de marés. Os dados de exploração não são muitos, mas é possível determinar alguma correlação visual entre os mesmos.

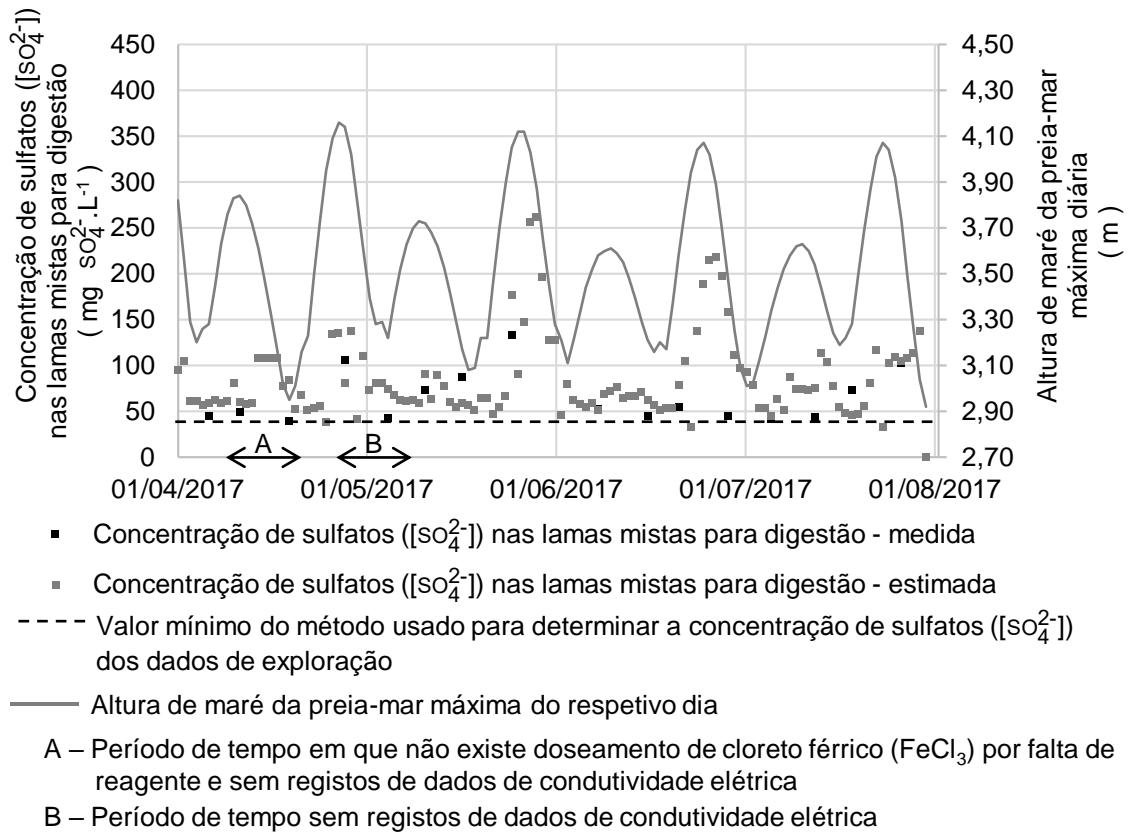


Figura 7-27 – Resultados obtidos pelo modelo para a concentração de sulfatos ([SO₄²⁻]) nas lamas mistas.

No período em estudo os dados de exploração referentes à concentração de sulfatos ([SO₄²⁻]) nas lamas digeridas não permitem retirar muita informação. A metodologia usada para realizar a análise laboratorial tem como limite mínimo 40 mg SO₄²⁻.L⁻¹, o que é acima dos valores espectáveis. Como alternativa é possível usar a mesma metodologia adicionando uma solução padrão de sulfatos (SO₄²⁻) de concentração conhecida, após realizar a análise laboratorial é necessário subtrair ao resultado final obtido a quantidade de sulfatos (SO₄²⁻) adicionada pela solução padrão.

Os resultados estimados para os sulfatos (SO₄²⁻) nas lamas digeridas estão presentes na Figura 7-28. Observa-se o acompanhamento sinusoidal semelhante ao comportamento do ciclo de marés. A falta de dados mais precisos não permite ter certezas quanto a esta estimativa, pois poderá existir a hipótese de as BRS conseguirem manter, ou mesmo, aumentar o rendimento de redução dos sulfatos (SO₄²⁻), e a concentração à saída poderá ser semelhante em todo o período, não acompanhando o comportamento sinusoidal. Desta forma é necessário aprofundar o estudo desta hipótese.

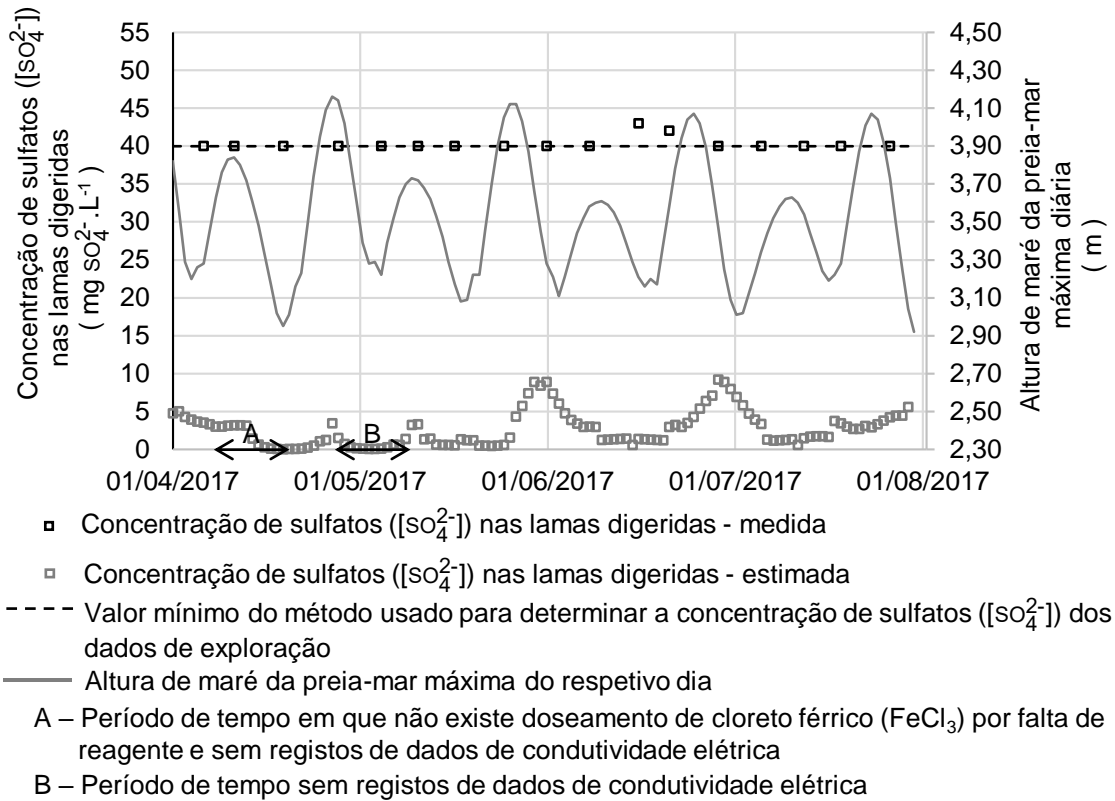
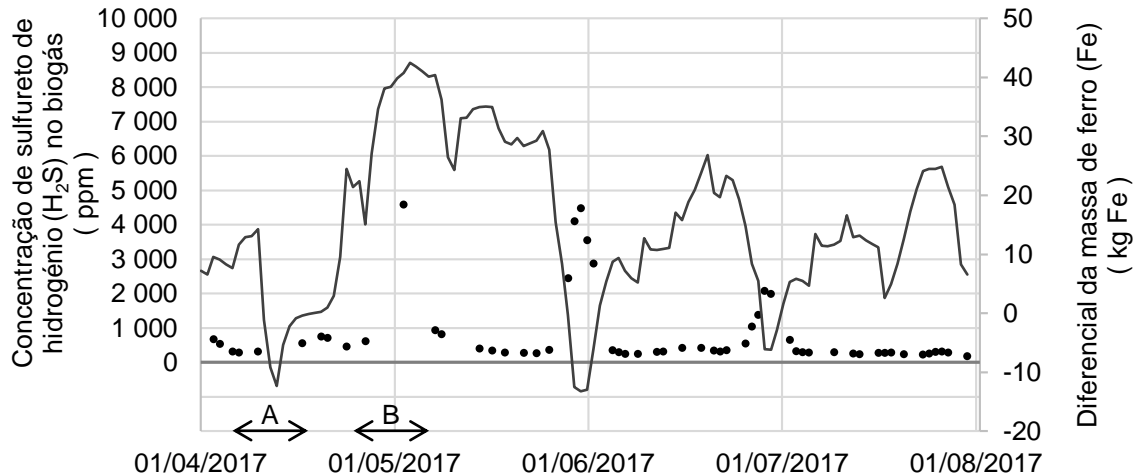


Figura 7-28 – Resultados obtidos pelo modelo para a concentração de sulfatos ($[SO_4^{2-}]$) nas lamas digeridas.

O modelo permite auxiliar no doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) na obra de entrada da ETAR, dando informações sobre a carência ou excesso do mesmo a montante na digestão anaeróbia. Na Figura 7-29 está representado o diferencial da massa de ferro (Fe) disponível para reação com o enxofre (S) na digestão anaeróbia. Este diferencial é obtido pela massa de ferro (Fe) que aflui à digestão e a massa de ferro (Fe) necessária para reagir com a massa de enxofre (S) que, igualmente, aflui à digestão anaeróbia. Através da relação estequiométrica de 2 Fe : 3 S, ou equivalente, 1,00 kg Fe : 0,86 kg S, é possível estimar o ferro (Fe) que irá reagir, ou em falta para reagir com o enxofre (S). Mais uma vez, devido à falta de dados já referidos no período A e B, procede-se à análise comportamental do modelo no período de 15 de maio de 2017 a 31 de julho de 2017. Neste período é possível observar que períodos onde a concentração de sulfureto de hidrogénio (H₂S) aumenta, coincidem com períodos em que o existe falta de ferro (Fe) para reação, ou seja, períodos onde o diferencial da massa de ferro (Fe) é negativo. Assim, verifica-se a existência de períodos em que o volume de cloreto férrico (FeCl₃) doseado na obra de entrada não é suficiente para fazer face à massa de enxofre (S) que aflui ao digester.



- Concentração de sulfureto de hidrogênio (H₂S) no biogás - medido
- Diferencial entre a massa de ferro (Fe) equivalente disponível para reação com o enxofre (S) e a massa de ferro (Fe) equivalente necessária para reagir com o enxofre (S) existente - estimado
- A – Período de tempo em que não existe doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) por falta de reagente e sem registos de dados de condutividade elétrica
- B – Período de tempo sem registos de dados de condutividade elétrica

Figura 7-29 – Resultados obtidos pelo modelo para o diferencial de massa de ferro (Fe) no digestor anaeróbio para reagir com a massa de enxofre (S).

Na Figura 7-29 no período A o modelo reconhece a falta de massa de ferro (Fe), mas de uma forma ligeira pois não tem em conta o restante ferro (Fe) que seria necessário para reagir com a massa de enxofre (S) que não foi quantificada pela falta de dados de condutividade elétrica das lamelas primárias e biológicas. Quanto ao período B devido à falta de dados da condutividade elétrica nas lamelas primárias e biológicas o modelo assume como nula a massa de enxofre (S) que afluí ao digestor. E desta forma observa-se que existe um aumento virtual da disponibilidade de massa de ferro (Fe) para reagir com o enxofre (S).

Com auxílio do diferencial da massa de ferro (Fe) determinado, e representado na Figura 7-29, é possível estimar o volume de cloreto férrico (FeCl₃) em falta nos períodos em que a concentração de sulfureto de hidrogênio (H₂S) no biogás aumenta. Desta forma é possível entender melhor o processo de doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) na obra de entrada da ETAR de modo a prever as necessidades de ferro (Fe) em futuros ciclos com elevadas alturas de preias-mar. Na Figura 7-30 é possível observar o volume de cloreto férrico (FeCl₃) em falta. Este volume após determinado, é corrigido temporalmente. Esta correção, neste caso, é feita para 6 dias anteriores, que é o equivalente a metade do T.R.H. do digestor anaeróbio da ETAR. Isto permite que a massa de ferro (Fe) se acumule e esteja disponível no digestor para reagir com o enxofre (S). Esta correção temporal permite reverter o efeito da aplicação da média geométrica nos parâmetros à entrada do digestor. Na Figura 7-30 pode-se observar no período no final de maio de 2017, que a adição de aproximadamente mais 200 L de cloreto férrico (FeCl₃) por dia, nos três dias anteriores ao pico de sulfureto de hidrogênio (H₂S) no biogás, este pico poderia ser menor.

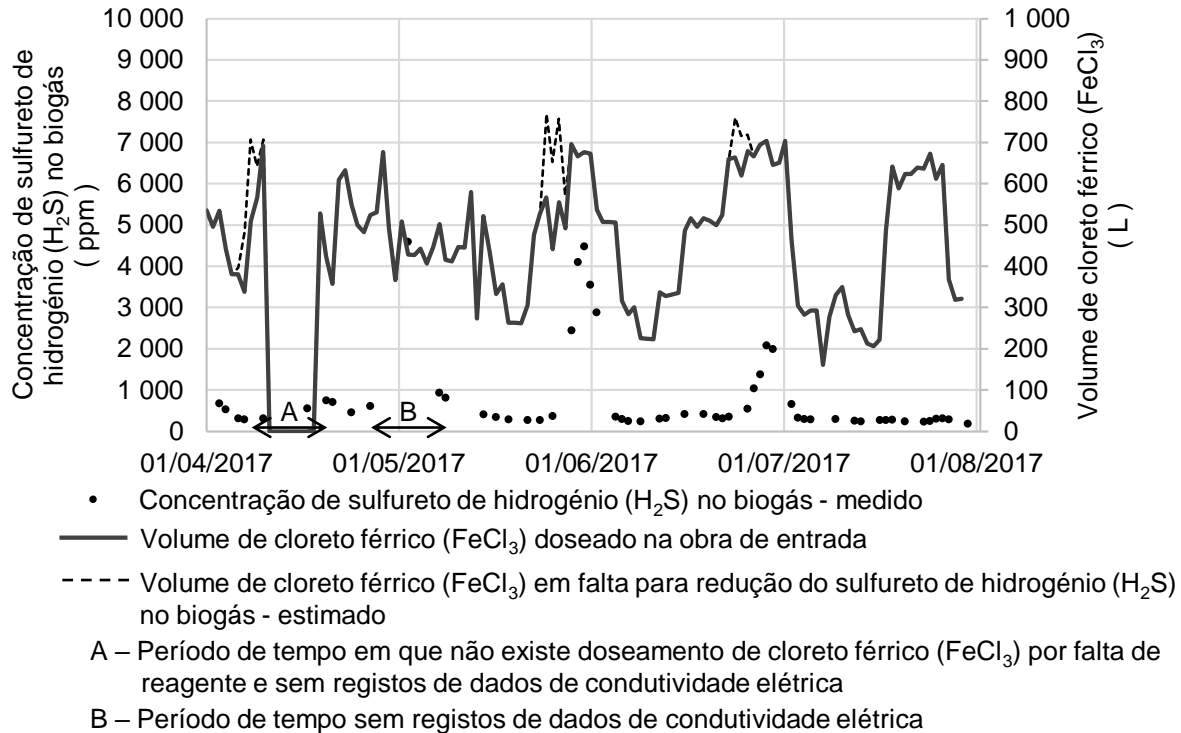


Figura 7-30 – Resultados obtidos pelo modelo para o volume de cloreto férrico (FeCl₃) em falta para atenuar elevados teores de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás.

Devido à falta de dados nos períodos A e B é possível observar que o modelo não se comporta da forma mais correta. Exemplo, no período A não existe dados da condutividade elétrica das lamas primárias e biológicas, ou seja, o modelo não consegue determinar a massa de enxofre (S) que aflui ao digestor assumindo um valor nulo. Mas na realidade existe afluência de enxofre (S) ao digestor anaeróbio nesse período. Quanto ao volume de cloreto férrico (FeCl₃) é mesmo nulo pois existe uma falta de reagente na ETAR nesse período. A previsão de volume necessário de cloreto férrico (FeCl₃) falha neste período pelo facto de não ser possível quantificar a massa de enxofre (S) que aflui ao digestor pela falta de dados das condutividades elétricas, já referidos.

O modelo irá necessitar de uma maior série histórica de dados de condutividade elétrica das lamas primárias e biológicas que permitam obter melhores resultados nas previsões. Com uma análise mais composta dos dados poderá ser possível fazer alterações ao modelo de modo a obter um maior grau de fiabilidade através de possíveis simplificações. Na Figura 7-31 estão presentes algumas futuras alterações a ser tidas em conta. Estas alterações permitem a previsão dos comportamentos processuais da ETAR com base nos dados de alturas de maré das preias-mar publicadas pelo Instituto Hidrográfico (I.H.) português. O modelo testado não permite, ainda, prever o comportamento da concentração de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás para um período sem dados de exploração, mas com esta alteração é possível a eliminação de várias etapas de computação de dados históricos de modo a simplificar o modelo. Assim, através da estimativa da massa de sulfatos afluentes à ETAR é possível estimar a respetiva percentagem de sulfatos (SO₄²⁻) que permanecem no sistema até ao tanque de lamas mistas para digestão. Desta forma é possível estimar a massa de sulfatos (SO₄²⁻)

afluente à digestão e prosseguir as restantes etapas consideradas pelo modelo. De forma a minorar o erro é aconselhável realizar ensaios laboratoriais com amostra de água salgada do estuário do Rio Tejo e lamas mistas com condutividades elétricas mínimas aceitáveis, ou seja, que a amostragem não seja num período cuja condutividade elétrica das lamas mistas seja elevada ou usar lamas mistas de uma ETAR sem afluência de água salgada. Estas análises laboratoriais permitirão obter uma expressão matemática que relacione a condutividade elétrica de lamas mistas e a concentração de sulfatos ([SO₄²⁻]) em solução nas mesmas. Para ajudar na afinação e validação do modelo serão necessários dados de condutividade elétrica das lamas mistas. Desta forma o modelo apenas necessitará dos dados das alturas de preias-mar, cujas alturas estarão associadas a uma massa média de sulfatos afluente à ETAR. Estimada esta massa e sujeita a uma percentagem de retenção de sulfatos (SO₄²⁻) nas lamas mistas, consegue estimar-se a massa de enxofre (S) que irá afluir ao digestor anaeróbio. Estimados estes valores, o modelo poderá avaliar o volume de cloreto férrico (FeCl₃) necessário para cada dia. Assim, permite uma fácil gestão do armazenamento do reagente e de estimativas de custos do mesmo.

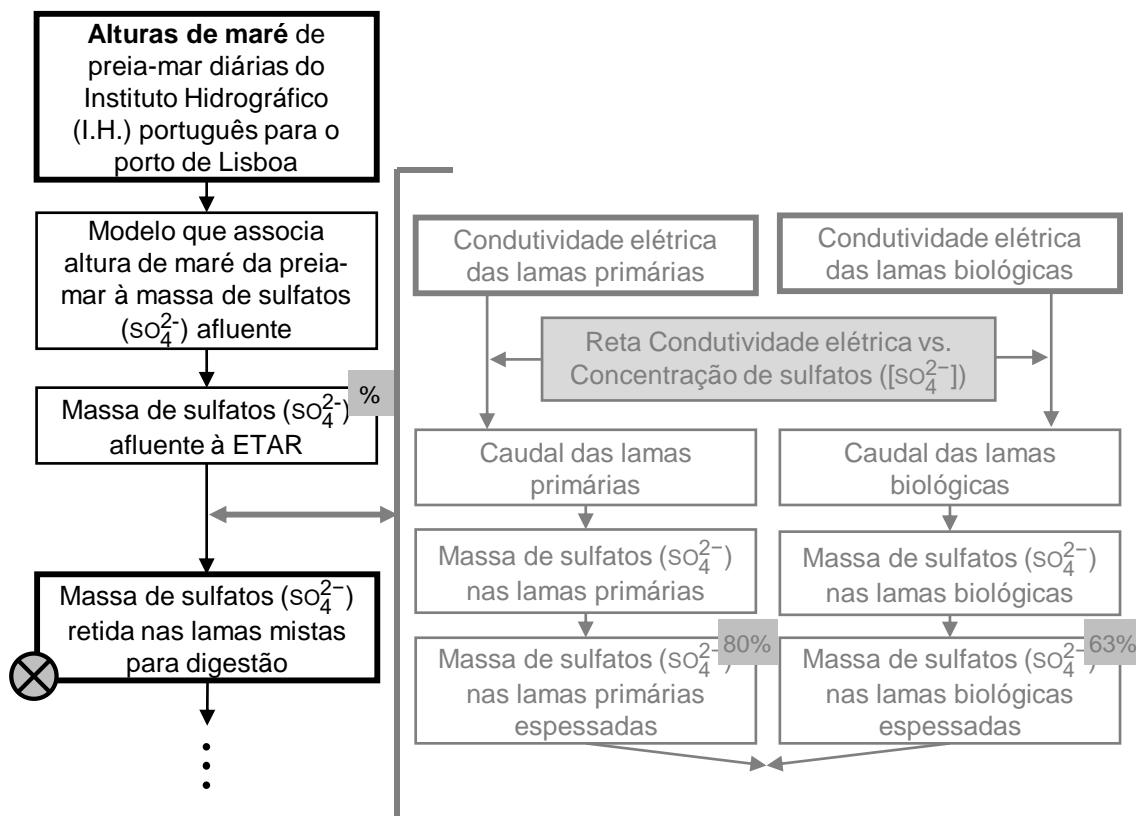


Figura 7-31 – Futuras alterações ao modelo de previsão.

