



TÉCNICO LISBOA



SULFURETOS EM SISTEMAS DE ÁGUAS RESIDUAIS E LIBERTAÇÃO DE GÁS SULFÍDRICO EM QUEDAS

Joana André Magalhães Alves

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia do Ambiente

Júri

Presidente: Dra. Maria Joana Castelo Branco de Assis Teixeira Neiva Correia

Orientador: Dr. José Manuel de Saldanha Gonçalves Matos

Vogais: Dra. Maria Adriana Cardoso

Vogais: Dra. Filipa Maria Santos Ferreira

Vogais: Eng.^a Natércia Mendes Matias

Maio de 2013

RESUMO

A libertação e controlo de gás sulfídrico em sistemas de saneamento, em particular em colectores e Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), tornou-se nas últimas décadas progressivamente mais relevante devido aos graves efeitos que provoca ao nível dos odores ofensivos, toxicidade e corrosão de infraestruturas. A proximidade de ETAR aos centros urbanos, os requisitos legais e exigências crescentes da comunidade, assim como o estado de septicidade das águas residuais devido aos longos períodos de transporte, constituem factores que contribuem para essa situação.

A ocorrência de condições anaeróbias, propícias à formação de sulfuretos, é potenciada por factores como temperatura, tempo de percurso e concentrações elevadas de matéria orgânica da massa líquida, conduzindo à anulação do oxigénio dissolvido e desenvolvimento de condições de septicidade. No entanto, apesar do avanço de conhecimentos científicos sobre sulfuretos em colectores de águas residuais e suas consequências, existem aspectos em relação aos quais o conhecimento é ainda incipiente. É o caso do efeito das quedas bruscas, na transferência de massa entre as fases líquida e gasosa, com efeitos na libertação de gás sulfídrico.

Nesse sentido, são apresentados os resultados de um conjunto de ensaios realizados em laboratório, com o objectivo de quantificar as taxas de libertação de gás sulfídrico em quedas bruscas, que frequentemente ocorrem em câmaras de visita, em sistemas de drenagem águas residuais. Para tal, foi construída uma instalação experimental para simular quedas de diferentes alturas, e foram executados ensaios para diferentes condições de caudal e de concentrações iniciais de sulfuretos na massa líquida. As concentrações de gás sulfídrico na atmosfera do sistema atingiram os 500 ppm, aumentando a quantidade total libertada com a altura de queda, que variou entre 2 e 27 mg. Os resultados evidenciam também a influência do caudal nos maiores valores observados, diminuindo o período de tempo para o qual os máximos valores são atingidos.

Palavras-chave: Águas residuais; gás sulfídrico; quedas bruscas; sulfuretos.

ABSTRACT

The release and control of the hydrogen sulfide in wastewater systems, mainly sewers and Wastewater Treatment Plants (WWTP), has become in the recent decades progressively more relevant due to the severe effects in terms of offensive odors, toxicity and infrastructures corrosion. Factors such as the proximity of WWTP to urban centers, legal requirements and community growing demands, as well as the wastewater septic state due to long transportation periods, contribute to that situation.

The occurrence of anaerobic conditions propitious to the formation of sulfides is enhanced by factors such as the temperature rise, route time and the high concentration of organic matter in the liquid phase, leading to the consumption of the dissolved oxygen and to the development of septicity conditions. However, and in spite of the advances in scientific knowledge of sulfides in sewer systems and their consequences, there are crucial aspects for which the knowledge is still incipient. This is the case, of the effect of free-fall drops in mass transfer, between the liquid and the gaseous phases, with effects on the release of hydrogen sulfide gas.

Therefore, in this dissertation the results of a set of laboratory experiments are presented thus quantifying the release rates of hydrogen sulfide in free-fall drops that frequently occur in wastewater drainage systems manholes. To attain that, an experimental installation was built to simulate drops of different heights, and experiments were performed for diverse flow and initial sulfide concentration in the liquid mass conditions. The concentrations of hydrogen sulfide gas in the atmosphere reaching 500 ppm, the total amount released from the bulk water increased with the drop height, and varied between 2 and 27 mg. Results also showed that increasing the flow rate decreases the time at which the maximum value was observed and increases its values.

Key-words: Hydrogen sulfide gas; sulfides; vertical drops; wastewater.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Manuel de Saldanha Matos, orientador científico desta dissertação, desejo expressar o meu profundo agradecimento pela oportunidade concedida, apoio, incentivo e disponibilidade durante o decurso do presente trabalho.

À Eng.^a Natércia Matias, um agradecimento muito especial pela colaboração, apoio e sugestões, ao longo do desenvolvimento de todo o trabalho. Pela ajuda prestada durante os ensaios experimentais em laboratório assim como pelas longas conversas, que influenciaram a concretização desta dissertação.

À Eng.^a Bárbara Alfaiate, Eng.^a Maria Susel e técnica Andreia Teixeira, do Centro de Análise Químicas do IST, agradeço a disponibilidade e grande ajuda ao nível do fornecimento de elementos e reagentes durante o trabalho laboratorial, assim como a ajuda prestada na preparação de soluções-padrão de sulfuretos e na calibração dos equipamentos de medição utilizados.

Ao técnico João Caetano, do Laboratório de Hidráulica, Recursos Hídricos e Ambiente do IST, agradeço a disponibilidade, amizade e dedicação na construção da instalação experimental e no decurso dos ensaios realizados.

A todos os meus amigos que, directa e indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho, pelo incentivo e demonstrações de carinho e amizade.

Finalmente, um profundo agradecimento aos meus pais, pela paciência, apoio e motivação constante durante esta etapa na minha vida, sem os quais não seria possível a concretização deste objectivo.

ÍNDICE DE TEXTO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Considerações Gerais.....	1
1.2	Âmbito e Objectivos	3
1.3	Organização da dissertação.....	4
2	FORMAÇÃO, LIBERTAÇÃO E OXIDAÇÃO DO SULFURETO DE HIDROGÉNIO	5
2.1	Aspectos Gerais.....	5
2.2	Aerobiose em sistemas de drenagem de águas residuais	5
2.3	Septicidade em sistemas de drenagem	13
2.4	Balanço de sulfureto de hidrogénio em sistemas de saneamento	16
2.4.1	<i>Mecanismos de formação de sulfuretos em colectores</i>	16
2.4.2	<i>Propriedades do sulfureto de hidrogénio</i>	21
2.4.3	<i>Concentração de sulfuretos na massa líquida</i>	22
2.4.4	<i>Formação e efeitos do gás sulfídrico</i>	27
2.5	Libertação de gás sulfídrico e ventilação em colectores	30
2.5.1	<i>Mecanismos de transferência ar-líquido do sulfureto de hidrogénio</i>	30
2.5.2	<i>Abordagens teóricas à transferência ar-líquido</i>	32
2.5.3	<i>Modelos de cálculo para libertação de H₂S</i>	34
2.5.4	<i>Ventilação em sistemas de drenagem</i>	37
2.6	Oxidação e corrosão sobre as paredes dos colectores.....	39
3	EFEITOS DE QUEDAS NA LIBERTAÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO. INSTALAÇÃO LABORATORIAL E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	41
3.1	Aspectos gerais.....	41
3.2	Descrição da instalação laboratorial.....	42
3.2.1	<i>Aspectos gerais</i>	42
3.2.2	<i>Reservatório</i>	43
3.2.3	<i>Sistema de bombagem</i>	43
3.2.4	<i>Módulo superior ou estrutura de queda</i>	44
3.2.5	<i>Módulos intermédios</i>	45
3.3	Equipamentos de medição	45
3.3.1	<i>Aspectos gerais</i>	45
3.3.2	<i>Medidor de caudal</i>	45

3.3.3 Sonda multiparamétrica para medição da concentração de oxigénio dissolvido	45
3.3.4 Espectrofotómetro e kits para medição da concentração de sulfuretos dissolvidos	47
3.3.5 Analisador multigás	49
3.4 Procedimentos Experimentais.....	50
3.4.1 Aspectos gerais	50
3.4.2 Ensaios de rearejamento.....	51
3.4.3 Ensaios de oxidação de sulfuretos	54
3.4.4 Ensaios de libertação de gás sulfídrico	55
4 EFEITOS DE QUEDAS NA LIBERTAÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS	57
4.1 Aspectos gerais.....	57
4.2 Ensaios de rearejamento (Tipo A).....	59
4.3 Ensaios de oxidação de sulfuretos (Tipo B)	67
4.4 Ensaios de libertação de gás sulfídrico (Tipo C)	73
5 SÍNTESE, CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PROSSEGUIMENTO DO ESTUDO.....	83
5.1 Conclusões	83
5.2 Sugestões para prosseguimento do estudo	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
ANEXOS	
A1. Cuidados a ter no manuseamento dos equipamentos de medição	A1
A2. Resultados ensaios do tipo A (Rearejamento)	A3
A3. Resultados ensaios do tipo B (Oxidação de HS ⁻)	A23
A4. Resultados ensaios do tipo C (Libertação de gás sulfídrico).....	A27