De notar que caso existam alterações na rede de drenagem que permitam reduzir o volume de água salgada afluente à ETAR o modelo terá de ser reavaliado. O mesmo para ser nada for melhorado na rede de drenagem e o aumento do nível médio das águas do mar for significativo ao ponto de aumentar consideravelmente o volume de água salgada afluente à ETAR

7.6. RESULTADOS DO MODELO DE ESTIMATIVA DE ENXOFRE TOTAL (S) EM SOLUÇÃO NO DIGESTOR ANAERÓBIO COM BASE NO TEOR DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO (H₂S) NO BIOGÁS

A partir da metodologia esquematizada na Figura 6-8 são obtidos os gráficos representados na Figura 7-32. Através destes gráficos é possível estimar a concentração de enxofre total (S) nas formas H₂S, HS⁻ e S²⁻ em solução passível de reagir com o ferro (Fe) a dosear. As retas representadas poderão ser usadas em processos de automação com monitorização do sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás, da temperatura e pH do digestor por forma a ajustar a correcta dose de cloreto férrico (FeCl₃) a dosear. Esta metodologia permite auxiliar a estratégia, anteriormente usada na ETAR do Barreiro/Moita, de dosear cloreto férrico (FeCl₃) no tanque de lamas mistas para digestão. Na ETAR esta estratégia é abandonada e o cloreto férrico (FeCl₃) passa a ser doseado na obra de entrada. Um dos motivos foi os danos em equipamentos e circuitos causados pelo doseamento do cloreto férrico (FeCl₃) no tanque de lamas mistas. Este tipo de danos levou a que noutra ETAR da SIMARSUL, S.A., com igual estratégia de doseamento, o circuito de tubagens cedesse e o poço seco onde se encontrava o grupo elevatório se inundasse com as lamas, gerando custos adicionais. A solução de cloreto férrico (FeCl₃) é extremamente corrosiva para materiais metálicos. Como forma de resolução deste problema causado pelo reagente poder-se-á substituir os materiais destes equipamentos e circuitos para materiais mais adequados, o que, quando possível, irá acarretar custos muito elevados. Outra estratégia que surge com o decorrer deste trabalho é a de promover a precipitação do ferro do cloreto férrico (FeCl₃) em hidróxido férrico (Fe(OH)₃). Desta forma é possível neutralizar a ação corrosiva do reagente inicial. Para promover a precipitação é necessário o uso de uma base que forneça o grupo hidróxido (OH⁻), como por exemplo, uma solução de cal apagada/leite de cal (Ca(OH)₂) ou de hidróxido de sódio (NaOH). Esta conjugação de reagentes já é usada em ETAR na remoção de fósforo (P) por via química para compensar o consumo de alcalinidade e diminuição de pH provocado pelo doseamento de cloreto férrico (FeCl₃). Desta forma ao adicionar um novo reagente, a base, também se está a aumentar os custos com reagentes. Outra vantagem é um maior controlo do tipo de precipitado formado, se a junção do cloreto férrico (FeCl₃) e da base for realizada numa cuba de mistura, as reações paralelas como a precipitação de fosfato férrico (FePO₄) ou sulfureto ferroso (FeS) não ocorrem do ato de doseamento. Assim quando doseado no tanque de lamas mistas o ferro (Fe) encontra-se na forma precipitada de hidróxido férrico (Fe(OH)₃) e evita a corrosão de equipamento e tubagens. Desta forma é possível controlar a quantidade de reagentes e do pH da solução de saída para o tanque de lamas mistas. Ao chegar a ambiente anaeróbio, ou redutor, como mostra no diagrama de Pourbaix na Figura 2-7, o hidróxido férrico (Fe(OH)₃) é reduzido, libertando o ferro (Fe) que irá reagir com o enxofre (S) e formar o precipitado de sulfureto de enxofre (FeS). Assim é possível reduzir os danos causados pela adição direta de cloreto férrico (FeCl₃) e controlar a concentração de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás do digestor. O esquema desta estratégia encontra-se na Figura 7-33. Para além desta metodologia, também, será possível adquirir o hidróxido férrico (Fe(OH)₃) como reagente, para escolher qual a melhor opção será necessário realizar uma análise económica aos custos de reagentes.

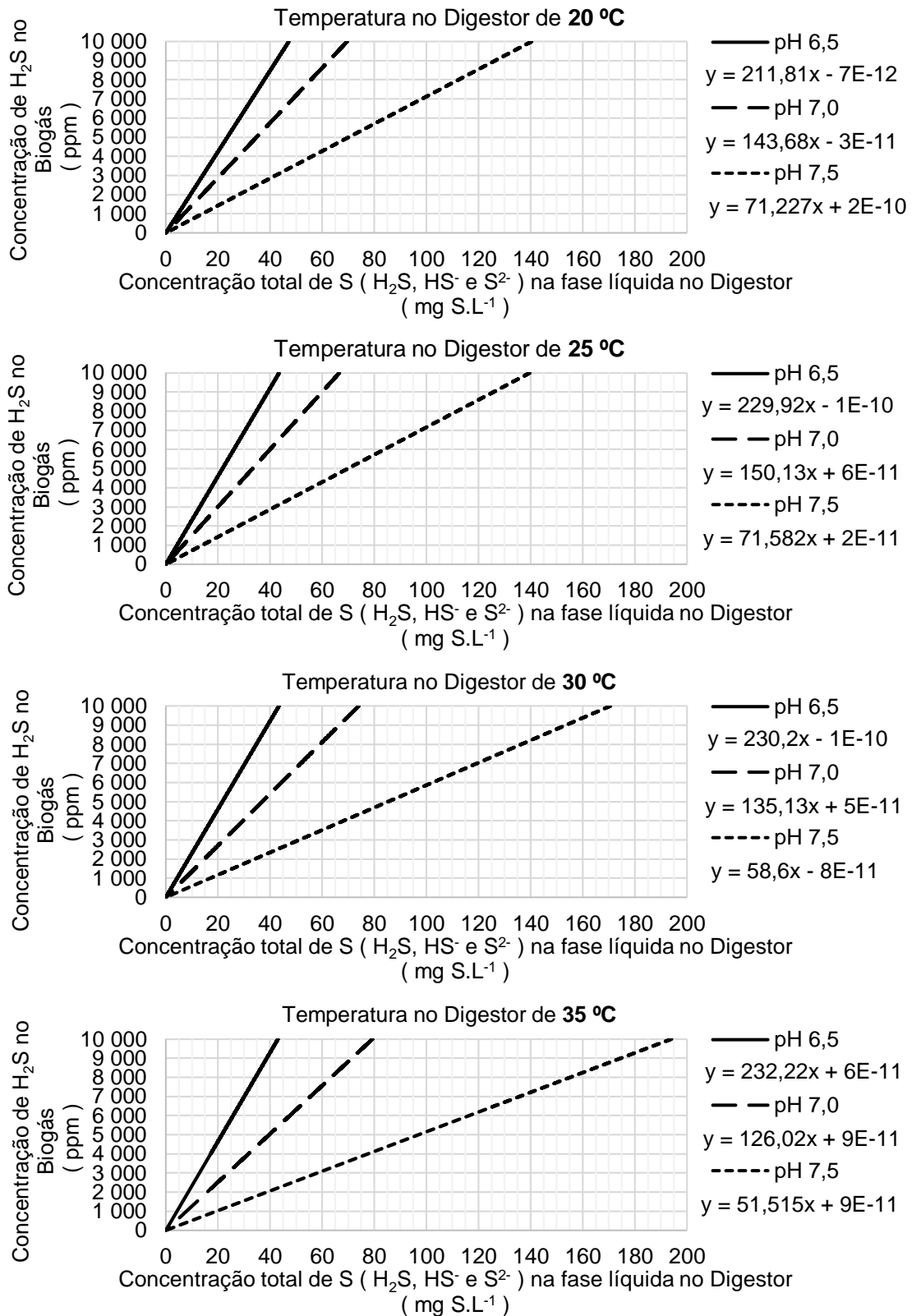


Figura 7-32 – Estimativa da concentração de enxofre total (S) em mg S.L⁻¹, nas formas H₂S, HS⁻ e S²⁻, correspondente ao teor de sulfureto de hidrogênio (H₂S) no biogás (ppm).

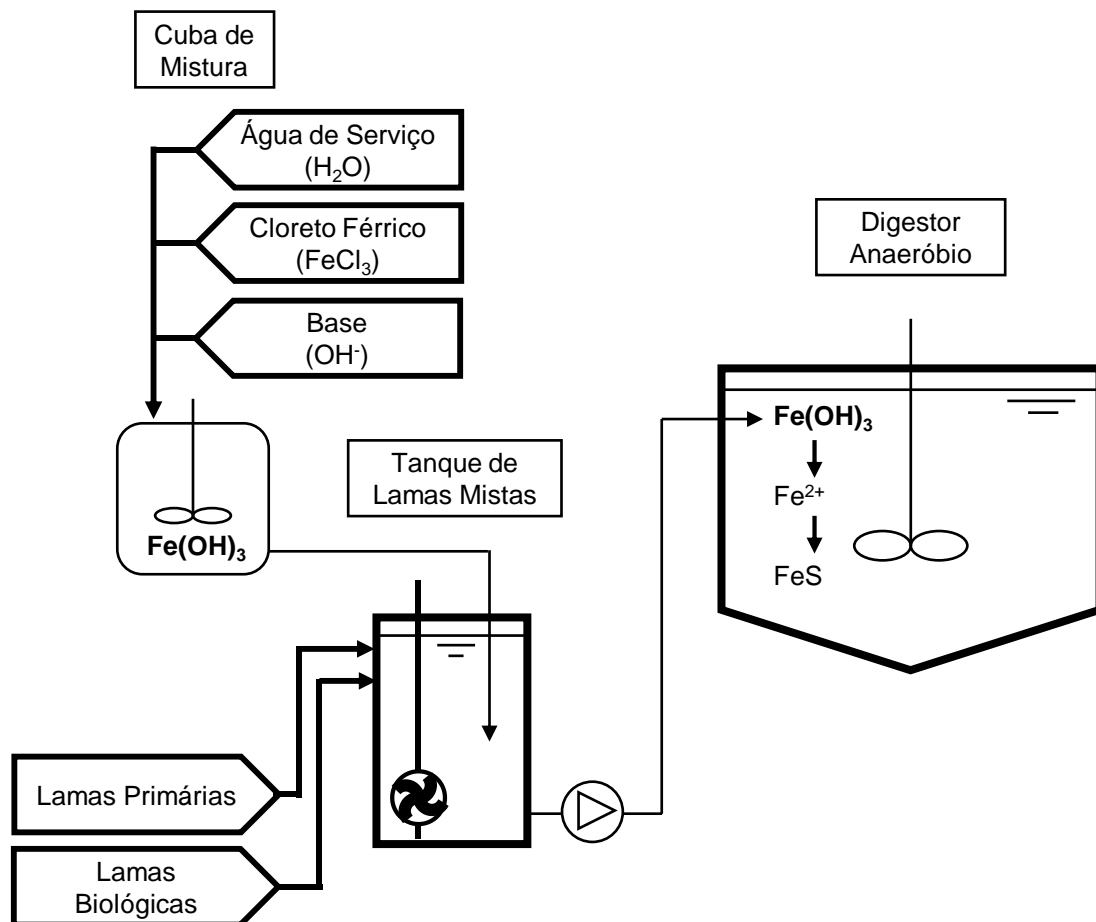


Figura 7-33 – Alternativa ao doseamento de cloreto férrico (FeCl_3) diretamente no tanque de lamas mistas através da formação de hidróxido de férrico (Fe(OH)_3).

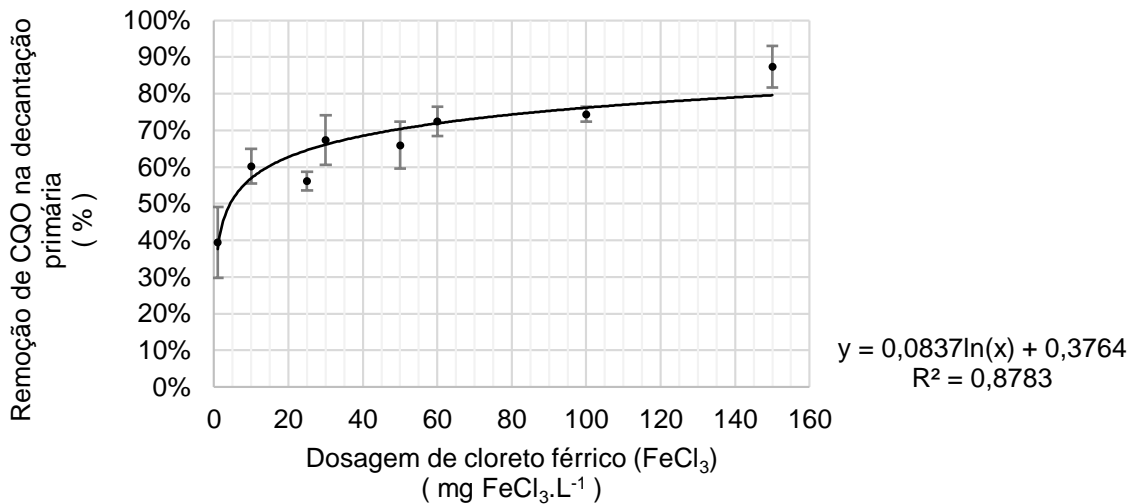
7.7. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA AFLUENTE AO TRATAMENTO BIOLÓGICO CONSEQUENTE DO DOSEAMENTO DE CLORETO FÉRRICO (FeCl_3) NA OBRA DE ENTRADA DA ETAR PARA DIFERENTES PERCENTAGENS (%) DE VOLUME DE ÁGUA SALGADA

A realização dos ensaios laboratoriais permite estabelecer relações matemáticas que relacionam os parâmetros com as diferentes dosagens de cloreto férrico (FeCl_3). No total foram realizados cerca de 4 ensaios cujos resultados de base obtidos estão presentes no ANEXO 3. Os vários ensaios não permitem quantificar o impacto da água salgada na dosagem do reagente, desta forma, pela análise dos dados obtidos, assume-se ser pouco significativo ou quase nulo.

A análise destes resultados permitirá avaliar as dosagens correntes de cloreto férrico (FeCl_3) e, também, a possibilidade de praticar outras doses mais elevadas que permitam obter benefícios na

exploração da ETAR através da redução de matéria orgânica afluyente ao tratamento biológico, e consequente redução do número de linhas de tratamento biológico em funcionamento.

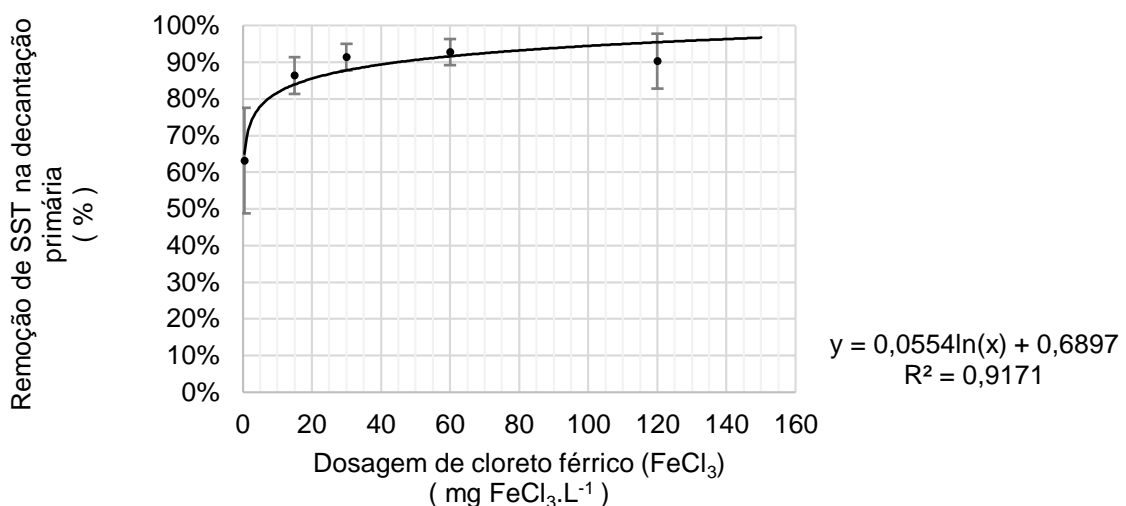
Um dos parâmetros avaliados é a remoção de matéria orgânica através da determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO) (mg O₂.L⁻¹), cujos resultados obtidos se encontram na Figura 7-34. Estes resultados vão ao encontro dos referidos na bibliografia presentes na Figura 2-8.



(Resultados obtidos no ANEXO 3. Nas barras de erro considera-se um intervalo de confiança de 95%)

Figura 7-34 – Relação entre a remoção de CQO percentual (%) com a dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) na decantação primária obtida pelos ensaios de *Jar-Test* realizados.

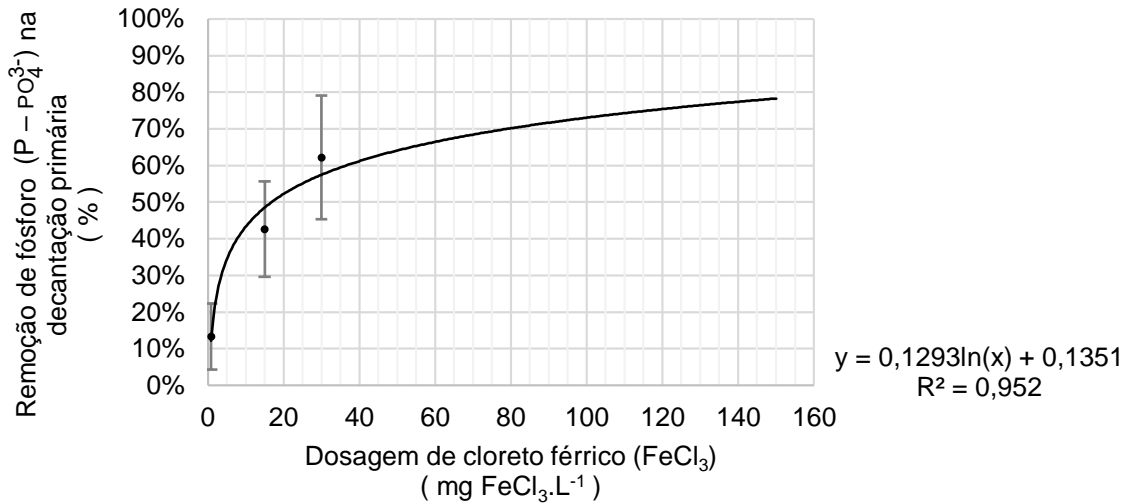
No que diz respeito à remoção de Sólidos Suspensos Totais (SST) no tratamento primário resultante da adição de cloreto férrico (FeCl₃), os resultados obtidos estão representados na Figura 7-35, sendo possível observar o aumento de lamas produzido consoante a variação da dose de reagente usada.



(Resultados obtidos no ANEXO 3. Nas barras de erro considera-se um intervalo de confiança de 95%)

Figura 7-35 – Relação entre a remoção de SST percentual (%) e a dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) na decantação primária obtida pelos ensaios de *Jar-Test* realizados.

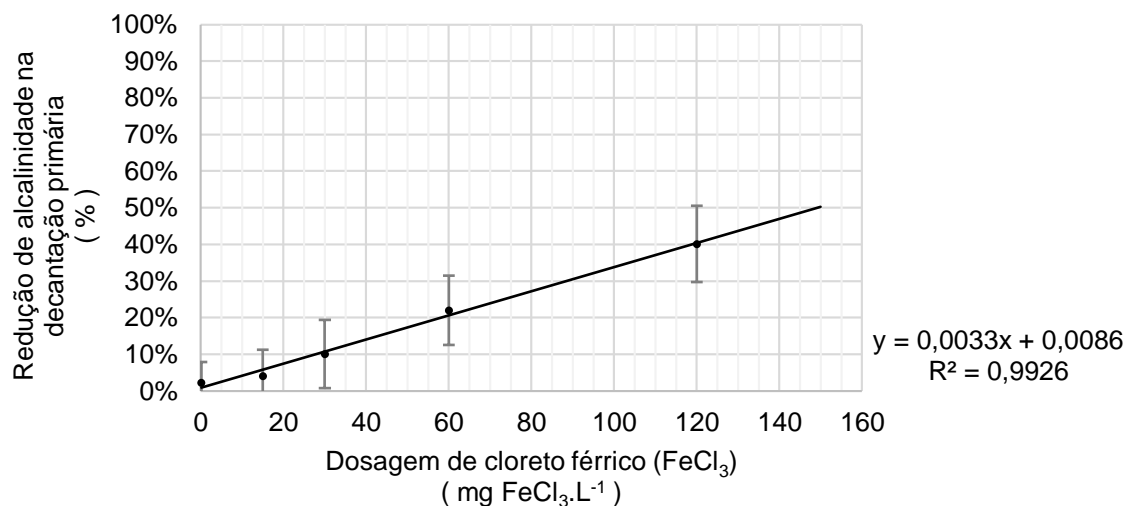
Quanto à redução de fósforo (P) os resultados apresentam-se na Figura 7-36. A avaliação deste parâmetro é importante para avaliar se existe a garantia de cumprimento da razão 100 mg O₂.L⁻¹ (CBO₅) : 5 mg N.L⁻¹ (N) : 1 mg P.L⁻¹ (P) para bom funcionamento do tratamento biológico.