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1 - Rearejamento em quedas em sistemas de drenagem e de tratamento de águas residuais (Soares, 2003).	13
Quadro 2.2 - Espectro de toxicidade do gás sulfídrico e impacte de odor associado (adaptada de Matos,1992).	29
Quadro 3.1 - Alturas e características dos módulos que constituem a estrutura de queda.....	42
Quadro 3.2 - Características da sonda de medição da concentração de oxigénio dissolvido.	46
Quadro 3.3 - Características do equipamento de medição de sulfuretos dissolvidos.	47
Quadro 3.4 - Programa de Ensaios.	50
Quadro 4.1 - Valores mínimos e máximos iniciais, para os parâmetros de T, pH, ORP e condutividade.	57
Quadro 4.2 - Média dos valores iniciais e média da diferença registada entre o início e final dos ensaios, para os parâmetros de T, pH, ORP e condutividade.	57
Quadro 4.3 - Ensaios experimentais seleccionados para as várias alturas de queda e caudais.	59
Quadro 4.4 - Ensaios experimentais do tipo B, seleccionados para as várias concentrações de sulfuretos dissolvidos, alturas de queda e caudais.	68
Quadro 4.5 - Ensaios experimentais do tipo C seleccionados para as várias concentrações de sulfuretos totais, alturas de queda e caudais.	73
Quadro 4.6 - Taxas de remoção de sulfuretos para ensaios do tipo B e C, para $[HS^-]= 2.5$ mg/L, $h_q=0.90$ m e $Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s.	81
Quadro 4.7 - Taxas de remoção de sulfuretos para ensaios do tipo B e C, para $[HS^-]= 2.5$ mg/L, $h_q=0.30$ m e $Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s.	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Variação do quociente entre os coeficientes de rearejamento correspondentes a água residual (K_{2P}) (formulação de Pomeroy e Parkhurst, 1972) e da água pura (K_{2a}), em função da velocidade e do diâmetro do colector ($N=0.013 \text{ m}^{-1/3}\text{s}$, $h/D=0.25$) (adaptada de Matos, 1992)..	10
Figura 2.2 - Variação do quociente entre os coeficientes de rearejamento correspondentes a água residual (K_{2P}) (formulação de Pomeroy e Parkhurst, 1972) e da água pura (K_{2a}), em função da velocidade e do diâmetro do colector ($N=0.013 \text{ m}^{-1/3}\text{s}$, $h/D=0.67$) (adaptada de Matos, 1992)..	10
Figura 2.3 - Principais factores que intervêm no balanço de sulfuretos no interior da massa líquida e no balanço de gás sulfídrico na atmosfera de colectores (adaptada de Matos, 1992).....	15
Figura 2.4 - Esquema ilustrativo da formação, libertação e oxidação do ácido sulfídrico em colectores de água residual (Matos, 1992).....	16
Figura 2.5 - Processos envolvidos no ciclo de sulfuretos em sistemas de drenagem (adaptada de Yongsiri, 2004).	17
Figura 2.6 - Formação de sulfuretos em colectores de águas residuais - condições anaeróbias (adaptada de Matos, 1992).	18
Figura 2.7 - Dissociação entre H_2S e HS^- . Valores de pKa_1 obtidos a partir de EPA (1974) e APHA <i>et al.</i> (1995).	22
Figura 2.8 - Pressão parcial de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ em ppm em equilíbrio com concentração unitária de sulfuretos na fase líquida (a 20°C) (Yongsiri, 2004).	28
Figura 2.9 - Dissociação das espécies $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}/\text{HS}^-$ e processo de emissão do H_2S em redes de drenagem (adaptada de Yongsiri, 2004).	30
Figura 2.10 - Representação esquemática do mecanismo de transferência de massa de acordo com a teoria dos dois filmes (adaptada de Yongsiri, 2004).	33
Figura 2.11 - Distribuição da corrosão num colector de águas residuais (Matos, 1992).	40
Figura 3.1 - Fotografia (à esquerda) e representação esquemática (à direita) da instalação experimental.....	42
Figura 3.2 - Sistema de recirculação de água.....	43
Figura 3.4 - Fotografia das diferentes perspectivas do módulo superior.	44
Figura 3.3 - Representação esquemática de vistas do módulo superior: a) lateral; b) frontal e c) planta.	44
Figura 3.5 - Sonda de medição multiparamétrica - YSI 556 MPS.	46
Figura 3.6 - a) Imagem de um espectrofotómetro de marca S::CAN e b) Representação esquemática e dimensões do equipamento.	48
Figura 3.7 - Imagem do espectrofotómetro e acessórios usados e respectiva ligação à instalação experimental.....	48
Figura 3.8 - Kits de sulfuretos colorimétricos: a) modelo Microquant [®] b) modelo Aquaquant [®]	49
Figura 3.9 - Analisador portátil multigás modelo GFM130 GASDATA.	49
Figura 3.10 - Metodologia aplicada nos ensaios de rearejamento (Tipo A).....	53
Figura 3.11 - Metodologia aplicada nos ensaios de oxidação de sulfuretos (Tipo B).....	55
Figura 3.12 - Metodologia aplicada nos ensaios de libertação de gás sulfídrico (Tipo C).....	56
Figura 4.1 - Ensaios de rearejamento seleccionados a diferentes temperaturas, para os caudais de recirculação ($Q_1=0.09 \text{ L/s}$, $Q_2=0.18 \text{ L/s}$) e todas as alturas de queda ($h_q=0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).	60