(Resultados obtidos no ANEXO 3. Nas barras de erro considera-se um intervalo de confiança de 95%)

Figura 7-36 – Relação entre a remoção de fósforo (P) percentual (%) e a dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) na decantação primária obtida pelos ensaios de *Jar-Test* realizados.

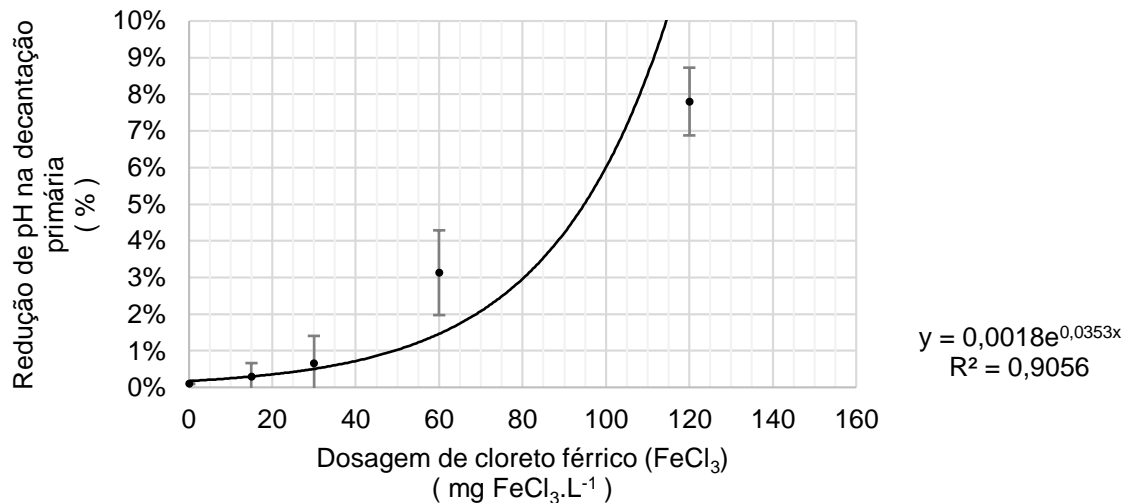
O parâmetro da alcalinidade permite avaliar o poder tampão da água residual e evitar que elevadas dosagens de reagente provoquem diminuição do pH e cause impactes no tratamento biológico. Os resultados obtidos estão presentes na Figura 7-37. Na sua generalidade a água residual doméstica apresenta alcalinidade suficiente, mas para dosagens muito elevadas poderá ser necessária a adição de alcalinidade extra. A adição de alcalinidade extra poderá ser realizada pela adição de cal apagada, ou leite de cal, (Ca(OH)₂).



(Resultados obtidos no ANEXO 3. Nas barras de erro considera-se um intervalo de confiança de 95%)

Figura 7-37 – Relação entre a redução de alcalinidade percentual (%) e a dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) na decantação primária obtida pelos ensaios de *Jar-Test* realizados.

Como auxílio à própria determinação do comportamento da alcalinidade é também avaliado o impacto da dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) no pH da água residual para diferentes dosagens. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 7-38. Verifica-se que para dosagens menores, é possível observar alguma resistência a variações do pH devido ao efeito tampão promovido pela alcalinidade.



(Resultados obtidos no ANEXO 3. Nas barras de erro considera-se um intervalo de confiança de 95%)

Figura 7-38 - Curva de redução de pH percentual (%) na decantação primária obtida pelos ensaios de *Jar-Test* realizados.

Todos os resultados de base obtidos para obtenção das expressões matemáticas anteriores estão registados no ANEXO 3. Ressaltar uma nota relativa aos dados dos sulfatos (SO₄²⁻) obtidos nos ensaios laboratoriais. As determinações de sulfatos (SO₄²⁻) têm o objetivo de permitir estudar algum impacto nos mesmos pelo doseamento do cloreto férrico (FeCl₃). Nestes resultados as determinações dos sulfatos (SO₄²⁻) são obtidas pelo método gravimétrico através da precipitação de sulfato de bário (BaSO₄). O bário é introduzido por uma solução reagente de cloreto de bário (BaCl₂). Devido à introdução de cloretos (Cl⁻) pelo doseamento de cloreto férrico (FeCl₃), os resultados obtidos poderão conter possíveis coprecipitações que causam interferências através do efeito do ião comum. Para resultados com maior robustez e com maior minimização de interferências, o método mais adequado será por cromatografia iónica. Quanto às determinações de sulfatos (SO₄²⁻) dos ensaios sem adição de cloreto férrico (FeCl₃), os resultados são considerados robustos.

Aplicação dos resultados obtidos ao estudo económico da realação entre a dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) e a redução de custos no sistema de arejamento do tratamento biológico da ETAR

Os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais anteriormente apresentados permitem auxiliar no estudo de viabilidade da estratégia de retirar de funcionamento uma das duas linhas de tratamento biológico em funcionamento na ETAR do Barreiro/Moita, através da redução da massa de matéria

orgânica afluente ao tratamento biológico. Sendo essa massa de matéria orgânica reduzida pelo uso do cloreto férrico (FeCl₃) doseado a montante do tratamento primário. Esta estratégia permitirá a redução de custos energéticos associados à paragem de uma das duas linhas no tratamento biológico, mas também irá aumentar o custo de reagente e de lamas a transportar e depositar em destino final provocado pela adição de reagente. Para além do impacte no tratamento biológico espera-se uma maior redução do sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás devido ao aumento da massa de ferro (Fe) retida nas lamas primárias.

Atualmente na ETAR do Barreiro/Moita encontram-se em funcionamento duas das quatro linhas de tratamento biológico disponíveis. Para essas duas linhas assume-se que a massa de matéria orgânica é igualmente distribuída por ambos os tanques de arejamento. Posto isto, e recorrendo à expressão (2-2), é possível afirmar que, mantendo os parâmetros médios de F/M e MVS constantes, é possível reduzir o volume necessário para metade se a massa de matéria orgânica afluente for, igualmente, reduzida para metade.

Numa análise inicial expedita recorre-se aos dados obtidos na Figura 7-34, e pode-se observar que sem adição de cloreto férrico (FeCl₃) a percentagem de remoção de matéria orgânica (avaliada pela CQO ou CBO₅), é de 38%. Quanto aos dados de processo da percentagem de remoção média de matéria orgânica (avaliada pela CQO ou CBO₅), presentes na Tabela 7-3, são 34% e 33%, respetivamente. Importante referir que estes resultados de processo no período em estudo já são afectados pela dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) na obra de entrada da ETAR. Desta forma pode-se considerar um intervalo válido de [30 – 40] % para a remoção de matéria orgânica (avaliada pela CQO ou CBO₅), no tratamento primário da ETAR sem adição de reagente. A comparação com períodos semelhantes sem dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) não é possível devido à inexistência desses dados. Posto estes resultados e cruzando com os resultados também apresentados na Figura 7-34, a remoção de 30 % de matéria orgânica (avaliada pela CQO ou CBO₅) no tratamento primário implica a continuação de 70 % que irá afluir ao tratamento biológico. Sendo o tratamento biológico atualmente constituído por duas linhas e o objetivo é retirar uma delas de funcionamento, dos 70 % de matéria orgânica (avaliada pela CQO ou CBO₅) afluentes a tratamento biológico é necessário usar uma dose de cloreto férrico (FeCl₃) tal que permita remover metade deste valor, ou seja, 35 %, logo no tratamento primário. Ou seja, na expressão matemática obtida a dose para cumprir estes requisitos terá de conseguir uma percentagem de remoção que resulta da soma de 30 % de remoção sem reagente mais 35 % de remoção com auxílio do reagente, obtendo-se uma percentagem de 65 % de remoção total de matéria orgânica (avaliada pela CQO ou CBO₅) no tratamento primário. Seguindo igual raciocínio para os 40 % de remoção de matéria orgânica (avaliada pela CQO ou CBO₅) sem reagente, obtém-se uma percentagem final de 70 % de remoção total de matéria orgânica (avaliada pela CQO ou CBO₅) no tratamento primário (40 % de remoção sem reagente mais 30 % de remoção com auxílio de reagente).

Obtidas as percentagens de 65 % e 70 % de remoção total de matéria orgânica (avaliada pela CQO ou CBO₅) no tratamento primário para reduzir a massa de matéria orgânica afluente ao tratamento biológico a metade, recorre-se à expressão obtida na Figura 7-34. Desta forma, estima-se que as doses correspondentes sejam 26 e 48 mg FeCl₃.L⁻¹, respetivamente. Assim sendo, é necessária uma análise

cuidadosa pois devido ao comportamento da curva obtida o diferencial de 5 % de remoção implica uma quase duplicação da dose de cloreto férrico (FeCl₃). Após a estimativa da gama de valores para as dosagens de cloreto férrico (FeCl₃), na Tabela 7-3 é avaliado o impacto das dosagens no tratamento biológico pela redução de matéria orgânica (CBO₅) e fósforo (P) afluente médio e cumprimento da razão 100 mg O₂.L⁻¹ (CBO₅) : 5 mg N.L⁻¹ (N) : 1 mg P.L⁻¹ (P).

Tabela 7-3 – Avaliação mensal dos parâmetros de controlo e estudo do cumprimento da razão 100 CBO₅ : 5 N : 1 P no afluente a tratamento biológico após as diferentes dosagens de cloreto férrico (FeCl₃).

2017	Concentração de FeCl ₃ média geométrica	Concentração de CBO ₅ afluente média geométrica	Concentração de CQO afluente média geométrica	Concentração de SST afluente média geométrica	Concentração de P afluente média geométrica	Remoção média geométrica de CBO ₅ no tratamento primário	Remoção média geométrica de CQO no tratamento primário	Remoção média geométrica de SST no tratamento primário	Remoção média geométrica de P no tratamento primário
	Mês	mg FeCl ₃ .L ⁻¹	mg O ₂ .L ⁻¹	mg O ₂ .L ⁻¹	mg SST.L ⁻¹	mg P.L ⁻¹	%	%	%
1	9	398	660	194	8	67%	60%	51%	
2	12	363	725	142	7	22%			
3	12	330	635	147	7	30%	32%	50%	
4	11	387	725	265	9	39%	29%	65%	
5	13	417	792	299	9	42%	41%	64%	
6	15	390	690	176	8	11%	13%	52%	
7	14	530	930	340	12	63%	44%	67%	
8									
9									
10									
11									
12									
Minímo	9	330	635	142	7	11%	13%	50%	
Média geo.	12	398	731	212	8	34%	33%	58%	
Máximo	15	530	930	340	12	67%	60%	67%	
Avaliação de diferentes dosagens de cloreto férrico (FeCl₃) pela razão 100 CBO₅ : 5 N : 1 P									
*Dosagem	20					63%	63%	86%	52%
Resultado à saída do tratamento primário						148	273	31	4
*Dosagem	30					66%	66%	88%	57%
Resultado à saída do tratamento primário						135	248	26	4
*Dosagem	40					69%	69%	89%	61%
Resultado à saída do tratamento primário						125	230	22	3
*Dosagem	50					70%	70%	91%	64%
Resultado à saída do tratamento primário						118	217	20	3
*Dosagem	60					72%	72%	92%	66%
Resultado à saída do tratamento primário						112	205	18	3
*Dosagem	70					73%	73%	93%	68%
Resultado à saída do tratamento primário						107	196	16	3
*Dosagem	80					74%	74%	93%	70%
Resultado à saída do tratamento primário						102	188	14	2
*Dosagem	90					75%	75%	94%	72%
Resultado à saída do tratamento primário						98	181	13	2
*Dosagem	100					76%	76%	94%	73%
Resultado à saída do tratamento primário						95	174	12	2

*Para cada dosagem são usadas as concentrações médias geométricas afluentes dos parâmetros considerados. Os respetivos valores de remoção são determinados com base nas curvas obtidas da Figura 7-34 à Figura 7-36.

Na Tabela 7-3, são considerados os valores médios geométricos dos diversos parâmetros de controlo e, com base nas expressões obtidas para cada parâmetro, é estimada a percentagem de remoção. Desta forma é estimada a concentração destes parâmetros à saída do tratamento primário para as diferentes dosagens de cloreto férrico (FeCl_3). Para estas dosagens é possível verificar a garantia da razão $100 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ (CBO_5) : $5 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$ (N) : $1 \text{ mg P}\cdot\text{L}^{-1}$ (P), onde os principais elementos a avaliar serão a matéria orgânica determinada pela CBO_5 e o fósforo (P) pelas reacções que têm com o cloreto férrico (FeCl_3). De referir que para dosagens iguais ou superiores a $90 \text{ mg FeCl}_3\cdot\text{L}^{-1}$ já começa a existir alguma carência de matéria orgânica para o bom funcionamento do tratamento biológico, diminuindo a capacidade de remoção biológica de fósforo (P) pelo sistema.

Na dosagem de cloreto férrico (FeCl_3) é necessário avaliar a disponibilidade de alcalinidade, conjugando as dosagens consideradas com a expressão obtida na Figura 7-37, considera-se que as necessidades de alcalinidade são garantidas no seu global.

Em processo, como está presente na Tabela 7-3, a dosagem média geométrica de cloreto férrico (FeCl_3) atual é de $12 \text{ mg FeCl}_3\cdot\text{L}^{-1}$ e corresponde a uma redução de matéria orgânica média geométrica de 34 %. Segundo a expressão matemática obtida, e presente na Figura 7-34, para esta concentração deveria corresponder uma redução de matéria orgânica de 58 %. Desta forma será necessário antever a necessidade de doseamento de reagente em excesso e respetivos custos resultantes. Posto isto o balanço económico poderá sair penalizado pelo aumento de custos em reagente e custos de lamas a transportar e depositar em destino final.

No que diz respeito ao equipamento associado ao doseamento de reagente, a bomba doseadora do reagente permite debitar até 93 000 L de cloreto férrico (FeCl_3) num período mensal de 31 dias, ou seja, 3 000 L por dia. Garantido as necessidades de volume médio necessário a adicionar nas hipóteses consideradas no balanço económico.

Após a análise qualitativa do desempenho do tratamento primário para diferentes dosagens de reagente, é necessário associar às diferentes dosagens a componente económica. Ou seja, pretende-se avaliar para que dosagem de cloreto férrico (FeCl_3) os custos com reagente e transporte e deposição do excesso de lamas geradas supera o benefício gerado pela redução de matéria orgânica afluente ao tratamento biológico.

Numa primeira apreciação realiza-se uma avaliação da representatividade energética, e custos associados, que a linha de tratamento biológico tem face ao global energético da ETAR do Barreiro/Moita. Quanto à linha de tratamento biológico considera-se que o seu custo energético engloba como principais custos, os custos associados ao sistema de arejamento, aos electroagitadores no tanque de arejamento e no seletor, ao grupo de bombagem da recirculação e às pontes raspadoras dos decantadores secundários. Não tendo sido possível a determinação destes custos de forma mais precisa, estima-se que, geralmente, se encontram no intervalo de [50 – 70] % dos custos totais energéticos deste tipo de ETAR. Por cálculos simplificados, para a situação atual, ou seja, para duas linhas em funcionamento, com base nas potências associadas aos equipamentos apresentados na memória descritiva da ETAR do Barreiro/Moita, estima-se que o percentual associado ao tratamento

biológico rondará os 60 %. Ou seja, uma linha, actualmente, corresponderá a 30 % dos custos energéticos finais de exploração da ETAR. Continuando a ser necessário uma análise mais aprofundada nesta matéria, o valor de 30 % tem alguma expressão na análise desta estratégia.

Numa abordagem inicial com base nos resultados obtidos elaborou-se um estudo rápido com base em valores de base médios diários do período em estudo para analisar o impacte de diferentes dosagens nos custos do sistema de arejamento do tratamento biológico. Com base na expressão presente na Figura 7-34 e com os dados da memória descritiva da ETAR do Barreiro/Moita são obtidos os resultados presentes na Figura 7-39 e Tabela 7-4. Na Figura 7-39 observa-se que para uma dosagem de aproximadamente 88 mg FeCl₃.L⁻¹ os custos com reagente e respectivas lamas produzidas passam a ser superiores à diminuição de custos gerados no sistema de arejamento da ETAR. De notar um comportamento idêntico, mas de forma inversa, entre a curva de remoção presente na Figura 7-34 e a curva de redução dos custos no sistema de arejamento presente na Figura 7-39. Ou seja, quanto maior for a dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) menor será a variação na percentagem de remoção de matéria orgânica e por consequente menor será a variação da redução de custos no sistema de arejamento. Desta forma, dosagens muito elevadas de reagente irão gerar mais custos que benefícios.

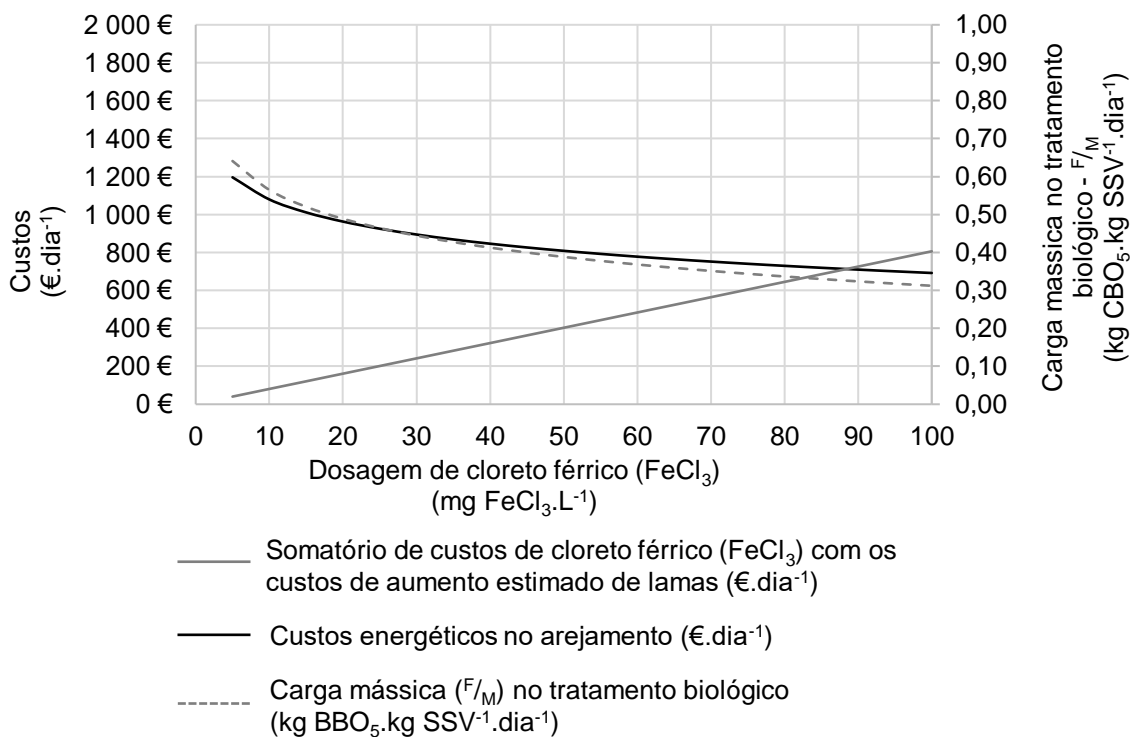


Figura 7-39 – Relação entre os custos com cloreto férrico (FeCl₃) e aumento de lamas a transportar e depositar em destino final, energia no sistema de arejamento e carga mássica (F_M) no tratamento biológico para diferentes dosagens de cloreto férrico (FeCl₃).

Tabela 7-4 – Efeitos em custos e parâmetros do tratamento biológico gerados por diferentes dosagens de cloreto férrico (FeCl₃).

Concentração de cloreto férrico (FeCl ₃)	Volume de cloreto férrico (FeCl ₃)	Custo de cloreto férrico (FeCl ₃) adicionado	Remoção de CBO ₅ no tratamento	Massa de CBO ₅ média afluente a tratamento biológico	Carga mássica no tratamento biológico (F/M) com duas linhas	AOTR - Necessidades de oxigênio no tratamento biológico	SOTR - Necessidades de oxigênio no tratamento biológico	Potência necessária	Horas de funcionamento médias estimadas	Energia necessária	Custos energéticos no arejamento	Estimativa de lamas em excesso pelo	Custo estimado do aumento de lamas do FeCl ₃
mg FeCl ₃ .L ⁻¹	L.dia ⁻¹	€.dia ⁻¹	%	kg O ₂ .dia ⁻¹	kg CBO ₅ .kg SSV ⁻¹ .dia ⁻¹	kg O ₂ .dia ⁻¹	kg O ₂ .dia ⁻¹	kW.dia ⁻¹	h.dia ⁻¹	kWh.dia ⁻¹	€.dia ⁻¹	kg.dia ⁻¹	€.dia ⁻¹
5	171	37,56 €	51%	3 772	0,64	3 632	9 365	717	15,2	10 874	1 196,17 €	69	2,74 €
10	341	75,13 €	57%	3 325	0,56	3 408	8 788	673	14,6	9 814	1 079,50 €	137	5,48 €
15	512	112,69 €	60%	3 063	0,52	3 277	8 450	647	14,2	9 193	1 011,25 €	206	8,23 €
20	683	150,26 €	63%	2 877	0,49	3 184	8 210	629	13,9	8 753	962,82 €	274	10,97 €
25	853	187,82 €	65%	2 733	0,46	3 112	8 025	614	13,7	8 411	925,26 €	343	13,71 €
30	1 024	225,39 €	66%	2 615	0,44	3 053	7 873	603	13,5	8 133	894,58 €	411	16,45 €
35	1 195	262,95 €	67%	2 516	0,43	3 004	7 744	593	13,3	7 897	868,63 €	480	19,20 €
40	1 365	300,51 €	69%	2 429	0,41	2 961	7 633	585	13,2	7 692	846,15 €	548	21,94 €
45	1 536	338,08 €	70%	2 353	0,40	2 922	7 535	577	13,0	7 512	826,33 €	617	24,68 €
50	1 707	375,64 €	70%	2 285	0,39	2 888	7 447	570	12,9	7 351	808,59 €	686	27,42 €
55	1 877	413,21 €	71%	2 224	0,38	2 858	7 368	564	12,8	7 205	792,55 €	754	30,17 €
60	2 048	450,77 €	72%	2 168	0,37	2 830	7 296	559	12,7	7 072	777,90 €	823	32,91 €
65	2 219	488,34 €	73%	2 116	0,36	2 804	7 229	554	12,6	6 949	764,43 €	891	35,65 €
70	2 389	525,90 €	73%	2 068	0,35	2 780	7 167	549	12,5	6 836	751,96 €	960	38,39 €
75	2 560	563,46 €	74%	2 023	0,34	2 758	7 110	544	12,4	6 730	740,34 €	1 028	41,13 €
80	2 731	601,03 €	74%	1 982	0,34	2 737	7 056	540	12,3	6 632	729,48 €	1 097	43,88 €
85	2 901	638,59 €	75%	1 943	0,33	2 717	7 006	536	12,2	6 539	719,27 €	1 165	46,62 €
90	3 072	676,16 €	75%	1 906	0,32	2 699	6 958	533	12,1	6 451	709,65 €	1 234	49,36 €
95	3 243	713,72 €	76%	1 871	0,32	2 681	6 913	529	12,0	6 369	700,55 €	1 303	52,10 €
100	3 413	751,29 €	76%	1 838	0,31	2 665	6 870	526	12,0	6 290	691,92 €	1 371	54,85 €

*Caudal médio geométrico (2017) = 19 388 m³.dia⁻¹; Matéria orgânica média geométrica afluente à ETAR (CBO₅ a 20°C) (2017) = 398 mg O₂.L⁻¹; Custo de cloreto férrico = 155 €.ton⁻¹; AOTR (kg O₂.dia⁻¹) = a × CBO₅ (kg O₂.dia⁻¹) + b × MVS (kg SSV.dia⁻¹), com a = 0,5 kg CBO₅.kg O₂⁻¹, b = 0,08 kg O₂.kg SSV⁻¹, MVS média nos tanques de arejamento = 3 710 mg SSV.L⁻¹, Volume conjunto dos dois tanques de arejamento = 5 882 m³; factor de conversão SOTR = 2,58 x AOTR obtido pela expressão (6-14); Potência conjunta de dois sopradores = 264 kW; Custo por cada kWh de 0,11 €.kWh⁻¹; Custo de transporte e deposição em destino final de lamas = 40 €.ton⁻¹.

**Expressão para o cálculo da potência com base nas necessidades de oxigênio (SOTR): $P = \frac{w \times R \times T_1}{28,97 \times n \times e} \times \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^n - 1 \right]$, onde P – Potência (kW); w – Massa do caudal de ar (Kg.s⁻¹); R – Constante dos gases ideais (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹); T₁ – Temperatura mais desfavorável do ar à entrada (K) (30 °C = 303,15 K); P₁ – Pressão absoluta do ar à entrada (atm); P₂ – Pressão absoluta do ar à saída (atm); n – taxa específica de calor para sopradores (0,283); 28,97 – Massa específica do ar seco; e – rendimento do soprador 0,80 de [0,70 – 0,90].

Pela análise da carga mássica (F/M) apresentada na Figura 7-39 e na Tabela 7-4 é possível ver que se consegue a redução da segunda linha de tratamento biológico para dosagens de aproximadamente 90 mg FeCl₃.L⁻¹. É nesta dosagem que o parâmetro F/M é reduzido para metade, de 0,64 para 0,32 kg CBO₅.kg SSV⁻¹.dia⁻¹. Esta redução tem como base o volume de dois tanques de arejamento, ao aplicar esta dosagem e retirar o volume referente o tanque de arejamento da segunda linha do tratamento biológico em funcionamento voltar-se-á a ter as condições iniciais de carga mássica (F/M) de aproximadamente 0,64 kg CBO₅.kg SSV⁻¹.dia⁻¹.

Com os resultados obtidos pode-se retirar que a partir de dosagens superiores a 88 mg FeCl₃.L⁻¹ os custos com reagente e transporte e deposição de lamas em destino final é superior aos benefícios da redução de uma das duas linhas de tratamento biológico da ETAR do Barreiro/Moita. Observa-se também que as condições de carga mássica (F/M) permanecem semelhantes com dosagens da ordem mesma ordem. O benefício poderá ser estimado pela integração dos valores entre a curva de custos com reagente e transporte e deposição final de lamas e a curva de custos energéticos no arejamento. O resultado da integração para dosagens no intervalo [80 – 90] mg FeCl₃.L⁻¹ tem pouco benefício associado, o ponto de convergência onde o benefício é nulo é 88 mg FeCl₃.L⁻¹, e para dosagens próximas dos 90 mg FeCl₃.L⁻¹, ou superiores, existe prejuízo, sendo os custos maiores face à situação actual. Desta forma o benefício estimado encontrado não é muito expressivo de forma a justificar a redução de uma das duas linhas do tratamento biológico. De notar que como base deste trabalho estão ensaios laboratoriais pontuais. A água residual é uma solução aquosa cujas características são muito variáveis. Os resultados de base para as expressões matemáticas obtidas estão no ANEXO 3. A possibilidade de realizar mais ensaios laboratoriais de forma a obter resultados mais robustos é encarada como uma boa prática e que se recomenda, do ponto de vista da robustez e sustentação das conclusões obtidas. Para além dos resultados laboratoriais o mesmo se recomenda para a obtenção de valores específicos, como por exemplo, rendimentos práticos dos sobrepresores e de outros equipamentos associados, para fornecer uma maior robustez aos resultados alcançados.

Do balanço económico anteriormente realizado é necessário referir alguns aspectos que estão subjacentes à avaliação estratégica da redução de uma das duas linhas do tratamento biológico, e também a avaliação de possíveis impactes negativos no desempenho da ETAR do Barreiro/Moita que a estratégia possa gerar.

Quanto aos aspectos subjacentes, é de referir que a estimativa da massa de lamas em excesso pelo uso de cloreto férrico (FeCl₃), esta é determinada pela metodologia do ponto 6.8 através da seguinte assunção que 100 % do ferro (Fe) doseado dará origem aos seguintes precipitados 49 % de hidróxido férrico (Fe(OH)₃), 28 % fosfato de ferro (FePO₄) e 23 % sulfureto ferroso (FeS).

A análise da aplicabilidade da estratégia em estudo deve ser realizada de forma integrada, não só com os resultados do balanço económico, mas também com a dinâmica dos vários processos envolvidos. É de grande importância referir que a situação da ETAR do Barreiro/Moita não é muito convencional devido à afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo. Como observado anteriormente, na Figura 7-18, a condutividade eléctrica ao longo dos processos na ETAR varia

consoante o volume de água salgada afluyente e o volume do processo em questão. A alteração da condutividade elétrica é atenuada pelo volume dos processos. No tratamento primário é visível uma variação bastante significativa da condutividade elétrica ao longo do período de uma preia-mar devido ao seu reduzido volume. Quanto ao tratamento biológico a variação já não é tão significativa como consequência da inércia proporcionada pelo volume envolvido no processo. A redução de uma das duas linhas de tratamento biológico em funcionamento implicará a redução para metade do volume inerente ao tratamento biológico. Esta redução de volume no tratamento biológico poderá gerar uma menor resiliência aos períodos de maior afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo, e, durante esses períodos, a condutividade elétrica e respetiva salinidade, serão, em muito, superiores aos valores habituais. Posto isto, a comunidade biológica estará exposta a impactos provocados pela variação da salinidade mais significativos. Uma das consequências nas células dos microrganismos será a plasmólise num grau superior, ou seja, a perda de volume e consequente densidade provocados pelo aumento da salinidade no meio extracelular. Desta forma a perda de sólidos na decantação secundária será amplificada pelas fracas condições de decantação da comunidade microbiológica. Sendo esta perda de sólidos mais significativa nos períodos de ponta horária cujo caudal afluyente seja de água residual urbana e água salgada.

Outro aspecto interessante é o facto da diminuição do parâmetro da carga mássica (F/M) ser uma solução reportada na bibliografia para fazer face ao tratamento biológico de água residual salgada por permitir uma maior resiliência do sistema às variações de salinidade, reduzindo a perda de sólidos pelo efluente final. Não sendo possível reduzir o funcionamento de uma das duas linhas do tratamento biológico poder-se-á usar uma dosagem que seja suficiente para garantir a afluência de massa de ferro (Fe) suficiente para atenuar o sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás, e conseguir uma redução da carga mássica (F/M). Outra forma para auxiliar e dar rebustez ao funcionamento do sistema pela diminuição da carga mássica poderá passar pela alternativa de permitir o aumento da concentração de biomassa (MVS) nos tanques de arejamento, assumindo que o volume de reação se manterá constante.

Outro impacto extramente importante, da diminuição do volume do tratamento biológico, será o possível aumento da massa de sulfatos (SO₄²⁻) afluentes à digestão anaeróbia por via das lamas biológicas em excesso. Isto já tendo em conta o facto de nesta estratégia o caudal de lamas em excesso será metade do atual, pois uma das linhas terá saído de funcionamento. Outro processo que contribui para a afluência de sulfatos (SO₄²⁻) à digestão anaeróbia é o tratamento primário. Esta estratégia irá ter como consequência o aumento de lamas primárias. As lamas primárias pertencem ao processo que contribui com lamas com maior valor condutividade elétrica, ou seja, maior teor em sulfatos (SO₄²⁻). Desta forma o aumento da quantidade de lamas primárias irá aumentar a massa de sulfatos (SO₄²⁻) afluyente à digestão anaeróbia. Ou seja, o caudal de lamas mistas poderá contribuir com uma massa superior de sulfatos (SO₄²⁻) comparando com a situação atual.

O aumento da afluência de sulfatos (SO₄²⁻) na digestão anaeróbia promove a formação de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás. É um facto que a massa de ferro (Fe) afluyente à digestão anaeróbia será maior, devido ao aumento da dosagem de cloreto férrico (FeCl₃) na obra de entrada

para uma maior redução da matéria orgânica afluyente ao tratamento biológico, mas este aumento poderá não ser suficiente nas situações de maior afluência de sulfatos (SO₄²⁻) à digestão pelas lamas mistas. Desta forma os resultados terão de ser vistos com alguma prudência de modo a não potenciar o aumento de sulfureto de hidrogénio (H₂S) no biogás interferindo com propósito de recuperação energética da digestão anaeróbia. A análise do comportamento da digestão anaeróbia é importante pelo impacte que o seu bom funcionamento tem na redução da dependência energética da ETAR e na respetiva redução de custos energéticos finais. Se o processo de digestão anaeróbia funcionar da forma mais otimizada possível, sem grandes interferências da afluência de sulfatos (SO₄²⁻), a redução de custos energéticos da ETAR é maior, sendo os custos energéticos finais da exploração da ETAR menores.

No que diz respeito ao caudal afluyente em tempo de chuva, este tenderá a diluir a água residual afluyente tanto nas concentrações de carga afluyentes como a própria água salgada das afluências indevidas. Nos períodos de chuva muito intensos a dosagem de cloreto férrico (FeCl₃.L⁻¹) na linha principal poderá ser minorada pois irá existir aumento das afluências de ferro (Fe) devido às lamas primárias químicas vindas da linha paralela dedicada ao tempo de chuva intensa.

A aplicabilidade noutras ETAR terá de ser reavaliada consoante as condições de funcionamento, escala e tipo de tratamentos que possuem.

Reavaliação das diversas possibilidades de dosagem do cloreto férrico (FeCl₃)

É necessária uma avaliação cuidada na redução de uma das duas linhas em funcionamento do tratamento biológico. Para dosagens superiores a 88 mg FeCl₃.L⁻¹ esta estratégia não se mostrou muito viável por aumento de custos do reagente. Posto isto, é necessário repensar qual das estratégias de doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) será a mais eficaz e economicamente mais favorável. Dever-se-á aumentar a dose e suportar alguns dos custos extra, dever-se-á continuar a dosear na obra de entrada com doses menores e manter as duas linhas em funcionamento ou retomar ao doseamento nas afluências à digestão anaeróbia. O doseamento atual na obra de entrada é realizado como forma de evitar os possíveis danos causados pelo cloreto férrico (FeCl₃) nos materiais e equipamentos do tanque de lamas mistas e respetivo grupo elevatório para o digestor. Se o aumento da dose de reagente na obra de entrada, para remover uma das duas linhas em funcionamento do tratamento biológico, não mostrar uma viabilidade robusta, ter-se-á de reavaliar a possibilidade de optar por um doseamento menor ou doseamento nas afluências à digestão. Colocando o objetivo de redução de matéria orgânica fora de consideração, o doseamento de reagente na obra de entrada possui um menor rendimento que a dosagem nas afluências à digestão.

O doseamento de cloreto férrico (FeCl₃) na obra de entrada a montante da gradagem fina é afetado por algumas interferências. Essas interferências são promovidas por componentes da água residual urbana afluyente, por componentes presentes nas escorrências de processos da própria ETAR e por processos na obra de entrada. Quanto às escorrências, as interferências são promovidas pelas

escurências da centrífuga pela presença das espécies químicas H_2S , HS^- e S^{2-} que ainda se encontram nas lamas digeridas quando afluem à centrífuga. O enxofre (S) destas espécies acaba por reagir com o ferro (Fe) e forma sulfureto ferroso (FeS). No que diz respeito a interferências provocadas por processos da obra de entrada, existe a interferência provocada pelo oxigénio (O_2) introduzido para agitação do processo de desarenamento/desengorduramento. Devido à presença do oxigénio (O_2) o potencial de oxidação será positivo ($E^0 > 0$). Desta forma irá promover a libertação do ferro (Fe) do sulfureto ferroso (FeS), levando à oxidação do ião ferroso (Fe^{2+}) a ião férrico (Fe^{3+}). Como referido pela bibliografia analisada este processo de oxidação promove a formação de sulfatos (SO_4^{2-}) pela reação entre o oxigénio (O_2) e o enxofre (S) em solução. De forma a evitar as interferências provocadas pelo processo de desarenamento/desengorduramento poder-se-á equacionar o doseamento a jusante deste processo, como por exemplo, na caleira de receção e envio do caudal para o tratamento primário. Relativamente a tempos de mistura serão necessários menos de 10 s e as condições de mistura serão garantidas pelo fluxo turbulento verificado ao longo desta caleira.

Neste trabalho, no ponto 7.6, é proposta uma estratégia que permite neutralizar o efeito corrosivo do cloreto férrico (FeCl_3) através da reação com uma base numa cuba de mistura que dá origem a precipitados na forma de hidróxido de férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Desta forma são evitadas interferências com outros compostos presentes na água residual, como o ortofosfato (PO_4^{3-}) ou o enxofre (S^{2-}), ou seja, o ferro (Fe) afluente à digestão encontra-se na forma de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Quando chega ao ambiente redutor, proporcionado pela digestão anaeróbia, o hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) é reduzido e liberta o ferro (Fe) nas lamas do digestor. Desta forma, o ferro (Fe) volta a ficar disponível para reação com o enxofre (S) para precipitar na forma de sulfureto ferroso (FeS) e promove a redução de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás.

Sintetizando, se for determinado que aumento da dosagem de cloreto férrico (FeCl_3) e respetiva redução da linha de tratamento biológico não se mostre uma alternativa viável, existe a opção de continuar a dosear na obra de entrada ou voltar a dosear nas aflúências à digestão anaeróbia. De entre as duas formas de doseamento de reagente, o doseamento nas aflúências à digestão, com a possível solução apresentada para reduzir o efeito corrosivo do cloreto férrico (FeCl_3), será a que irá consumir menos reagentes e conseqüentemente diminuir os custos com os próprios reagentes.

7.8. RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DO IMPACTE DO AUMENTO DA SALINIDADE NAS NECESSIDADES DE OXIGÉNIO NO TANQUE DE AREJAMENTO

Na Tabela 7-5 estão, sumariamente, representadas as etapas anteriormente referidas de modo a obter uma informação sobre o aumento percentual das necessidades de oxigénio (O_2) no tanque de arejamento inerentes ao aumento da salinidade/condutividade elétrica. A salinidade de 1 g.L^{-1} é considerada como o ponto de partida das condições iniciais expectáveis no tanque de arejamento, ou seja, os 0,0% de aumento de oxigénio (O_2) correspondem à salinidade inicial estimada de 1 g.L^{-1}

presente no tanque de arejamento em condições normais. As relações entre a salinidade e a condutividade elétrica são obtidas pelas salinidades 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 g.L⁻¹. Para salinidades muito elevadas os valores não estão representados, mas podem ser estimados pelas expressões obtidas.

Tabela 7-5 – Aumento percentual de oxigénio (O₂) da SOTR consoante a temperatura, salinidade e condutividade elétrica no tanque de arejamento.

Temp.		Salinidade g.L ⁻¹			Retas			R ²
		1	5	10	(x,y)	Declive (a)	Intersecção (b)	
10 °C	condutividade elétrica (μS.cm ⁻¹)	1 394	6 366	12 125	(cond, %)	0,000008	-0,0221	1,00
	aumento O ₂ (%) relativamente à salinidade 1 g.L ⁻¹	0,0%	2,6%	6,6%	(sal, %)	0,0086	-0,0154	1,00
15 °C	condutividade elétrica (mS.cm ⁻¹)	1 579	7 200	13 702	(cond, %)	0,000007	-0,0218	1,00
	aumento O ₂ (%) relativamente à salinidade 1 g.L ⁻¹	0,0%	2,6%	6,5%	(sal, %)	0,0085	-0,0150	1,00
20 °C	condutividade elétrica (mS.cm ⁻¹)	1 770	8 066	15 336	(cond, %)	0,000006	-0,0216	1,00
	aumento O ₂ (%) relativamente à salinidade 1 g.L ⁻¹	0,0%	2,6%	6,4%	(sal, %)	0,0083	-0,0148	1,00
25 °C	condutividade elétrica (mS.cm ⁻¹)	1 968	8 959	17 022	(cond, %)	0,000005	-0,0214	1,00
	aumento O ₂ (%) relativamente à salinidade 1 g.L ⁻¹	0,0%	2,6%	6,3%	(sal, %)	0,0082	-0,0145	1,00

Na Figura 7-4 estão representados os registos de condutividade elétrica medidos no tanque de arejamento da ETAR do Barreiro/Moita. Pode-se verificar nesses registos, que para os ciclos de preias-mar mais elevados, superiores a 4,00 m, nos meses de maio a julho de 2017, existem períodos cuja condutividade elétrica/salinidade é superior ao expectável. Em registos de períodos anteriores sucede o mesmo, sendo o valor máximo de condutividade elétrica registado nos tanques de arejamento um pouco superior a 15 000 μS.cm⁻¹. Posto isto, em sistemas automáticos ligados a sondas de oxigénio dissolvido, poderá verificar-se um maior número de horas de funcionamento do sistema de arejamento para compensar a falta de oxigénio (O₂) em solução, e em sistemas manuais, poderá existir défice de oxigénio (O₂) quando estas variações não são contabilizadas. Desta forma, nos sistemas automatizados, poderá verificar-se aumento do consumo de energia, e dos respetivos custos associados.