Figura 4.2 - Evolução temporal da concentração de OD na massa líquida para $h_q=0.90$ m e $Q_2=0.18$ L/s, nos cinco ensaios realizados.....	61
Figura 4.3 - Evolução temporal da percentagem de OD/OD _{sat.} na massa líquida para $h_q=0.30$ m e $Q_1=0.09$ L/s, nos cinco ensaios realizados, padronizado para a temperatura de 20 °C.....	62
Figura 4.4 - Evolução da percentagem de OD/OD _{sat.} na massa líquida para $Q_1= 0.09$ L/s em função da altura de queda ($h_q= 0.30, 0.60, 0.90$ e 1.20 m).....	63
Figura 4.5 - Evolução da percentagem de OD/OD _{sat.} na massa líquida para $Q_2= 0.18$ L/s em função da altura de queda ($h_q= 0.30, 0.60, 0.90$ e 1.20 m).	63
Figura 4.6 - Evolução da percentagem de OD/OD _{sat.} na massa líquida, para $h_q=0.3$ m e dois caudais de recirculação, $Q_1= 0.09$ L/s e $Q_2= 0.18$ L/s.....	64
Figura 4.7 - Evolução da percentagem de OD/OD _{sat.} na massa líquida, para $h_q=0.90$ m e dois caudais de recirculação, $Q_1= 0.09$ L/s e $Q_2= 0.18$ L/s.....	64
Figura 4.8 - Evolução da percentagem de OD/OD _{med.} para diferentes temperaturas do líquido, $h_q= 0.30$ m e $Q_1=0.09$ L/s.	65
Figura 4.9 - Evolução da concentração de OD para diferentes temperaturas do líquido, $h_q= 0.30$ m e $Q_1=0.09$ L/s.	65
Figura 4.10 - Variação das concentrações de OD _{sat.} com a temperatura do líquido nos ensaios do Tipo A, A (+T), B e C, para o caudal $Q_1=0.09$ L/s e altura de queda $h_q=0.3$ m.	66
Figura 4.11 - Variação das concentrações de OD _{sat.} com a temperatura do líquido nos ensaios do Tipo A, B e C, para os caudais $Q_1=0.09$ L/s e $Q_2=0.18$ L/s e diferentes alturas de queda ($h_q=0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).	67
Figura 4.12 - Ensaio de oxidação de sulfuretos (pH \approx 11) para $[HS^-]_i= 1.0, 2.5$ e 5.0 mg/L, $h_q=0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m e para $Q_1=0.09$ L/s e $Q_2=0.18$ L/s.	69
Figura 4.13 - Evolução da percentagem de OD, em relação à saturação, e concentração de HS ⁻ na massa líquida (pH \approx 11) para, $[HS^-]_i= 5.0$ mg/L, $h_q= 0.60$ m e $Q_2=0.18$ L/s.....	69
Figura 4.14 - Evolução da percentagem de OD, em relação à saturação, e da concentração de HS ⁻ na massa líquida (pH \approx 11) para, $[HS^-]_i= 2.5$ mg/L, $h_q= 0.90$ m e $Q_2= 0.18$ L/s.....	70
Figura 4.15 - Evolução das concentrações de HS ⁻ na massa líquida (pH \approx 11) para $h_q=1.2$ m, $Q_2=0.18$ L/s e $[HS^-]_i= 1.0, 2.5$ e 5.0 mg/L.	71
Figura 4.16 - Evolução das concentrações de HS ⁻ na massa líquida (pH \approx 11) para $h_q=0.9$ m, $[HS^-]_i= 1.0, 2.5, 5.0$ mg/L e $Q_1= 0.09$ L/s ou $Q_2= 0.18$ L/s.....	71
Figura 4.17 - Evolução das concentrações de HS ⁻ na massa líquida (pH \approx 11) para $[HS^-]_i= 5.0$ mg/L, $Q_2= 0.18$ L/s e $h_q=0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m.	72
Figura 4.18 - Evolução das concentrações de HS ⁻ na massa líquida (pH \approx 11) para $[HS^-]_i= 2.5$ mg/L, $Q_2= 0.18$ L/s e $h_q=0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m.	72
Figura 4.19 - Evolução das concentrações de HS ⁻ na massa líquida (pH \approx 7) para $[HS^-]_i= 1.0, 2.5$ e 5.0 mg/L, $Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s e $h_q=0.3, 0.6$ e 0.9 m.	74
Figura 4.20 - Evolução das concentrações de H ₂ S na fase gasosa para $[HS^-]_i= 1.0, 2.5$ e 5.0 mg/L, $Q_1= 0.09$ L/s, $Q_2= 0.18$ L/s e $h_q=0.3, 0.6$ e 0.9 m.....	74
Figura 4.21 - Evolução das concentrações de HS ⁻ /H ₂ S na massa líquida (pH \approx 7) para $[HS^-]_i= 2.5$ mg/L, $Q_1=0.09$ L/s e $h_q=0.6$ m.	75
Figura 4.22 - Evolução das concentrações de HS ⁻ /H ₂ S na massa líquida (pH \approx 7) para, $[HS^-]_i= 2.5$ mg/L, $Q_1=0.09$ L/s e $h_q=0.9$ m.	75
Figura 4.23 - Evolução da concentração de H ₂ S na atmosfera para, $[HS^-]_i= 5.0$ mg/L, $Q_1= 0.09$ L/s e $h_q= 0.3, 0.6$ e 0.9 m.	76