De notar a importância de avaliar as estratégias de forma integrada. A hipótese estudada no ponto anterior para a redução de uma das duas linhas em funcionamento do tratamento biológico, através da dosagem de cloreto férrico (FeCl_3), terá um impacte significativo na condutividade elétrica, ou salinidade, medida no tratamento biológico. Esta estratégia irá reduzir o volume do tratamento biológico e, por consequente, a inércia que este possui para resistir às variações de condutividade elétrica, ou salinidade, promovidas pela afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo. Ou seja, poderão existir períodos cuja salinidade no tanque de arejamento será bastante expressiva ao ponto de interferir, de forma muito significativa, com a taxa de transferência de oxigénio (O_2) para a solução. Desta forma, os problemas já mencionados neste ponto, serão agravados, como por exemplo, em sistemas de arejamento automáticos por sondas de oxigénio dissolvido (O_2), o sistema poderá ter de fornecer mais oxigénio (O_2) para manter uma concentração desejável de oxigénio dissolvido (O_2) em solução, aumentando assim os custos energéticos no arejamento.

8. CONCLUSÕES

O trabalho realizado expõe o entendimento e estudo das múltiplas vertentes inerentes à afluência de água salgada do estuário do Rio Tejo à ETAR do Barreiro/Moita explorada pela SIMARSUL, S.A.. A afluência da água salgada à ETAR advém da intrusão da mesma, ao longo das infraestruturas da rede de drenagem. Para resolução ou atenuação do problema a melhor estratégia passará por atuar na origem do problema e, para isso, será necessário cadastrar e identificar zonas prioritárias na rede de drenagem. As zonas prioritárias de inspeção e atuação serão zonas onde a cota de soleira das infraestruturas, possivelmente envelhecidas e danificadas, da rede de drenagem se encontre, geralmente, a abaixo do nível freático passível de conter água salgada para ciclos de preias-mar com alturas de maré muito elevadas. Para além destas situações convém atualizar o cadastro da rede de drenagem para localizar possíveis ligações ilícitas e órgãos cujo funcionamento na retenção de água salgada não seja o mais adequado. Isto porque muitas destas infraestruturas litorais, para alturas de maré elevadas, poderão funcionar como vetores diretos de intrusão de água salgada.

A água salgada é responsável por alterar algumas das propriedades da água residual urbana presente na rede de drenagem e afluente à ETAR. A alteração das características da água residual leva a que seja necessário o uso de materiais, como metais ou ligas metálicas, mais resistentes à corrosão da água do mar nos equipamentos dos grupos elevatórios, tanto na rede de drenagem como na própria ETAR.

Para além dos materiais em contacto com a água residual serem penalizados com a alteração das suas características, o mesmo acontece com os materiais em contacto com a atmosfera destas infraestruturas. A presença de sulfatos (SO_4^{2-}) na água residual promove a formação de sulfureto de hidrogénio (H_2S). Desta forma é essencial a proteção à corrosão do sulfureto de hidrogénio (H_2S) nos equipamentos metálicos através de revestimentos plásticos resistentes e apropriados. De grande importância são os possíveis efeitos negativos passíveis de suceder às equipas de exploração destas infraestruturas derivados da presença do sulfureto de hidrogénio (H_2S).

Para além de custos económicos extraordinários por danos em infraestruturas e equipamentos, existem também acréscimos nos custos de energéticos nos grupos elevatórios para elevação da fração de caudal de água do estuário do Rio Tejo afluente.

Dos registos mais relevantes da ETAR do Barreiro/Moita verifica-se uma ligação causa efeito entre a ocorrência de períodos de preias-mar com alturas elevadas e consequente aumento do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás produzido na digestão anaeróbia. Observa-se que, em média, existe um período de atraso de 6 dias entre a preia-mar com altura mais elevada do ciclo de maré e o valor mais elevado de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. Sendo este atraso atribuído à inércia

fornecida pelo volume do processo de digestão anaeróbia. Verifica-se também que ciclos de maré com alturas de maré muito elevadas provocam a diminuição do biogás que é enviado à cogeração devido ao excessivo teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S), e conseqüentemente é perdida energia calorífica e elétrica. Desta forma, existe um impacto significativo na elevação e manutenção da temperatura das lamas no digestor. É visível um comportamento semelhante entre a temperatura das lamas no digestor e a temperatura exterior. Este comportamento é também atribuído à produção de biogás, assim nos meses mais quentes a temperatura das lamas é maior e os benefícios, caloríficos e energéticos, da cogeração também aumentam. Observa-se em períodos com elevado teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) que a cogeração não ocorre durante uns dias, e existe um impacto negativo na temperatura nas lamas no digestor podendo observar-se a diminuição do volume de biogás pela diminuição da temperatura das lamas no digestor. Quanto a outros registos de exploração são visíveis alterações promovidas pela afluência de água salgada na condutividade elétrica dos diversos processos da ETAR.

Através do tratamento dos registos de condutividade elétrica da obra de entrada da ETAR e da sua sincronização com a variação das alturas de maré ao longo do tempo, estima-se que a partir da altura de maré de 3,10 m prevista pelo Instituto Hidrográfico (I.H.) português para o porto de Lisboa inicia-se a ocorrência de intrusão de água salgada na rede de drenagem da ETAR do Barreiro/Moita. Para alturas superiores a 4,00 m existe um aumento da intensidade da intrusão de água salgada. Para o período em estudo, de 01 de janeiro de 2017 a 31 de julho de 2017, cerca de 86 % dos dias apresentam uma preia-mar máxima diária superior ou igual a 3,10 m e 8 % para preia-mar superior ou igual a 4,00 m.

A realização de ensaios laboratoriais permite obter expressões matemáticas que associam a condutividade elétrica à percentagem de água do estuário do Rio Tejo no caudal afluyente. Com auxílio da equação obtida, verifica-se que em ciclos de marés com preias-mar muito elevadas o caudal afluyente à ETAR do Barreiro/Moita poderá ser constituído por mais de 50% de água do estuário do Rio Tejo, sendo que grande parte destes acontecimentos mais expressivos se regista num período noturno, quando o caudal de água residual é menor. Estes valores percentuais acentuam o significado destas ocorrências quando se pensa em custos energéticos associados, ou seja, existem períodos cuja metade dos custos energéticos em grupos elevatórios é apenas para elevar volume de água salgada do estuário do Rio Tejo. Estes valores poderão sofrer reduções com a existência de melhoramentos na rede de drenagem.

Com auxílio do modelo de previsão de afluência de volume de água salgada do estuário do Rio Tejo criado é possível estimar para cada altura de preia-mar o volume médio de água salgada que aflui à ETAR do Barreiro/Moita. Desta forma o modelo consegue prever o volume de água salgada afluyente para o ano seguinte, necessitado apenas da disponibilização das previsões do Instituto Hidrográfico (I.H.) português. Conhecido este volume é possível estimar o valor de receitas tarifárias obtidas e verificar se têm capacidade para atenuar os custos gerados em energia elétrica para elevação do mesmo e em danos em infraestruturas e equipamentos.

Outro modelo criado, cujo modo de conceção e operação, é totalmente idêntico ao modelo anteriormente descrito, consegue também prever a massa média de sulfatos (SO_4^{2-}) correspondente ao

volume da água salgada afluyente. Desta forma é possível antever períodos cujo afluência de sulfatos ao processo da ETAR será excessivo, podendo ser tomadas medidas de prevenção dos impactes inerentes.

Na análise comportamental do impacte da afluência de água salgada nos diferentes processos da ETAR observa-se a existência de fenómenos de estratificação na decantação primária e no espessamento de lamas primárias, interferindo na eficiência dos processos. No tratamento biológico, cujo volume é superior, já não se verifica alterações significativas em pequenos períodos de tempo. Verifica-se que em processos da ETAR com volumes menores apresentam uma menor inércia a alterações das suas características pela afluência da água salgada. Processos com maiores inércias apresentam algum atraso a variar as suas características, tanto na alteração inicial como no processo de retorno à situação inicial, permitindo a verificação de alguns dos impactes durante um período de tempo maior.

A afluência de água salgada à ETAR provoca o aumento da massa de sulfatos (SO_4^{2-}) retida nos processos de tratamento primário e biológico. A massa de sulfatos (SO_4^{2-}) ao chegar à digestão anaeróbia é reduzida pelas BRS e o teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás aumenta. De forma a entender melhor estes processos são criados dois modelos cujo objetivo comum é o auxílio à redução do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) através da adição de cloreto férrico (FeCl_3). Um dos modelos toma como dados de partida a condutividade elétrica das lamas primárias e biológicas e o volume de cloreto férrico (FeCl_3) adicionado na obra de entrada da ETAR. No fim, o modelo permite comparar o teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) estimado com o valor medido no circuito de biogás da ETAR com uma correlação bastante razoável de 0,9225. Permite também estimar o volume de cloreto férrico (FeCl_3) em défice para os períodos cujo teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) é elevado, permitindo no futuro efetuar correções à dosagem, possibilitando uma maior atenuação do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. Quanto ao segundo modelo, permite estimar a concentração de enxofre (S) em solução no digestor anaeróbio com base no teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás, modelo este que permite auxiliar a estratégia de doseamento de cloreto férrico (FeCl_3) a montante nas afluências à digestão anaeróbia. Estimada a concentração de enxofre (S) em solução poderá dosear-se o ferro (Fe) através do cloreto férrico (FeCl_3) numa razão consensual à maioria da bibliografia analisada de $[0,52 - 3,50]$ mol Fe : 1 mol S, ou seja, $[0,91 - 6,10]$ mg Fe : 1 mg S.

Atualmente, na ETAR do Barreiro/Moita, a dosagem de cloreto férrico (FeCl_3) é realizada na obra de entrada. Esta dosagem tem impacte na digestão anaeróbia através da atenuação do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. Esta estratégia pode ser aplicada de modo a integrar outros processos, como por exemplo, o tratamento biológico. Ao aumentar-se a dose de cloreto férrico (FeCl_3) na obra de entrada consegue-se reduzir a massa de matéria orgânica afluyente ao tratamento biológico. O próprio aumento da dose de cloreto férrico (FeCl_3) poderá atenuar ainda mais o teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. O estudo desta possibilidade permitiu, também, verificar que a água residual tem alcalinidade para as dosagens consideradas e que a presença de fósforo (P) é garantida, ou seja, a redução de fósforo não irá interferir com a razão $100 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} (\text{CBO}_5) : 5 \text{ mg N} \cdot \text{L}^{-1} (\text{N}) : 1 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1} (\text{P})$ no tratamento biológico.

A avaliação económica da redução do funcionamento de uma das duas linhas do tratamento biológico por aumento da dosagem de cloreto férrico (FeCl_3), e conseqüente aumento da redução de matéria orgânica, mostra ser pouco viável, pois para condições médias será necessária uma concentração de aproximadamente $90 \text{ mg FeCl}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Para esta concentração de reagente não existe benefício, sendo os custos com o reagente e transporte deposição de lamas produzidas ligeiramente superior face à diminuição do custo energético no arejamento da segunda linha do tratamento biológico. Será então necessário repensar qual das estratégias seguir, se continuar com a dosagem de cloreto férrico (FeCl_3) na obra de entrada ou dosear nas aflúncias para a digestão anaeróbia. À dosagem na obra de entrada está associado um rendimento inferior devido às inúmeras interferências presentes na água residual urbana, escorrências de processos da ETAR e do processo de desarenamento/desengorduramento. Quanto à dosagem nas aflúncias à digestão anaeróbia a corrosão provocada pelo cloreto férrico (FeCl_3) poderá ser atenuada por uma possível solução apresentada neste trabalho. Sendo essa solução a mistura do cloreto férrico (FeCl_3) com uma base por forma a neutralizar a ação corrosiva e a promover a precipitação na forma de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Esta solução irá necessitar de um reagente extra, a base, o que irá, também, acarretar custos com mais um reagente. O precipitado de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ao chegar ao ambiente redutor da digestão anaeróbia é reduzido e volta a libertar o ferro (Fe) para novas reações.

Sintetizando existe a opção de continuar a dosear na obra de entrada ou voltar a dosear nas aflúncias à digestão anaeróbia. De entre as duas formas de doseamento do cloreto férrico (FeCl_3), o doseamento nas aflúncias à digestão, com a possível solução para reduzir o efeito corrosivo do cloreto férrico (FeCl_3), será a que irá consumir menos reagente e conseqüentemente diminuir os custos com o próprio reagente. Custos com a aquisição da base terão de ser igualmente considerados.

A redução de uma das duas linhas em funcionamento do tratamento biológico irá reduzir a inércia a variações na condutividade elétrica/salinidade proporcionada pelo volume do tratamento biológico atual. Desta forma os impactes da salinidade na comunidade biológica do processo serão mais expressivos, ou seja, a plasmólise celular será mais expressiva. Assim, o volume e densidade dos microrganismos será menor e o processo de decantação secundária sairá penalizado, aumentando a potencial perda de sólidos no efluente final.

A redução, de uma das duas linhas em funcionamento do tratamento biológico, poderá gerar um aumento dos sulfatos (SO_4^{2-}) afluentes à digestão anaeróbia e respetivo aumento do teor de sulfureto de hidrogénio (H_2S) no biogás. Isto porque o aumento da dose de cloreto férrico (FeCl_3) nas aflúncias ao tratamento primário irá gerar um aumento de lamas primárias, e diminuir o caudal de lamas biológicas para metade. Sendo as lamas primárias responsáveis por valores de condutividade elétrica mais elevados, o aumento do seu volume implicará o aumento da massa de sulfatos (SO_4^{2-}) a afluir à digestão. Quanto às lamas biológicas, como o volume do tratamento biológico é reduzido para metade, a capacidade de inércia e diluição da água salgada irá diminuir. Assim as lamas em excesso biológicas, apesar de serem em menor volume, irão conter uma maior massa de sulfatos (SO_4^{2-}), deixando de ter aptidão significativa para diluição nas lamas mistas para digestão. Ou seja, as lamas mistas para digestão irão conter uma maior fração de lamas primárias, e respetiva massa de sulfatos (SO_4^{2-}), e a

fração de lamas biológicas será mais concentrada em sulfatos (SO_4^{2-}). Posto isto, nos períodos de ciclos de maré com alturas de preias-mar muito elevadas os efeitos da afluência de água salgada poderão agravar-se significativamente, mesmo acautelando o aumento do ferro (Fe) na digestão anaeróbio devido ao aumento da dosagem de cloreto férrico (FeCl_3).

O aumento da salinidade/conductividade elétrica nos tanques de arejamento provoca a diminuição da taxa de transferência de oxigénio para a solução pelo sistema de arejamento. Estima-se que para valores de condutividade elétrica elevados no tanque de arejamento na ordem dos $13\,702\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para uma temperatura de $15\ ^\circ\text{C}$, seja necessário aumentar em 6,5 % o oxigénio (O_2) a fornecer ao sistema. Em sistemas arejamento automáticos por sondas de oxigénio dissolvido este facto leva ao aumento do número de horas de funcionamento, aumentando o consumo energético do sistema e respetivos custos associados. Na estratégia de redução de uma das duas linhas em funcionamento do tratamento biológico a inércia a alterações será menor e por consequência a salinidade em solução irá aumentar, agravando assim o impacte nas necessidades de arejamento.

Alguns dos aspetos anteriormente mencionados mostram a importância de elaborar estratégias que integrem os diferentes processos inerentes. A aplicação de uma estratégia para resolução de um problema num processo poderá criar impactes positivos, ou negativos, noutros processos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bibliografia

- (APHA, 1999) American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF). (1999) *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*.
- (Degrémont, 1989) Degrémont (1989) *Memento Technique de L'eau, Tome I et II*. Neuvième Édition. LAVOISIER. Paris. France.
- (Eckenfelder e Grau, 1992) Eckenfelder, W. W. e Grau, P. (1992) *Activated sludge process design and control: Theory and practice*. Water Quality Management Library – Volume 1. Technomic Publishing Company, Inc. U.S.A..
- (Gerardi, 2006) Gerardi, M. (2006) *Wastewater Bacteria*. John Wiley & Sons. New Jersey. EUA.
- (Gray, 2004) Gray, N. (2014) *Biology of wastewater treatment*. Imperial College Press – 2nd Edition. London. United Kingdom.
- (Haandel e Lettinga, 1994) Haandel, A. C. e Lettinga, G. (1994) *Anaerobic Sewage Treatment. A practical guide for regions with hot climate*. John Wiley & Sons, Ltd. England.
- (Lencastre e Franco, 2010) Lencastre, A. e Franco, F. (2010) *Lições de Hidrologia*. 3ª Edição. Fundação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Caparica. Portugal.
- (Manahan, 2005) Manahan, S. (2005) *Environmental chemistry*. CRC PRESS. 8th Edition. USA.
- (Marques e Sousa, 2014) Marques, J., Sousa, J. (2014) *Hidráulica Urbana – Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais*. Imprensa da Universidade de Coimbra – 3ª Edição. Coimbra. Portugal.
- (McGhee, 1991) McGhee, T. J. (1991) *Water supply and sewerage*. McGraw Hill – 6th Edition.
- (Metcalf & Eddy, 2014) Metcalf & Eddy (2014) *Wastewater Engineering – Treatment and Resource Recovery*. 5th Edition. McGraw-Hill Education, New York. USA.
- (NYSERDA, 2012) New York State Energy Research and Development Authority – NYSERDA (2012) *Assesment of Biochemical Process Controls for Reduction of Hydrogen Sulfide Concentrations in Biogas from Farm Digesters – Final Report*. New York. USA.
- (Qasim, 1999) Qasim, S. (1999) *Wastewater Treatment Plants – Planning Design and Operation*. CRC PRESS. Florida. USA.
- (Sawyer, 2003) Sawyer, C., McCarty, P., Parkin, G. (2003) *Chemestry for environmental engineering and science*. McGraw Hill. 5th Edition.
- (Serrano, 2014) Serrano, C. (2014) *Impactes da presença de água do estuário do rio Tejo em ETAR. Caso de Estudo – ETAR do Seixal*. Dissertação para obtenção do grau de mestre em Engenharia do Ambiente – Perfil Engenharia Sanitária pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Portugal.

Legislação

- (Decreto Lei n.º 149/2004) Decreto Lei n.º 149/2004 de 22 de junho. Diário da República – 1 Série – A. n.º 145. Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente. p. 3 805-3 809.
- (Decreto Lei n.º 152/97) Decreto Lei n.º 152/97 de 15 de junho. Diário da República – 1 Série – A. n.º 139. Ministério do Ambiente. p. 2 959-2 966.
- (Decreto Lei n.º 348/98) Decreto Lei n.º 348/98 de 9 de novembro. Diário da República – 1 Série – A. n.º 259. Ministério do Ambiente. p. 5 982-5 983.
- (Decreto-Lei n.º 34/2017) Decreto-Lei n.º 34/2017 de 24 de março. Diário da República – 1 Série. n.º 60. Ambiente. p.1 585-1 615.

Artigos

- (Abbott e Eskicioglu, 2015) Abbott, T e Eskicioglu, C. (2015) *Effects of metal addition on odor and process stability during the anaerobic digestion of municipal waste sludge*. ELSEVIER. Waste Management. vol.46 p.449-458.
- (Antunes, 2016) Antunes, C. (2016) *Subida do nível médio domar em Cascais, revisão da taxa actual*. 4as Jornadas de Engenharia Hidrográfica. Lisboa.
- (Charles *et al*, 2006) Charles, W., Cord-Ruwisch, R., Ho, G., Costa, M., Spencer, P. (2006) *Solutions to a combined problem of excessive hydrogen sulfide in biogas and struvite scaling*. IWA Publishing Press. Water Science & Technology. Vol.53 nº 6 p.203-210.
- (Cheng *et al*, 2008) Cheng, J., Chen, Y., Creamer, K. (2008) *Inhibition of anaerobic digestion process: a review*. ELSEVIER. Bioresource Technology. vol.99. p.4 044-4 064.
- (Cirne *et al*, 2008) Cirne, D., van der Zee, F., Fernandez-Polanco, M., Fernandez-Polanco, F. (2008) *Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate*. Springer. Rev Environ Sci Biotechnol. vol.7 p. 93-105.
- (Díaz *et al*, 2015) Díaz, I., Ramos, I., Fdz-Polanco, M. (2015) *Economic analysis of microaerobic removal of H₂S from biogas in full-scale sludge digesters*. ELSEVIER. Bioresource Technology. vol.192 p. 280-286.
- (Elmaleh *et al*, 1998) Elmaleh, S., Delgado, S., Alvarez, M., Rodriguez-Gomez, L., Aguiar, E. (1998) *Forecasting of H₂S build-up in reclaimed wastewater pipe*. Pergamon. Water Science Technology. Vol 38 nº 10 p. 241-248.
- (Filho *et al*, 2009) Filho, S., Marguti, A., Piveli, R. (2009) *Produção de lodo e comportamento químico de sais de ferro impregnados no pós-tratamento de esgoto sanitário por precipitação química*. Engenharia Sanitária Ambiental. vol.14 (1) p.49-58.
- (Firer *et al*, 2008) Firer, D., Friedler, E., Lahav, O. (2008) *Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts: Comparison between theoretical and experimental results, and practical implications*. ELSEVIER. Science of the Total Environment. vol.392 p. 145-156.

- (Ge *et al*, 2013) Ge, H., Zhang, L., Batstone, D., Keller, J., Yuan, Z. (2013) *Impact of iron salt dosage to sewers on downstream anaerobic digester: sulfide control and methane production*. ASCE. Journal of Environmental Engineering. vol.139. p.594-601.
- (Genschow *et al*, 1997) Genschow, E., Hehemann, W., Muschke, C. (1997) *Anaerobic treatment of tannery wastewater: toxic effects of wastewater constituents and dosage of ferric chloride*. MCB University Press. Environmental Management and Health. vol.8 p.28-38.
- (Gutierrez *et al*, 2010) Gutierrez, O., Park, D., Sharma, K., Yuan, Z. (2010) *Iron salts dosage for sulfide control in sewers induces chemical phosphorus removal during wastewater treatment*. ELSEVIER. Water Research. vol.44 p.3 467-3 475.
- (Haghighatafshar, 2012) Haghighatafshar, S. (2012) *Management of hydrogen sulfide in anaerobic digestion of enzyme pretreated marina macro-algae*. Master thesis of Water and Environmental Engineering Department of Chemical Engineering of Lund University. Sweden.
- (Hilton e Oleszkiewicz *et al*, 1988) Hilton, B., Oleszkiewicz, J. (1988) *Sulfide-induced inhibition of anaerobic digestion*. ASCE. Journal of Environmental Engineering. Vol.114 p.1 377-1 391.
- (Howrth, 1978) Howrth, R. (1978) *A rapid and precise method for determining sulfate in seawater, estuarine waters, and sediment pore waters*. American Society of Limnology and Oceanography. Vol. 23 n.º 25 p.1 066-1 069.
- (Jegatheesan *et al*, 2015) Jegatheesan, V., Abdikheibari, S., Marleni, N., Phelan, S., Park, K., Bagshaw, S., Farago, L., Shu, L. (2015) *Estimating hydrogen sulfide dissipation rate constant under the influence of different chemical dosing*. ELSEVIER. International Biodeterioration & Biodegradation. vol.101 p.47-55.
- (Jensen *et al*, 2011) Jensen, H., Lens, P., Nielsen, J., Bester, K., Nielsen, A., Jacobsen, T., Vollertsen, J. (2011) *Growth kinetics of hydrogen sulfide oxidizing bacteria in corroded concrete from sewers*. ELSEVIER. Journal of Hazardous Materials. vol.189. p.685-691.
- (Kapdi *et al*, 2005) Kapdi, S., Vijay, V., Rajesh, S., Prasad, R. (2005) *Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context*. ELSEVIER. Renewable Energy. Vol. 30 p.1 195-1 202.
- (Kargi e Dinçer, 1998) Kargi, F., Dinçer, A. (1998) *Saline wastewater treatment by halophile-supplemented activated sludge culture in an aerated rotating biodisc contactor*. ELSEVIER. Enzyme and Microbial Technology. Vol.22 p.427-433.
- (Lawrence e McCarty, 1965) Lawrence, A. e McCarty, P. (1965) *The role sulfide in preventing heavy metal toxicity in anaerobic treatment*. WEF. Journal of Water Pollution Control Federation. vol.37 (3) p.392-406.
- (Lee *et al*, 2009) Lee, Y., Baker, S., Wang, L., Gibson, D., Amos, J., Zaleski, A. (2009) *Operational impact of phosphorus removal using ferric chloride on anaerobic digesters and dewatering*. WEF. Nutrient Removal. p. 1 078-1 084.
- (Lens *et al*, 1998) Lens, P., Visser, A., Jansen, A., Hulshoff Pol, L., Lettinga, G. (1998) *Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. Vol. 28 nº 1 p.41-88.
- (Li *et al*, 2006) Li, Z., Wrenn, B., Mukherjee, B., Venosa, D. (2006) *Effects of ferric hydroxide on methanogenesis from lipids and long-chain fatty acids in anaerobic digestion*. Water Environment Research. vol.78(5) p.522-530.

- (Mamais *et al*, 1994) Mamais, D., Pitt, P., Cheng, Y., Loiacono, J., Jenkins, D. (1994) *Determination of ferric chloride dose to control struvite precepitation in anaerobic sludge digesters*. Water Environment Research. vol.66 p.912-918.
- (Mannina *et al*, 2016) Mannina, G., Capodici, M., Cosenza, A., Trapani, D., Viviani, G. (2016) *Sequential batch membrane bio-reactor for wastewater treatment: the effect of increased salinity*. ELSEVIER. Bioresource Technology. Vol.209 p.205-212.
- (McFarlad e Jewell, 1989) McFarland, M., Jewell, W. (1989) *In situ control of sulfide emissions on thermophilic (55 °C) anaerobic digestion process*. Pergamon Press. Water Research. vol.23 p.1 571-1 577.
- (Montalvo *et al*, 2016) Montalvo, S., Paredes, H., González, M., Pérez, P., Guerrero, L., Huiliñir, C. (2016) *Anaerobic digestion of wastewater with high sulfate concentration using micro-aeration and natural zeolites*. Brazilian Journal of Chemical Engineering vol.33 (40) p. 743-752.
- (Mudragada *et al*, 2014) Mudragada, R., Kundral, S., Coro, E., Moncholi, M., Laha, S., Tansel, B. (2014) *Phosphorus removal during sludge dewatering to prevent struvite formation in sludge digesters by full scale evaluation*. ELSEVIER. Journal of Water Engineering. vol.2 p.37-42.
- (Nielsen *et al*, 2005) Nielsen, A., Lens, P., Vollertsen, P., Hvitved-Jacobsen, T. (2005) *Sulfide-iron interections in domestic wastewater from a gravity sewer*. ELSEVIER. Water Research. Vol.39 p.2 747-2 755.
- (Novak e Park, 2010) Novak, J., Park, C. (2010) *Effect of aluminum and iron on odors, digestion efficiency, and dewatering properties – Phase IV*. Water Environment Research Foundation - WERF. Alexandria. Virginia. USA.
- (Ofverstom *et al*, 2011) Ofverstrom, S., Dauknys, R., Sapkaitė, I. (2011) *The effect of iron salt on anaerobic digestion and phosphate realease to sludge liqour*. Environmental Protection Engineering. p.123-126.
- (Park e Novak, 2013) Park, C. e Novak, J. (2013) *The effect of direct addition of iron (III) on anaerobic digestion efficiency and odor causing compouds*. IWA Publishing. Wate Science & Tecnboloy. P. 2 391-2 396.
- (Phillips *et al*, 2015) Phillips, J., Scott, C., O'Neil, S. (2015) *Assessing the vulnerability of wastewater facilities to sea-level rise King County Wastewater Treatment Division*. King County Department of Natural Resources and Parks, Wastewater Division. Seattle. Washington. USA. vol.3 p.127-133.
- (Rensburg *et al*, 2003) Rensburg, P., Musvoto, E., Wntzel, M., Ekama, G. (2003) *Modeling multiple mineral precipitation in anaerobic digester liqour*. Pergamon. Water Research. Vol.37 p.3 087-3 097.
- (Roberts *et al*, 2016) Roberts, K., Heaven, S., Banks, C. (2016) *Quantification of methane losses from the acclimatization of anaerobic digestion to marine salt concentrations*. ELSEVIER. Renewable Energy. Vol.86 p.497-506.
- (Sarti e Zaiat, 2011) Sarti, A., Zaiat, M. (2011) *Anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater in na anaerobic sequential bactch reactor (AnSBR) using butanol as the carbon source*. ELSEVIER. Journal of Environmental Management vol.92 p. 1 537-1 541.
- (Shih e Yan, 2016) Shih, K., Yan, H. (2016) *Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: a new assessment based on quantitative x-ray diffraction analysis*. ELSEVIER. Water Research. vol.95 p.310-318.

- (Shin *et al*, 1996) Shin, H., Oh, S., Bae, B. (1996) *Competition between SRB and MPB according temperature change in the anaerobic treatment of tannary wastes containing high sulfate*. Environmental Technology vol.17 p. 361-370.
- (Talaiekhosani *et al*, 2016) Talaiekhosani, A., Bagheri, M., Goli, A., Khoozani, M. (2016) *An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems*. ELSEVIER. Journal of Environmental Management Vol.170 p.186-206.
- (Thauer *et al*, 1977) Thauer, R., Jungermann, K., Decker, K. (1977) *Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria*. Bacteriological Reviews. Vol 41 n^o1 p.100-180.
- (USEPA, 1991) United States Environmental Protection Agency (1991) *Hydrogen sulfide corrosion in wastewater collection and treatment system*. Technical Report. 430/09-91-010.
- (Vollertsen *et al.*, 2008) Vollertsen, J., Nielson, A., Jensen, H., Wium-Andersen, T., Hvitved-Jacobsen, T. (2008) *Corrosion of concrete sewers – the kinetics of hydrogen sulfide oxidation*. ELSEVIER. Science of the Total Environment. vol.394 p.162-170.
- (Vrieze *et al*, 2016) Vrieze, J., Coma, M., Debeuckelaere, M., Meeren, P., Rabeay, K. (2016) *High salinity in molasses wastewater shifts anaerobic digestion to carboxylate production*. ELSEVIER. Water Research. vol.98. p.293-301.
- (Vrieze *et al*, 2017) Vrieze, J., Christiaens, M., Walraedt, D., Devooght, A., Ijaz, U., Boon, N. (2017) *Microbial community redundancy in anaerobic digestion drives process recovery after salinity exposure*. ELSEVIER. Water Reseach. vol.111 p.109-117.
- (Wei e Zhong-min, 2006) Wei, W., Zhong-min, Y. (2006) *Evaluation of three-dimensional numerical model for saline intrusion and purgin in sewage outfalls*. Science Direct. Journal of Hydrodynamics. vol. 19. p.48-53.
- (Yuan *et al*, 2015) Yuan, Z., Sun, J., Pikaar, I., Sharma, K., Keller, J. (2015) *Feasibility of sulfide control in sewers by reuse of iron rich drinking water treatment sludge*. ELSEVIER. Water Research. vol.71 p.150-159.
- (Zhang *et al*, 2008) Zhang, L., De Schryver, P., De Gusseme, B., De Muynck, W., Boon, N., Verstraete, W. (2008) *Chemical and Biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review*. ELSEVIER. Water Research. vol.42 p. 1-12.
- (Zhang *et al*, 2009) Zhang, L., Keller, J., Yuan, Z. (2009) *Inhibition of sulfate-reducing and methanogenic activities of anaerobic sewer biofilms by ferric iron dosing*. ELSEVIER. Water Reseach. vol.43 p.4 123-4 132.

Bibliografia Auxiliar

Site do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH) da Agência Portuguesa do Ambiente (APA)

<http://snirh.apambiente.pt/>

Site do Instituto Hidrográfico (I.H.) português. Dados das previsões de alturas de preias-mar e baixas-mar para o Porto de Lisboa.

<http://www.hidrografico.pt/previsao-mares.php> (consultado a 01/11/2017)

(Instituto Hidrográfico, 2017) Instituto Hidrográfico (2017) *Tabela de Marés 2017 – Capítulo 1 – Generalidades*.

Site com tabela de precipitados e respetivos valores das constantes de solubilidade (K_s e pK_s)

<http://periodic-table-of-elements.org/SOLUBILITY>

Site para determinação da salinidade através da condutividade elétrica pelo método do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

http://www.chemiasoft.com/chemd/salinity_calculator

<http://www.fivecreeks.org/monitor/sal.shtml>

Site da Câmara Municipal do Barreiro

<http://www.cm-barreiro.pt> (consultado a 31/06/2017)

http://www.cm-barreiro.pt/uploads/writer_file/document/97/Desenho2.pdf Peças desenhadas da rede de drenagem, existente e projectada, do Barreiro (consultado a 31/06/2017)

(PGAS do Concelho do Barreiro, 2010) Câmara Municipal do Barreiro (2010) *Plano Geral de Águas e Saneamento do Concelho do Barreiro*. Relatório 3 – Documentos Síntese do Plano Geral. Volume 2 – Sistema de Drenagem de Águas Residuais. Disponível em: http://www.cm-barreiro.pt/uploads/writer_file/document/96/Relatorio_Sintese_Aguas_Residuais.pdf (Consultado a 31/06/2017)

Site da SIMARSUL

<https://www.simarsul.adp.pt/> (consultado a 31/06/2017)

10. ANEXOS

10.1. ANEXO 1 – DOSAGENS DE CLORETO FÉRRICO (FeCl₃) E FERRO (Fe) REPORTADAS NA LITERATURA

Neste anexo estão presentes algumas informações resumidas de alguma da bibliografia consultada. O enxofre (S) refere-se ao S em solução, este contempla espécies químicas em solução que contenham enxofre (S) – H₂S, HS⁻ e S²⁻, SO₄²⁻, entre outras. Alguns dos acrónimos usados: A.R. – Água Residual, L.P. – Lamas Primárias, L.B. – Lamas Biológicas, L.D. – Lamas do Digestor ou Digeridas e Fe – ferro. Sempre que possível é uniformizado ao modo de expressar a dose para mg Fe.L⁻¹. Em casos em que a dose é expressa em mg Fe.g SST⁻¹ e é possível identificar a concentração da solução em % (m/v), ou g SST.L⁻¹, respetiva no documento, recorre-se à seguinte expressão:

$$\frac{a \text{ mg Fe}}{\text{g SST}} \times \frac{b \text{ g SST}}{\text{L}} = c \text{ mg Fe.L}^{-1}$$

Dosagem de FeCl ₃ ou Fe	Observações	Referências
Rede de Drenagem		
<p>Dose – pH 6,5 3,00 mol Fe : 1,00 mol S 5,22 mg Fe : 1,00 mg S</p> <p>Dose – pH 7,5 1,00 mol Fe : 1,00 mol S 1,74 mg Fe : 1,00 mg S</p>	<p>Local de dosagem: Rede de drenagem. Remoção de H₂S.</p> <p>Características da A.R.: Água residual urbana.</p> <p>Observações: Quanto menor o pH, maior a existência da espécie química de H₂S. As doses referidas poderão deixar um residual mínimo de 0,2 mg S.L⁻¹.</p>	(Firer <i>et al</i> , 2008)
<p>Dose [15 – 58] mg FeCl₃.L⁻¹ [5 – 20] mg Fe.L⁻¹ *L de água residual afluyente.</p>	<p>Local de dosagem: Rede de drenagem à escala piloto. Remoção de H₂S.</p> <p>Características da A.R.: Água residual urbana. [SO₄²⁻] = 16,75 mg SO₄²⁻.L⁻¹; [PO₄³⁻] = 9,60 mg PO₄³⁻.L⁻¹; [S]_{total} = 18,65 mg S.L⁻¹.</p> <p>Observações: Formação de FeS com o doseamento de FeCl₃. Existe maior % de retenção de Fe na decantação primária quando o T.R.H. na rede de drenagem é menor. Ou quando o local de doseamento do FeCl₃ na rede de drenagem se aproximava da ETAR.</p> <p>Reoxidação de FeS no tanque de arejamento (~2 mg O₂.L⁻¹) com remoção de PO₄³⁻ através de Fe_xPO₄(OH)_{3x-3}.</p>	(Gutierrez <i>et al</i> , 2010)

Dosagem de FeCl ₃ ou Fe	Observações	Referências
<p>Dose 25 mg FeCl₃.L⁻¹ 8.6 mg Fe.L⁻¹</p> <p>8,6 mg Fe : 0,77 mg S 11,2 mg Fe : 1 mg S 6,4 mol Fe : 1 mol S</p>	<p>Local de dosagem: Rede de drenagem. Remoção de H₂S.</p> <p>Características da A.R.: Água residual sintetizada em laboratório com água destilada e Na₂S. Sem interferências de outras substâncias (PO₄³⁻, CQO, ...).</p> <p>Observações: Na fase gasosa reduziu de 181 ppm de H₂S para 147 ppm de H₂S.</p>	<p>(Jegatheesan <i>et al</i>, 2015)</p>
<p>Dose 20 mg Fe : 1 mg S 11,5 mol Fe : 1 mol S</p>	<p>Local de dosagem Rede de drenagem à escala piloto. Remoção de H₂S.</p> <p>Características da A.R.: Água residual urbana.</p> <p>Observações: Formação de FeS. Obtenção de uma razão semelhante à estequiométrica teórica de redução de 0,5 mol de Fe³⁺ a Fe²⁺ por cada 1 mol de HS⁻ oxidado a S⁰. Em condições anaeróbias na rede de drenagem piloto é obtido uma taxa de redução do Fe³⁺ doseado de 1,32 mg Fe³⁺.L⁻¹.dia⁻¹. Reoxidação de FeS em ambiente aeróbio.</p>	<p>(Nielsen <i>et al</i>, 2005)</p>
<p>Dose 1 mol Fe : 1 mol S 1,74 mg Fe : 1,00 mg S</p>	<p>Local de dosagem: Rede de drenagem. Remoção de H₂S.</p> <p>Características da A.R.: Água residual urbana.</p> <p>Observações: Uso de lamas de ETA espessadas a 6,4% com Fe. Presença de 155 mg Fe.g SST⁻¹. Com a dose indicada verificou-se a passagem [15,5 – 19,8] mg S.L⁻¹ para [0,7 – 2,3] mg S.L⁻¹, e uma redução média de aproximadamente 91% de S. Redução de 13% de PO₄³⁻ no afluente à ETAR.</p>	<p>(Sun <i>et al</i>, 2015)</p>
<p>Dose [1,00 – 2,50] mol Fe : 1,00 mol de S [1,74 – 4,35] mg Fe : 1,00 mg de S</p>	<p>Local de dosagem: Rede de drenagem. Remoção de H₂S.</p> <p>Características da A.R.: Água residual urbana.</p> <p>Observações: Valores típicos de 9 ppm de H₂S na fase gasosa da rede de drenagem. Várias estratégias de remoção de H₂S, inclusive adição de FeCl₃ com eficiência de remoção de H₂S da fase gasosa de 88 a 100 %.</p>	<p>(Talaiekhosani <i>et al</i>, 2016)</p>
<p>Dose 0,6 mol Fe : 1 mol S 1,05 mg Fe : 1,00 mg S 61 mg FeCl₃.L⁻¹ 21 mg Fe.L⁻¹</p> <p>*L de água residual afluente.</p>	<p>Local de dosagem: Rede de drenagem à escala piloto. Remoção de H₂S.</p> <p>Características da A.R.: Água residual urbana.</p> <p>Observações: Em T.R.H. maiores, ou seja, menor caudal afluente no período noturno, existe predominância de condições anaeróbias que favorecem uma maior precipitação de FeS. Em T.R.H. menores, ou seja, maior caudal afluente no período diurnos, existe predominância de condições de maior O₂ dissolvido (aeróbias) que favorecem uma maior precipitação de FePO₄. Concentração de S total dissolvido na água residual depois do doseamento < 0,2 mg S.L⁻¹.</p>	<p>(Zhang <i>et al</i>, 2009)</p>

Dosagem de FeCl ₃ ou Fe	Observações	Referências
Digestor Anaeróbio		
<p>Dose mínima 7,40 mg Fe.g SST⁻¹, [SST] = 4,50% 333 mg Fe.L⁻¹</p> <p>Dose máxima 9,43 mg Fe.g SST⁻¹, [SST] = 4,50% 424 mg Fe.L⁻¹</p>	<p>Local de dosagem: Digestão anaeróbia na gama mesofílica (35°) à escala piloto com volume total de 1,50 L, e um volume de líquido de 0,75 L. Remoção de H₂S.</p> <p>Alimentação: lamas mistas de ETAR com 33 % L.P. : 67 % L.B. (% v/v) com [SST]_{média} = 4,50%.</p> <p>Características das L.D.: (-)</p> <p>Observações: A dosagem é feita na alimentação do digestor piloto. A dose mínima apresenta reduções do teor de H₂S no intervalo [57 – 77] % e redução de 5% de PO₄³⁻, e a dose máxima apresenta reduções do teor de H₂S no intervalo [76 – 87] % e redução de 20% de PO₄³⁻</p> <p>O uso de FeCl₃ é para controlo do H₂S no biogás. São obtidas maiores reduções do teor de H₂S no biogás com T.R.H. no digestor anaeróbio maiores.</p>	<p>(Abbott e Eskicioglu, 2015)</p>
<p>Dose – FeCl₃ 1,20 mg Fe.L⁻¹ : 1,00 mg S.L⁻¹ 0,67 mol Fe : 1,00 mol S</p> <p>Dose – FeCl₂ 1,4 mg Fe.L⁻¹ : 1 mg S.L⁻¹</p>	<p>Local de dosagem: Rede de drenagem, obra de entrada, decantação primária e linha sólida de tratamento de ETAR. Remoção de H₂S.</p> <p>Alimentação: (-)</p> <p>Características das L. D.: (-)</p> <p>Observações: Nota técnica. FeCl₃ é mais eficiente que FeCl₂. Relações estequiométricas.</p>	<p>(California Water Technologies, 2011)</p>
<p>Dose – teste inicial confirmada pelo teste em contínuo. 1,50 mol de FeCl₃ : 1,00 mol de S 0,52 mol de Fe : 1,00 mol de S 2,61 mg Fe.L⁻¹ : 1,00 mg S.L⁻¹</p> <p>*L de lamas no digestor ou afluentes ao digestor</p> <p>**Esta dose remove a totalidade do S dissolvido</p>	<p>Local de dosagem: Digestor anaeróbio na gama mesofílica (35 °C) à escala piloto com volume de 1 L para o estudo em contínuo e garrafas para a determinação rápida. Remoção de H₂S.</p> <p>Alimentação: No teste inicial lamas do digestor da ETAR com: [SST] = 5,10%; pH = 7,03; 15,95 mg S.L⁻¹; 224,00 mg PO₄³⁻.L⁻¹. No teste em contínuo solução sintética com inóculo inicial de lamas do digestor da ETAR com: [SST] = 5,94%; pH = 7,16; 10.65 mg S.L⁻¹; 196,30 mg PO₄³⁻.L⁻¹.</p> <p>Características das L. D.: No teste em contínuo: T.R.H. = 20 dia;</p> <p>Observações: A existência de co-precipitação de outros elementos Fe(OH)₃, FeS, FePO₄, FeCO₃. A dose foi suficiente para reduzir o teor de H₂S no biogás de > 1 000 a ~0 ppm ao fim de 5 dias.</p>	<p>(Charles <i>et al</i>, 2006)</p>