Figura 4.24 - Evolução da massa de H ₂ S libertada da massa líquida para [HS ⁻] _i = 5.0 mg/L, Q ₁ =0.09 L/s e h _q = 0.3, 0.6 e 0.9 m.	77
Figura 4.25 - Evolução da concentração de H ₂ S no ar para, [HS ⁻] _i = 5.0 mg/L, Q ₂ =0.18 L/s e h _q = 0.3, 0.6 e 0.9 m.	77
Figura 4.26 - Evolução da concentração de HS ⁻ no líquido para, [HS ⁻] _i = 5.0 mg/L, Q ₁ =0.09 L/s e h _q = 0.3, 0.6 e 0.9 m.	78
Figura 4.27 - Evolução das concentrações de HS ⁻ no líquido (pH≈7) para h _q = 0.3 m entre Q ₁ =0.09 L/s e Q ₂ =0.18 L/s e [HS ⁻] _i = 1.0, 2.5 e 5.0 mg/L.....	78
Figura 4.28 - Evolução das concentrações de HS ⁻ no líquido para ensaios do tipo B (linha contínua) e tipo C (linha a tracejado) para, h _q = 0.9 m entre Q ₁ =0.09 L/s e Q ₂ =0.18 L/s e [HS ⁻] _i = 1.0, 2.5 e 5.0 mg/L.	79
Figura 4.29 - Evolução da massa de H ₂ S libertada e a absorvida da atmosfera para h _q = 0.3 m entre Q ₁ =0.09 L/s e Q ₂ =0.18 L/s e [HS ⁻] _i = 1.0, 2.5 e 5.0 mg/L.....	79
Figura 4.30 - Evolução da massa de H ₂ S libertada e a absorvida da atmosfera para h _q = 0.9 m entre Q ₁ =0.09 L/s e Q ₂ =0.18 L/s e [HS ⁻] _i = 1.0, 2.5 e 5.0 mg/L.....	80
Figura 4.31 - Evolução das concentrações de HS ⁻ no líquido para ensaios do tipo B (linha contínua) e tipo C (linha a tracejado) para, h _q = 0.9 m entre Q ₁ =0.09 L/s e Q ₂ =0.18 L/s e [HS ⁻] _i = 2.5 mg/L. 80	80
Figura 4.32 - Evolução das concentrações de HS ⁻ no líquido para ensaios do tipo B (linha contínua) e tipo C (linha a tracejado) para, h _q = 0.3 m entre Q ₁ =0.09 L/s e Q ₂ =0.18 L/s e [HS ⁻] _i = 2.5 mg/L..	82
Figura 4.33 - Evolução das concentrações de HS ⁻ no líquido para ensaios do tipo B (linha contínua) e tipo C (linha a tracejado) para Q ₁ =0.09 L/s entre h _q = 0.3 m e h _q = 0.9 m e [HS ⁻] _i = 2.5 mg/L.	82
Figura 4.34 - Evolução das concentrações de HS ⁻ no líquido para ensaios do tipo B (linha contínua) e tipo C (linha a tracejado) para Q ₂ =0.18 L/s entre h _q = 0.3 m e h _q = 0.9 m e [HS ⁻] _i = 2.5 mg/L.	82