Dosagem de FeCl ₃ ou Fe	Observações	Referências
<p>Dose 1,8 mol Fe : 1 mol S 3,1 mg Fe : 1 mg S</p> <p>17 g FeCl₃.kg SST⁻¹, [SST]_{entrada} = 4,70 % 275 mg Fe.L⁻¹</p> <p>760 mg FeCl₃.L⁻¹ 262 mg Fe.L⁻¹ *L de lamas à entrada do digestor</p> <p>Dose 44 g FeCl₃ : 1 Nm⁻³ de biogás 15 136 mg Fe : 1 Nm⁻³ de biogás</p>	<p>Local de dosagem: Digestor anaeróbio na gama mesofílica (35°) à escala real de ETAR com volume total de 15 000 m³ (3 x 5 000 m³). Remoção de H₂S.</p> <p>Alimentação: [SST] = 4,70%.</p> <p>Características das L.D.: [SST] = 2,30%; T.R.H. de 20 dias.</p> <p>Observações: Dosagem de FeCl₃ nas lamas mistas à entrada do digestor. Mas mesmo assim o teor de H₂S encontrava-se nos 2 300 mg.Nm⁻³ ou 1 515 ppm.</p> <p>Estudo económico à melhor alternativa económica entre continuação e aumento da dose de FeCl₃ e o micro arejamento de O₂ concentrado. É eleito o micro arejamento como melhor alternativo, sendo o custo do FeCl₃ de 230 €.ton⁻¹ e pressupondo-se um aumento do custo em 25% ao longo de 20 anos.</p>	<p>(Díaz <i>et al</i>, 2015)</p>
<p>Dose – Rede de drenagem [14,5 – 58,1] mg FeCl₃.L⁻¹ [5 – 20] mg Fe.L⁻¹ *L de caudal afluente</p> <p>Dose – Digestor anaeróbio 78 mg FeCl₃.L⁻¹ 27 mg Fe.L⁻¹ *L de lamas a digestão **Esta dose precipita o S total dissolvido</p>	<p>Local de dosagem: Rede de Drenagem à escala piloto. Remoção de H₂S. Digestor anaeróbio na gama mesofílica (35 °C) à escala piloto com volume líquido de 1 L. Remoção de H₂S.</p> <p>Alimentação: Água residual urbana para rede de drenagem à escala piloto. Contém [SO₄²⁻] = 15,3 mg S.L⁻¹; [S]_{total} = 15,5 mg S.L⁻¹ e PO₄³⁻ = 6,9 mg PO₄³⁻.L⁻¹.</p> <p>No digestor 0,2 L de L.B. do tanque de arejamento piloto da reoxidação do FeS e o resto 0,3 L de L.P., 0,3 L de L.B. e 0,2 L de inoculo de digestor de ETAR. [SST] = 3,0% e pH = [7,0 – 7,5].</p> <p>Características das L.D.: (-)</p> <p>Observações: Formação de FeS na rede de drenagem piloto pela adição de FeCl₃. Possibilidade da ETAR acumular no seu processo até 20 vezes o valor de ferro doseado na rede de drenagem, isto considerando um T.R.H. médio de 12 horas na ETAR e uma idade de lamas de 10 dias.</p> <p>Reoxidação de FeS no tanque de arejamento (~2 mg O₂.L⁻¹) com remoção de PO₄³⁻ através de Fe_{1,3}PO₄(OH)_{0,9}.</p> <p>Posterior resolubilização do Fe³⁺ e PO₄³⁻ na digestão anaeróbia, provenientes do Fe_{1,3}PO₄(OH)_{0,9} obtido no tanque de arejamento piloto. A libertação de Fe³⁺ possibilita o controlo do H₂S no digestor e nova precipitação para formar FePO₄.</p> <p>Libertação de PO₄³⁻ que corresponde a um aumento em ~300% do PO₄³⁻ em solução no digestor anaeróbio. A libertação de PO₄³⁻ possibilita a formação de estruvite e o acumular de P no ciclo de tratamento da ETAR.</p>	<p>(Ge <i>et al</i>, 2013)</p>

Dosagem de FeCl ₃ ou Fe	Observações	Referências
<p>Dose 1 000 mg FeCl₃.L⁻¹ 344 mg Fe.L⁻¹</p> <p>2 000 mg FeCl₃.L⁻¹ 688 mg Fe.L⁻¹</p> <p>*L de água residual afluyente</p>	<p>Local de dosagem: Digestor anaeróbico na gama mesofílica (35 °C) à escala piloto com um volume de (-) L e com biomassa fixa. Remoção de H₂S.</p> <p>Alimentação: Água residual de industria de curtumes.</p> <p>Características da A.R.: Elevado teor de SO₄²⁻, H₂S e Cl⁻. [SO₄²⁻]_{média} = 1 200 mg SO₄²⁻.L⁻¹; pH = [5 – 7] e TRH = [2,4 – 10,5] dia.</p> <p>Observações: O FeCl₃ obteve melhores resultados relativamente à adição de Fe(OH)₃ ou lamas químicas com elevado teor em Fe.</p> <p>A dosagem de FeCl₃ provocou redução de volume de biogás produzido. A dosagem de 344 mg Fe.L⁻¹ provocou uma redução de 34% no volume de biogás produzido e dosagem de 688 mg Fe.L⁻¹ provocou uma redução de 40%. Não se verificou diminuição de remoção de CQO. A redução de biogás poderá dever-se à inutilização de CQO por parte do Fe, possível formação de complexos.</p>	<p>(Genschow <i>et al</i>, 1997)</p>
<p>Dose 219,7 mg FeCl₃.L⁻¹ 75,6 mg Fe.L⁻¹</p> <p>Doseamento de choque 720,1 mg FeCl₃.L⁻¹ 247,7 mg Fe.L⁻¹</p> <p>*L de volume de digestor</p>	<p>Local de dosagem: Digestor anaeróbico na gama mesofílica (35 °C) à escala piloto com volume de líquido de 20 L. Remoção de H₂S.</p> <p>Alimentação: macroalgas marinhas; pH = 7,6; [SO₄²⁻] = 40,0 mg SO₄²⁻.L⁻¹; [PO₄³⁻] = 90 mg PO₄³⁻.L⁻¹.</p> <p>Características das L.D.: T.R.H. = 10 dia; [SST] = 2,32%; pH = 7,5; condutividade elétrica = 8 920 μS.cm⁻¹; [SO₄²⁻] = 55,7 mg SO₄²⁻.L⁻¹.</p> <p>Observações: Adição direta de FeCl₃ no digestor. No doseamento de choque com FeCl₃ o pH baixou para o valor mínimo de 6,6. Não foi observado redução/aumento na produção de metano no biogás. Inicialmente, o biogás continha 10 500 ppm de H₂S, após o tratamento de choque registou-se uma redução de 5 000 ppm de H₂S no biogás.</p>	<p>(Haghighatafshar, 2012)</p>
<p>Dose – Usada na ETAR 11 g Fe.kg SST⁻¹ *kg de SST afluyente à digestão / desidratação</p> <p>Dose – noutras ETAR 756 mg Fe.L⁻¹ *L de lamas a digestão</p> <p>Dose 3,5 mol Fe : 1 mol P 6,3 mg Fe : 1,0 mg P 2,1 mg Fe : 1,0 mg PO₄³⁻</p>	<p>Local de dosagem: Digestor anaeróbico na gama mesofílica (35 °C) à escala real de ETAR. Remoção de estruvite.</p> <p>Alimentação: (-)</p> <p>Características das L.D.: (-)</p> <p>Observações: Redução de 2 000 ppm de H₂S para aproximadamente 200 ppm de H₂S. ETAR com tratamento biológico e remoção de fósforo. Etapa da digestão anaeróbia com problemas de estruvite.</p> <p>Um segundo doseamento de FeCl₃ antes das centrifugas da desidratação para reter PO₄³⁻ e evitar que este volte pelas escorrências à obra de entrada da ETAR.</p> <p>Problemas com a corrosão provocada pelo sulfureto de hidrogénio (H₂S) nas caldeiras. Substituição total destes equipamentos.</p>	<p>(Lee <i>et al</i>, 2009)</p>

Dosagem de FeCl ₃ ou Fe	Observações	Referências
<p>Dose estequiométrica 3 mol FeCl₃ : 1 mol de PO₄³⁻ ou 486,60 mg FeCl₃ : 94,97 mg PO₄³⁻ 2,1 mg Fe : 1 mg PO₄³⁻ *PO₄³⁻ à entrada da digestão</p> <p>Dose experimental (zona insaturada) 100 kg FeCl₃.ton SST⁻¹ ,[SST] = 2,00 % <u>688 mg Fe.L⁻¹</u> ou 13,5 mM FeCl₃.L⁻¹ 2 190 mg FeCl₃.L⁻¹ <u>753 mg Fe.L⁻¹</u></p> <p>Dose atual da ETAR 46 kg FeCl₃.ton SST⁻¹ ,[SST] = 2,00 % <u>316 mg Fe.L⁻¹</u> ou 7,2 mM FeCl₃.L⁻¹ 1 195 mg FeCl₃.L⁻¹ <u>410 mg Fe.L⁻¹</u> *L de volume de digestor</p>	<p>Local de dosagem: Digestor anaeróbio na gama mesofílica (35°) à escala real em ETAR com intrusão de água salgada na rede de drenagem que aumenta a presença de Mg²⁺. A ampliação para um tratamento biológico com remoção de fósforo (PO₄³⁻) potenciou o aumento deste elemento no digestor anaeróbio. Remoção de estruvite.</p> <p>Digestor anaeróbio na gama mesofílica (35 °C) à escala piloto com volume líquido de 4 L. Remoção de estruvite.</p> <p>Alimentação: mistura de 40 % L.P. e 60 % L.B. da ETAR (% v/v); [SST] = 3,60%.</p> <p>Características das L.D.: [SST] = 2,00%; T.R.H. = [12 – 15] dia; pH = 6,1 e alcalinidade = 4 300 mg CaCO₃.L⁻¹.</p> <p>Observações: Ensaio feitos em digestores anaeróbios piloto para posterior aplicação dos resultados nos digestores anaeróbios da ETAR.</p> <p>Problemas de estruvite. existiram tubagens com diâmetros de 203 mm, que em apenas um mês, passaram a ter um diâmetro de 38 mm. Doseamento de FeCl₃ para redução da formação de estruvite – MgNH₄PO₄.6H₂O. Interferências com a formação de precipitados de FeS e FeCO₃. Doses de FeCl₃ elevadas para permitir a remoção maioritária de PO₄³⁻ e manter a solução insaturada, evitando a formação de estruvite.</p> <p>Observou-se o aumento da produção de biogás, em média, de 11% (v/v), o aumento da [SST]_{média} em +0,3% à saída, a diminuição da redução de SSV em -1%, diminuição do pH e diminuição da alcalinidade.</p> <p>Teor de H₂S no biogás do digestor piloto de controlo sem FeCl₃ 100 ppm, no digestor piloto com FeCl₃ < 1 ppm.</p>	<p>(Mamais <i>et al</i>, 1994)</p>
<p>Dose 3,50 mol Fe : 1,00 mol S 5,22 mg Fe : 1,00 mg S</p>	<p>Local de dosagem: Digestor anaeróbio na gama termofílica (55 °C) à escala piloto. Remoção de H₂S.</p> <p>Alimentação: [SO₄²⁻] = 75 mg SO₄²⁻.L⁻¹; [SST] = 1,50 %.</p> <p>Características das L.D.: T.R.H. = 10 dia; [SST] = 4,00 %; [SO₄²⁻] = 0 mg SO₄²⁻.L⁻¹.</p> <p>Observações: Aumentando do pH de 6,7 para 8,2 diminuiu a concentração de H₂S de 2 900 ppm para 100 ppm pela passagem de H₂S para HS⁻, ou seja, uma redução de 97 %.</p> <p>Doseamento de FePO₄. Uso de FePO₄ aumenta o PO₄³⁻ disponível, mas por ser na gama termofílica (55 °C) o pKs da estruvite também se altera, e poderá não originar estruvite. Com o doseamento de FePO₄ verifica-se a redução de 2 400 ppm de H₂S para 100 ppm H₂S no biogás, ou seja, uma redução de 96 %. Verifica-se redução de 100 % do SO₄²⁻ contido nas lamas para digestão.</p>	<p>(McFarland e Jewell, 1989)</p>

Dosagem de FeCl ₃ ou Fe	Observações	Referências
<p>Dose 12,5 mg Fe. g SST⁻¹, [SST] = 2,50 % 312,50 mg Fe.L⁻¹ *L de lamas à entrada do digestor</p>	<p>Local de dosagem: Digestor anaeróbio na gama mesofílica (35 °C) à escala piloto com volume líquido de 2,5 L. Remoção de H₂S. Alimentação: mistura de 50 % L.P. e 50 % L. B. de ETAR. Características das L.D.: [SST] = 2,50%. Observações: Dose de Fe, na linha líquida para remoção de P, no intervalo [70 – 134] mg Fe. g SST⁻¹ de lamas biológicas em excesso. Adição de 3 mole de Fe por 1 mol de P removia cerca de 90% do P afluente na linha líquida da ETAR. No doseamento do digestor verifica-se um aumento da concentração de lamas desidratadas em +3%. Remoção de [50 – 95] % do teor de H₂S no biogás.</p>	<p>(Novak e Park, 2010)</p>
<p>Dose – mínima 50 mg Fe.g SST⁻¹ 840 mg Fe.L⁻¹ Dose – máxima 100 mg Fe.g SST⁻¹ 1 680 mg Fe.L⁻¹ *SST afluentes à digestão anaeróbia **L de lamas afluentes à digestão anaeróbia</p>	<p>Local de dosagem: Digestor anaeróbio na gama mesofílica (35 °C) à escala piloto com volume líquido de 4,8 L. Remoção de estruvite. Alimentação: lamas mistas com 33% de L.P. e 67% de L.B.; [SST] = 2,00 %; pH = 6,15 Características das L.D.: T. R. H. = 20 dias. Observações: Com a dosagem de FeCl₃ observa-se a redução de 80% de PO₄³⁺ solúvel no digestor. Sem dosagem, ocorre um aumento de 40% de PO₄³⁻ solúvel no digestor. Redução da produção de biogás nos primeiros dias de ensaio, seguida de estabilização. Redução do biogás, provavelmente, provocada por falta de aclimatização da biomassa ao reagente e, também, a facto de ser uma dose elevada.</p>	<p>(Ofverstrom <i>et al</i>, 2011)</p>
<p>Dose 12,5 mg FeCl₃.g SST⁻¹, [SST] = 2,50 % 312,5 mg FeCl₃.L⁻¹ 107,5 mg Fe.L⁻¹ *SST afluentes à digestão anaeróbia **L de lamas afluentes à digestão anaeróbia</p>	<p>Local de dosagem: Digestor anaeróbio na gama mesofílica (35 °C) à escala piloto com volume líquido de 2,5 L. Remoção de H₂S. Alimentação: lamas mistas com 50 % L.P. e 50 % L.B. de ETAR, [SST] = 2,50 %. Características das L. D.: (-) Observações: Redução de 1 000 ppm H₂S para < 100 ppm H₂S no biogás.</p>	<p>(Park e Novak, 2013)</p>

Dosagem de FeCl ₃ ou Fe	Observações	Referências
<p>Dose 200 mg Fe.L⁻¹.</p>	<p>Local de doseamento: Digestor anaeróbio na gama termofílica (55 °C) à escala piloto com um volume de 6 L.</p> <p>Alimentação: L.B.: [SST] = 3,97 %; pH = 6,36. Inoculo L.D.: [SST] = 6,89 %; pH = 6,85</p> <p>Características das L.D.: (-)</p> <p>Observações: O doseamento de FeCl₃ num digestor piloto de lamas biológicas na gama termofílica (55 °C) resultou num aumento da quantidade biogás produzido. Foi estimado um aumento de 13,8 m³ por kg de Fe adicionado.</p>	<p>(Yu <i>et al</i>, 2015)</p>

10.2. ANEXO 2 – ESQUEMA EXPERIMENTAL FINAL ADOTADO

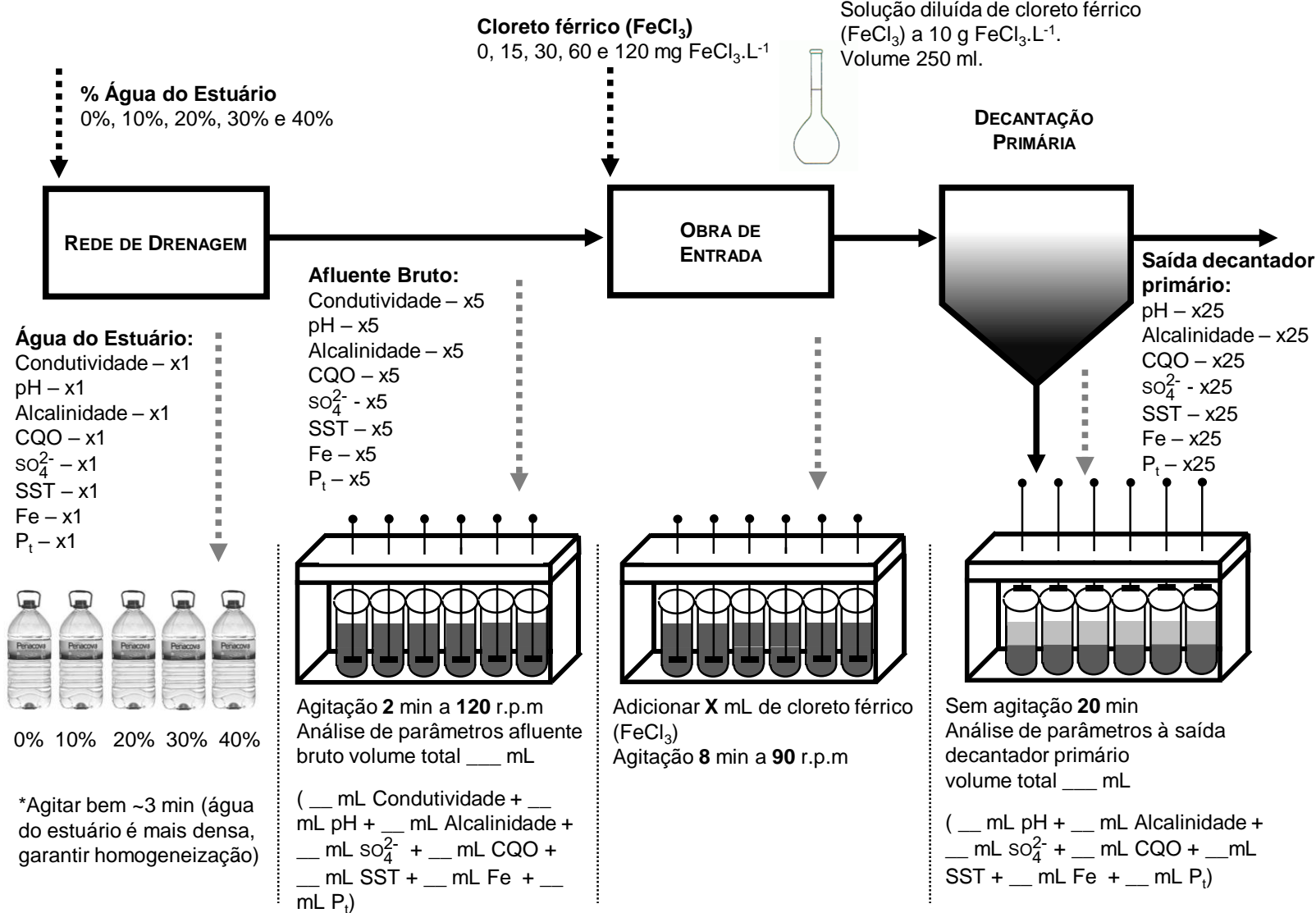


Figura 10-1 – Esquema do procedimento laboratorial experimental.

10.3. ANEXO 3 – RESULTADOS DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS REALIZADOS

Na totalidade foram realizados 4 ensaios experimentais. Estes ensaios permitiram obter dados e expressões que dão auxílio a alguns dos objetivos estudados. Estes resultados são obtidos através dos diversos protocolos experimentais idealizados ao longo deste trabalho. O protocolo experimental final é referido no anexo anterior.

- Resultados laboratoriais para elaboração da reta de condutividade elétrica em função da percentagem de volume de água salgada do estuário do Rio Tejo na água residual;
- Resultados laboratoriais para elaboração da reta de condutividade elétrica em função da concentração de sulfatos (SO_4^{2-}) em diversas soluções com água salgada do estuário do Rio Tejo e água residual;
- Resultados laboratoriais para a CQO;
- Resultados laboratoriais para os SST;
- Resultados laboratoriais para o pH;
- Resultados laboratoriais para a alcalinidade;
- Resultados laboratoriais para o fósforo;
- Resultados laboratoriais para o ferro;
- Resultados laboratoriais para os sulfatos;

Tabela 10-1 – Resultados experimentais para reta que associa a condutividade elétrica (20 °C) com a percentagem de volume de água salgada do estuário do Rio Tejo.

	Condutividade elétrica	% Volume de água salgada do estuário do Rio Tejo							
		0%	5%	10%	15%	20%	30%	40%	100%
	unidade								
Ensaio 1 - 03/04/2017	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	1 345	3 400		7 310	9 140	12 810		36 200
Ensaio 2 - 21/04/2017	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	1 207		5 660		9 830	13 840	17 740	39 600
Ensaio 3 - 17/07/2017	$\mu\text{S.cm}^{-1}$								
Ensaio 4 - 03/08/2017	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	1 076		6 430		11 510	16 330	20 800	
Geral – Valores médios geométricos	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	1 204	3 400	6 033	7 310	10 112	14 252	19 209	37 862

(Condutividade elétrica determinada a 20 °C)

Tabela 10-2 – Resultados experimentais para a reta que associa a condutividade elétrica (20 °C) com a concentração de sulfatos em soluções com diferentes percentagens de volume de água salgada do estuário do Rio Tejo.

	Parâmetros	% Volume de água salgada do estuário do Rio Tejo							
		0%	5%	10%	15%	20%	30%	40%	100%
	unidades								
Ensaio 1 - 03/04/2017	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	1 345	3 400		7 310	9 140	12 810		36 200
	$\text{mg SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$	121	147		272	313	530		
Ensaio 2 - 21/04/2017	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	1 207		5 660		9 830	13 840	17 740	39 600
	$\text{mg SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$	79		260		294	650	760	
Ensaio 3 - 17/07/2017	$\mu\text{S.cm}^{-1}$								
	$\text{mg SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$	80						650	2 395
Ensaio 4 - 03/08/2017	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	1 076		6 430		11 510	16 330	20 800	
	$\text{mg SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$	46		320		590	840	870	
Geral – Valores médios geométricos	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	1 204	3 400	6 033	7 310	10 112	14 252	19 209	
	$\text{mg SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$	76	147	288	272	379	661	813	*

(Valores dos sulfatos retirados dos resultados da Tabela 10-9)

(Condutividade elétrica determinada a 20 °C)

*(o valor 2 395 $\text{mg SO}_4^{2-}.\text{L}^{-1}$ associado ao ensaio 3 e 100 % de água salgada do estuário do Rio Tejo não foi considerado para a reta pois introduz algum erro na reta, devendo ser novamente determinado se possível)

Tabela 10-3 – Resultados experimentais para as determinações da CQO.

	FeCl ₃	CQO	% Volume de água salgada do estuário do Rio Tejo							
	mg FeCl ₃ .L ⁻¹	unidades	0%	5%	10%	15%	20%	30%	40%	100%
Ensaio 1 - 03/04/2017	Afluyente bruto	mg O ₂ .L ⁻¹	752	746		665	670	592		
	0	mg O ₂ .L ⁻¹								
	10	mg O ₂ .L ⁻¹	326	286		250	242	208		
	30	mg O ₂ .L ⁻¹	294	220		197	202	160		
	60	mg O ₂ .L ⁻¹	228	204		157	163	156		
Ensaio 2 - 21/04/2017	Afluyente bruto	mg O ₂ .L ⁻¹	659		628		570	532	440	
	0	mg O ₂ .L ⁻¹	435		452		366	295	236	
	25	mg O ₂ .L ⁻¹	296		272		266	243	208	
	50	mg O ₂ .L ⁻¹	287		230		196	152	147	
	100	mg O ₂ .L ⁻¹	180		162		142	147	121	
	150	mg O ₂ .L ⁻¹	93		77		33	79	79	
Ensaio 3 - 17/07/2017	Afluyente bruto	mg O ₂ .L ⁻¹	878						576	41
	60	mg O ₂ .L ⁻¹	130							
	100	mg O ₂ .L ⁻¹	118							
Ensaio 4 - 03/08/2017 *	Afluyente bruto	mg O ₂ .L ⁻¹	5 424		3 840		980	1 636	808	
	0	mg O ₂ .L ⁻¹	884		3 826		820	1 460	692	
	15	mg O ₂ .L ⁻¹	744		3 674		524	1 352	432	
	30	mg O ₂ .L ⁻¹	682		3 952		492	1 250	418	
	60	mg O ₂ .L ⁻¹	634		4 012		456	1 245	392	
	120	mg O ₂ .L ⁻¹	875		3 884		390	1 200	336	
Geral - Valores médios geométricos	Afluyente bruto	mg O ₂ .L ⁻¹	704	746	628	665	618	561	440	
	0	mg O ₂ .L ⁻¹	435		452		366	295	236	
	10	mg O ₂ .L ⁻¹	326	286		250	242	208		
	15	mg O ₂ .L ⁻¹								
	25	mg O ₂ .L ⁻¹	296		272		266	243	208	
	30	mg O ₂ .L ⁻¹	294	220		197	202	160		
	50	mg O ₂ .L ⁻¹	287		230		196	152	147	
	60	mg O ₂ .L ⁻¹	228	204		157	163	156		
	100	mg O ₂ .L ⁻¹	180		162		142	147	121	
	120	mg O ₂ .L ⁻¹								
Geral - Redução percentual	0	%	38%		28%		41%	47%	46%	
	10	%	54%	62%		62%	61%	63%		
	15	%								
	25	%	58%		57%		57%	57%	53%	
	30	%	58%	71%		70%	67%	71%		
	50	%	59%		63%		68%	73%	67%	
	60	%	68%	73%		76%	74%	72%		
	100	%	74%		74%		77%	74%	73%	
	120	%								
150	%	87%		88%		95%	86%	82%		

*(Os resultados obtidos no ensaio 4 não foram considerados na média geométrica Geral devido a uma possível descarga que interferiu com as determinações da CQO.)
(Determinado pelo kit LCK 714 da HACH 100 – 600 mg O₂.L⁻¹)

Tabela 10-4 – Resultados experimentais para as determinações de SST.

	FeCl ₃	SST	% Volume de água salgada do estuário do Rio Tejo							
	mg FeCl ₃ .L ⁻¹	unidades	0%	5%	10%	15%	20%	30%	40%	100%
Ensaio 1 - 03/04/2017	Afluyente bruto	mg SST.L ⁻¹								
	0	mg SST.L ⁻¹								
	10	mg SST.L ⁻¹								
	30	mg SST.L ⁻¹								
	60	mg SST.L ⁻¹								
Ensaio 2 - 21/04/2017	Afluyente bruto	mg SST.L ⁻¹	332		222		200	264	162	
	0	mg SST.L ⁻¹								
	25	mg SST.L ⁻¹								
	50	mg SST.L ⁻¹								
	100	mg SST.L ⁻¹								
	150	mg SST.L ⁻¹								
Ensaio 3 - 17/07/2017	Afluyente bruto	mg SST.L ⁻¹								
	60	mg SST.L ⁻¹								
	100	mg SST.L ⁻¹								
Ensaio 4 - 03/08/2017	Afluyente bruto	mg SST.L ⁻¹			90		218	165	172	
	0	mg SST.L ⁻¹	104	69			58	50	80	
	15	mg SST.L ⁻¹	30	28			28	23	24	
	30	mg SST.L ⁻¹	18	<10			20	18	18	
	60	mg SST.L ⁻¹	20	<10			22	13	10	
	120	mg SST.L ⁻¹	15	18			14	30	<10	
Geral - Valores médios geométricos	Afluyente bruto	mg SST.L ⁻¹	332		141		209	209	167	
	0	mg SST.L ⁻¹	104	69			58	50	80	
	10	mg SST.L ⁻¹								
	15	mg SST.L ⁻¹	30	28			28	23	24	
	25	mg SST.L ⁻¹								
	30	mg SST.L ⁻¹	18	<10			20	18	18	
	50	mg SST.L ⁻¹								
	60	mg SST.L ⁻¹	20	<10			22	13	10	
	100	mg SST.L ⁻¹								
	120	mg SST.L ⁻¹	15	18			14	30	<10	
Geral - Redução percentual	0	%	69%		51%		72%	76%	52%	
	10	%								
	15	%	91%	80%			87%	89%	86%	
	25	%								
	30	%	95%				90%	91%	89%	
	50	%								
	60	%	94%				89%	94%	94%	
	100	%								
	120	%	95%	87%			93%	86%		
150	%									

Tabela 10-5 – Resultados experimentais para as determinações do pH.

	FeCl₃	pH	% Volume de água salgada do estuário do Rio Tejo							
	mg FeCl ₃ .L ⁻¹	unidades	0%	5%	10%	15%	20%	30%	40%	100%
Ensaio 1 - 03/04/2017	Afluente bruto									
	0									
	10									
	30									
	60									
Ensaio 2 - 21/04/2017	Afluente bruto									
	0									
	25									
	50									
	100									
Ensaio 3 - 17/07/2017	Afluente bruto									
	60									
	100									
Ensaio 4 - 03/08/2017	Afluente bruto		7,43	7,37	7,32	7,29	7,26			
	0		7,61	7,46	7,41	7,43	7,36			
	15		7,42	7,33	7,31	7,27	7,20			
	30		7,37	7,25	7,65	7,24	7,16			
	60		7,31	7,10	7,05	7,01	7,00			
	120		6,94	6,76	6,74	6,72	6,64			
Geral - Valores médios geométricos	Afluente bruto		7,43	7,37	7,32	7,29	7,26			
	0		7,61	7,46	7,41	7,43	7,36			
	10									
	15		7,42	7,33	7,31	7,27	7,20			
	25									
	30		7,37	7,25	7,65	7,24	7,16			
	50									
	60		7,31	7,10	7,05	7,01	7,00			
	100									
120		6,94	6,76	6,74	6,72	6,64				
Geral - Redução percentual	0	%	0%	0%	0%	0%	0%			
	10	%								
	15	%	0%	1%	0%	0%	1%			
	25	%								
	30	%	1%	2%	0%	1%	1%			
	50	%								
	60	%	2%	4%	4%	4%	4%			
	100	%								
	120	%	7%	8%	8%	8%	9%			
150	%									

(Determinado a 20° C)

Tabela 10-6 – Resultados experimentais para as determinações da alcalinidade.

	FeCl₃	Alcalinidade	% Volume de água salgada do estuário do Rio Tejo							
	mg FeCl ₃ .L ⁻¹	unidades	0%	5%	10%	15%	20%	30%	40%	100%
Ensaio 1 - 03/04/2017	Afluyente bruto	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	0	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	10	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	30	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	60	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
Ensaio 2 - 21/04/2017	Afluyente bruto	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	0	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	25	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	50	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	100	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
Ensaio 3 - 17/07/2017	Afluyente bruto	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	60	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	100	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
Ensaio 4 - 03/08/2017	Afluyente bruto	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	316	300	305	298	250			
	0	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	340	290	295	261	240			
	15	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	320	273	278	249	229			
	30	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	311	261	261	231	211			
	60	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	281	226	234	202	187			
	120	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	224	182	187	144	137			
Geral - Valores médios geométricos	Afluyente bruto	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	316	300	305	298	250			
	0	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	340	290	295	261	240			
	10	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	15	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	320	273	278	249	229			
	25	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	30	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	311	261	261	231	211			
	50	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
	60	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	281	226	234	202	187			
	100	mg CaCO ₃ .L ⁻¹								
120	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	224	182	187	144	137				
Geral - Redução percentual	0	%	0%	3%	3%	12%	4%			
	10	%								
	15	%	0%	9%	9%	16%	8%			
	25	%								
	30	%	2%	13%	14%	22%	16%			
	50	%								
	60	%	11%	25%	23%	32%	25%			
	100	%	29%	39%	39%	52%	45%			
	150	%								

(Determinado pelo kit TNT 870 da HACH 25 – 400 mg CaCO₃.L⁻¹)

Tabela 10-7 – Resultados experimentais para as determinações do fósforo dos ortofosfatos.

	FeCl ₃	Fósforo	% Volume de água salgada do estuário do Rio Tejo							
	mg FeCl ₃ .L ⁻¹	unidades	0%	5%	10%	15%	20%	30%	40%	100%
Ensaio 1 - 03/04/2017	Afluente bruto	mg P.L ⁻¹								
	0	mg P.L ⁻¹								
	10	mg P.L ⁻¹								
	30	mg P.L ⁻¹								
	60	mg P.L ⁻¹								
Ensaio 2 - 21/04/2017	Afluente bruto	mg P.L ⁻¹								
	0	mg P.L ⁻¹								
	25	mg P.L ⁻¹								
	50	mg P.L ⁻¹								
	100	mg P.L ⁻¹								
Ensaio 3 - 17/07/2017	Afluente bruto	mg P.L ⁻¹								
	60	mg P.L ⁻¹								
	100	mg P.L ⁻¹								
Ensaio 4 - 03/08/2017	Afluente bruto	mg P.L ⁻¹	7,60	7,60	6,85	5,68	5,00			
	0	mg P.L ⁻¹	7,24	5,76	5,60	4,99	4,18			
	15	mg P.L ⁻¹	5,66	3,74	3,68	3,01	2,50			
	30	mg P.L ⁻¹	3,41	2,39	2,49	<2	<2			
	60	mg P.L ⁻¹	<2	<2	<2	<2	<2			
	120	mg P.L ⁻¹	<2	<2	<2	<2	<2			
Geral - Valores médios geométricos	Afluente bruto	mg P.L ⁻¹	7,60	7,60	6,85	5,68	5,00			
	0	mg P.L ⁻¹	7,24	5,76	5,60	4,99	4,18			
	10	mg P.L ⁻¹								
	15	mg P.L ⁻¹	5,66	3,74	3,68	3,01	2,50			
	25	mg P.L ⁻¹								
	30	mg P.L ⁻¹	3,41	2,39	2,49	<2	<2			
	50	mg P.L ⁻¹								
	60	mg P.L ⁻¹	<2	<2	<2	<2	<2			
	100	mg P.L ⁻¹								
120	mg P.L ⁻¹	<2	<2	<2	<2	<2				
Geral - Redução percentual	0	%	5%	24%	18%	12%	16%			
	10	%								
	15	%	26%	51%	46%	47%	50%			
	25	%								
	30	%	55%	69%	64%					
	50	%								
	60	%								
	100	%								
	120	%								
150	%									

(Determinado pelo kit TNT 845 da HACH [2 – 20] mg P.L⁻¹)

Tabela 10-8 – Resultados experimentais para as determinações do ferro.

	FeCl₃	Fe	% Volume de água salgada do estuário do Rio Tejo							
	mg FeCl ₃ .L ⁻¹	unidades	0%	5%	10%	15%	20%	30%	40%	100%
Ensaio 1 - 03/04/2017	Afluyente bruto	mg Fe.L ⁻¹								
	0	mg Fe.L ⁻¹								
	10	mg Fe.L ⁻¹								
	30	mg Fe.L ⁻¹								
	60	mg Fe.L ⁻¹								
Ensaio 2 - 21/04/2017	Afluyente bruto	mg Fe.L ⁻¹								
	0	mg Fe.L ⁻¹								
	25	mg Fe.L ⁻¹								
	50	mg Fe.L ⁻¹								
	100	mg Fe.L ⁻¹								
Ensaio 3 - 17/07/2017	Afluyente bruto	mg Fe.L ⁻¹								
	60	mg Fe.L ⁻¹								
	100	mg Fe.L ⁻¹								
Ensaio 4 - 03/08/2017	Afluyente bruto	mg Fe.L ⁻¹	0,79	1,10	1,40	1,80	2,00			
	0	mg Fe.L ⁻¹	1,90	0,74	0,76	0,96	1,90			
	15	mg Fe.L ⁻¹	1,90	1,40	1,90	1,70	1,90			
	30	mg Fe.L ⁻¹	1,60	2,80	1,70	1,70	1,30			
	60	mg Fe.L ⁻¹	1,90	2,50	1,80	1,90	1,40			
	120	mg Fe.L ⁻¹	1,50	2,60	1,60	3,60	1,80			
Geral - Valores médios geométricos	Afluyente bruto	mg Fe.L ⁻¹	0,79	1,10	1,40	1,80	2,00			
	0	mg Fe.L ⁻¹	1,90	0,74	0,76	0,96	1,90			
	10	mg Fe.L ⁻¹								
	15	mg Fe.L ⁻¹	1,90	1,40	1,90	1,70	1,90			
	25	mg Fe.L ⁻¹								
	30	mg Fe.L ⁻¹	1,60	2,80	1,70	1,70	1,30			
	50	mg Fe.L ⁻¹								
	60	mg Fe.L ⁻¹	1,90	2,50	1,80	1,90	1,40			
	100	mg Fe.L ⁻¹								
120	mg Fe.L ⁻¹	1,50	2,60	1,60	3,60	1,80				
Geral - Redução percentual	0	%								
	10	%								
	15	%	63%	73%	63%	67%	63%			
	25	%								
	30	%	84%	73%	84%	84%	87%			
	50	%								
	60	%	91%	88%	91%	91%	93%			
	100	%								
	120	%	96%	94%	96%	91%	96%			
150	%									

(Determinado por espectrometria atômica de emissão)

Tabela 10-9 – Resultados experimentais para as determinações dos sulfatos (SO_4^{2-}).

	FeCl₃	Sulfatos	% Volume de água salgada do estuário do Rio Tejo							
	mg FeCl ₃ .L ⁻¹	unidades	0%	5%	10%	15%	20%	30%	40%	100%
Ensaio 1 - 03/04/2017	Afluente bruto	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	121	147		272	313	530		
	0	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹								
	10	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	128	139		294	368	690		
	30	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	117	135		274	338	580		
	60	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	114	121		254	274	555		
Ensaio 2 - 21/04/2017	Afluente bruto	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	79		260		294	650	760	
	0	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	74		246		270	560	655	
	25	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	68		230		280	525	680	
	50	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	67		226		290	535	700	
	100	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	60		218		302	555	685	
	150	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	50		204		389	436	815	
Ensaio 3 - 17/07/2017	Afluente bruto	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	80						650	2 395
	60	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹							740	
	100	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹							740	
Ensaio 4 - 03/08/2017	Afluente bruto	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	46		320		590	840	870	
	0	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	55		320		610	850	1 100	
	15	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	73		350		520	870	1 100	
	30	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	66		330		540	710	1 100	
	60	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	58		300		790	570	1 100	
	120	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	85		310		590	840	1 100	
Geral - Valores Médios geométricos	Afluente bruto	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	77	147	288	272	379	661	755	2 395
	0	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	64		281		406	690	849	
	10	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	128	139		294	368	690		
	15	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	73		350		520	870	1 100	
	25	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	68		230		280	525	680	
	30	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	66		330		540	710	1 100	
	50	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	67		226		290	535	700	
	60	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	58		300		790	570	1 100	
	100	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	60		218		302	555	685	
	120	mg SO_4^{2-} .L ⁻¹	85		310		590	840	1 100	
Geral - Redução percentual	0	%	17%		3%		0%	0%	0%	
	10	%	0%	5%		0%	3%	0%		
	15	%	5%		0%		0%	0%	0%	
	25	%	11%		20%		26%	21%	10%	
	30	%	14%		0%		0%	0%	0%	
	50	%	14%		22%		23%	19%	7%	
	60	%	25%		0%		0%	14%	0%	
	100	%	22%		24%		20%	16%	9%	
	120	%	0%		0%		0%	0%	0%	
150	%	35%		29%		0%	34%	0%		

(Determinado pelo Kit TNT 864 da HACH [40 – 150] mg SO_4^{2-} .L⁻¹)(Os resultados dos sulfatos foram obtidos pelo método colorimétrico por precipitação do sulfato de bário (BaSO_4), este método não é muito correcto na presença excessiva dos cloretos introduzidos pela adição do cloreto férrico)

(FeCl_3). Com a adição de cloreto férrico (FeCl_3) existe a coprecipitação de outros precipitados com o bário disponível e causam interferências significativas nos resultados obtidos. Os resultados considerados válidos são os resultados sem a adição de cloreto férrico (FeCl_3): “Afluente bruto” e “0 mg $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ ”. O método mais indicado será por cromatografia iônica.)