SIMBOLOGIA

A seguinte lista apresenta os símbolos mais recorrentes nesta dissertação. Todos os símbolos apresentados na seguinte lista encontram-se igualmente definidos no texto, pelo menos aquando a primeira ocorrência.

a - constante.

A - área da secção do escoamento (m^2).

Al - alcalinidade do material.

A_1 - área da secção não molhada do colector (m^2).

b - largura superficial do escoamento (m).

b/p_1 - quociente entre a largura do superficial do escoamento e o perímetro molhado do colector.

C_A - concentração de sulfureto de hidrogénio na fase gasosa (mg/L).

CaO - óxido de cálcio.

CBO_5 - carência bioquímica de oxigénio aos 5 dias e a 20°C (mg/L).

c_{eq} - concentração de saturação de gás sulfídrico no ar, em equilíbrio com a concentração de sulfureto de hidrogénio em solução (mg/L).

ch_m, ch_j - concentração de gás sulfídrico, respectivamente a montante e a jusante do trecho de cálculo (mg/L).

CQO - carência química de oxigénio (mg/L).

CR - taxa média de corrosão do betão ou fibrocimento (mm/ano).

CR_f - taxa média de corrosão dos colectores de ferro fundido (mm/ano).

CRM - taxa máxima de corrosão do betão ou do fibrocimento (mm/ano).

$C_{S,SD}$ - concentração de saturação em termos de sulfuretos dissolvidos (mg/L).

C_{S,H_2S} - concentração de saturação de sulfureto de hidrogénio (mg/L).

C_w - concentração de sulfuretos dissolvidos na fase líquida (g/m^3).

dm - altura média do escoamento, dado pelo quociente entre a secção molhada e a largura superficial do escoamento (m).

D - diâmetro da conduta (m).

D_f - difusividade do gás sulfídrico no ar (m^2/s).

D_h - diâmetro hidráulico (m).

DO - défice de oxigénio (mg/L).

DO_0 - défice inicial de oxigénio (mg/L).

dS/dt - taxa de formação de sulfuretos, expressa em termos da concentração da massa líquida (mg/L).

E - eficiência do rearejamento.

E_f - espessura do filme laminar gasoso (m).

f - factor de resistência.

fa - factor de agravamento.

Fi - taxa de libertação do gás sulfídrico ($\text{g/m}^2\cdot\text{h}$).

Fi_0 - taxa de libertação do gás sulfídrico correspondente a uma atmosfera não poluída ($\text{g/m}^2\cdot\text{s}$).

Fi_1 - fluxo do gás sulfídrico para as paredes do colector ($\text{g/m}^2\cdot\text{h}$).

fOD - fluxo de oxigénio dissolvido ($\text{g/m}^3\cdot\text{s}$).

f_p - fracção do gás sulfídrico sobre as paredes do colector.

fS - fluxo de sulfuretos ($\text{g/m}^3\cdot\text{s}$).

g - aceleração da gravidade (m/s^2).

h - altura média do escoamento do ar (m).

H - diferença entre energias do escoamento por unidade de peso, a montante e a jusante da queda (m).

He - constante de Henry ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$)

ΔH_q - perda de carga na queda (m).

HS^- - ião hidrogenossulfureto.

HSO_4^- - ião bisulfato.

H_2S - sulfureto de hidrogénio.

H_2SA - concentração de gás sulfídrico na atmosfera do colector (p.p.m).

H_2SL - concentração de sulfureto de hidrogénio na massa líquida (mg/L).

H_2SO_4 - ácido sulfúrico.

i - inclinação do colector (m/m).

J - perda de carga unitária (m/m).

K - parâmetro de rearejamento na queda ou rugosidade absoluta.

K_a - parâmetro empírico.

K_b - constante empírica (m/h).

k_G - velocidade de transferência de massa do lado no filme biológico, do lado da fase gasosa (m/s).

K_L - velocidade global de transferência de massa (m/s).

k_L - velocidade de transferência de massa do lado no filme biológico, do lado da fase líquida (m/s).

$K_L a_{H_2S}$ - coeficiente global de transferência de massa do sulfureto de hidrogénio (m/h).

$K_L a_{O_2}$ - coeficiente global de transferência de massa do oxigénio (m/h).

K_p - constante empírica (m/h).

K_{s1}, K_{s2} - constantes de equilíbrio do processo de dissociação de sulfuretos.

$(K_2)_T$ - coeficiente de reaquecimento correspondente à temperatura T (h^{-1}).

L - extensão do trecho ou da conduta (m).

L_0 - extensão do trecho até se anular a concentração de oxigénio dissolvido (m).

M, m - constantes empíricas (m/h).

M_{lib} - massa de gás sulfídrico libertada (g/h).

M_{ox} - massa de gás sulfídrico oxidada sobre as paredes dos colectores (g/h).

OD - concentração de oxigénio dissolvido (mg/L).

OD_0 - concentração inicial de oxigénio dissolvido (mg/L).

OD_m, OD_j - concentrações de oxigénio dissolvido, respectivamente a montante e a jusante do trecho de cálculo (mg/L).

OD_S - concentração de saturação de oxigénio dissolvido (mg/L).

O_2 - oxigénio puro.

p - perímetro molhado (m).

p_1 - perímetro não molhado do colector (m).

$P_{p_{H_2S}}$ - pressão parcial de gás sulfídrico na atmosfera do colector (Pa).

q - razão entre a concentração de gás sulfídrico no ar e a concentração de equilíbrio definida pela Lei de Henry.

Q - caudal (m^3/s).

Q_{sc} - caudal correspondente à secção cheia (m^3/s).

R - raio hidráulico do escoamento (m).

r - razão de défices de oxigénio dissolvido.

r_{aa} - constante.

r_o - resistência global à transferência de massa.

r_d - taxa de redução de sulfuretos (mg/L.h).

R_e - taxa de emissão de sulfureto de hidrogénio (mg/L).

RF - factor de libertação.

r_G - resistência no filme biológico do lado da fase gasosa.

r_L - resistência no filme biológico do lado da fase líquida.

r_s - taxa de formação de sulfuretos ($g/m^2.h$).

S^0 - enxofre elementar.

S^{2-} - ião sulfureto.

SO_4^{2-} - ião sulfato.

$S_2O_3^{2-}$ - íão tiosulfato.

SST - sólidos suspensos totais.

S_d - concentração de sulfuretos dissolvidos na massa líquida (mg/L).

S_{lim} - concentração máxima de sulfuretos no trecho (mg/L).

S_m, S_j - concentração de sulfuretos, respectivamente a montante e a jusante do trecho de cálculo (mg/L).

S_t - concentração de sulfuretos totais na massa líquida (mg/L).

t - tempo de percurso (h).

T - temperatura da massa líquida (°C).

t_B - tempo total de bombagem (h^{-1}).

T_{cfb}/R - taxa de consumo no interior do filme biológico, expresso em termos da variação da concentração da massa líquida (mg/L.h).

T_{cil} - taxa de consumo de oxigénio no interior da massa líquida (mg/L.h).

$(T_{cil})_T$ - taxa de consumo de oxigénio à temperatura T (mg/L.h).

T_{ox} - taxa de oxidação de sulfuretos (mg/L.h).

t_R - tempo de retenção (h).

T_r - taxa de rearejamento (mg/L.h).

V - velocidade média do escoamento (m/s).

V_{ar} - velocidade do ar (m/s).

V_0 - volume da conduta (m^3).

Z_p - parâmetro empírico de Pomeroy.

$\alpha_{H_2S}, \beta_{H_2S}$ - factores de correcção relativos à emissão de sulfureto de hidrogénio.

γ - peso volúmico ($N.m^{-3}$).

θ - parâmetro empírico, que traduz o efeito da temperatura.

ν_{ar} - viscosidade cinemática do ar (m^2/s).

μ - viscosidade dinâmica ($N.s.m^{-2}$).

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

A partir da segunda metade do século XX, o crescimento demográfico, a industrialização, a urbanização, o uso intensivo da água nos processos produtivos e a poluição gerada pelo conjunto de actividades humanas, provocou uma drástica reavaliação do conceito de água como recurso renovável e abundante, desenvolvendo-se importantes esforços a nível global para a sua eficiente gestão.

A utilização da água por parte das comunidades gera, como principal consequência, a produção de águas residuais que provêm, na sua maioria, do uso da água em diversas aplicações, nomeadamente na indústria, no comércio e em actividades domésticas. A acção do Homem surge então como a principal responsável por interferir no ciclo hidrológico, dando origem ao designado “ciclo urbano” ou ciclo de utilização da água, ao longo do qual a água é sujeita a significativos processos de alteração.

As águas residuais domésticas, comparativamente diferentes das águas nas quais tiveram origem, são caracterizadas por conterem elevado conteúdo de matéria orgânica facilmente biodegradável e outras matérias poluentes, consideradas nocivas para a saúde pública. As características destes efluentes tornam recomendável a sua recolha e transporte, por intermédio de sistemas de colectores e emissários, para locais de tratamento adequado, Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), para posterior descarga em meio receptor.

De um modo geral, as principais tendências no controlo da poluição da água contribuíram para um maior desenvolvimento das infra-estruturas de saneamento básico, em especial nos grandes centros urbanos, com o objectivo de se promover a qualidade de vida das populações, a saúde pública, as actividades económicas e a protecção do meio ambiente. Efectivamente, a intensa e contínua expansão urbana tem criado, nos aglomerados e na sua envolvente geográfica, problemas e dificuldades ao desenvolvimento equilibrado e qualidade de vida do habitat urbano.

A maior complexidade e extensão dos sistemas de saneamento, em particular dos sistemas de drenagem de águas residuais, assumem especial relevância sobretudo quando originam elevados tempos de percurso, o que acarreta significativas alterações físicas, químicas e biológicas do efluente. A alteração da qualidade das águas residuais reflecte-se, especialmente, na variação das concentrações de oxigénio dissolvido, ião sulfato, tiosulfato e sulfuretos, assim como na alteração de potenciais de oxidação-redução, da carência bioquímica de oxigénio e do pH.

A formação de sulfuretos está directamente relacionada com a degradação anaeróbia da matéria orgânica, presente nas águas residuais urbanas, sendo o seu potencial de formação e de libertação dependente da composição das águas residuais, bem como da extensão e condições de escoamento nas redes de drenagem. A existência de condições anaeróbias, propícias à formação de compostos odoríferos, ocorre durante o transporte de afluentes ou, em ETAR, sendo potenciada com o aumento de temperatura, baixos potenciais de oxidação-redução, baixas velocidades de

escoamento e cargas orgânicas elevadas, que conduzem à diminuição do oxigênio dissolvido e contribuem para a criação de condições de septicidade. Nestas circunstâncias, pode ocorrer a libertação de compostos orgânicos como o dióxido de carbono, metano e gás sulfídrico, para a atmosfera dos sistemas de drenagem.

A formação de sulfuretos está associada à ausência de oxigênio dissolvido na massa líquida, constituindo o balanço de oxigênio um parâmetro de grande importância nos sistemas de drenagem de águas residuais. Se o consumo de oxigênio, ao longo dos trechos, não for compensado pelo rearejamento da massa líquida ou pela entrada de águas residuais com maior teor de oxigênio, rapidamente se atingem condições de anaerobiose, propícias à criação de sulfuretos.

Dentro desta problemática, assume especial relevância a libertação e controlo do sulfureto de hidrogênio (H₂S), uma das espécies de sulfuretos dissolvidos. Este composto, também conhecido por ácido sulfídrico ou gás sulfídrico, quando presente sob a forma gasosa, é responsável por efeitos nefastos no comportamento global dos sistemas, designadamente:

- a) odores intensos e desagradáveis, mesmo em pequenas concentrações;
- b) condições propícias à ocorrência de corrosão em colectores, câmaras de visita, estações elevatórias e órgãos de estações de tratamento, podendo levar à respectiva ruptura e colapso;
- c) formação de ambientes tóxicos e mortais no interior da atmosfera de colectores e espaços confinados, com deficientes condições de ventilação;
- d) contribuição para a ocorrência, em circunstâncias excepcionais, de atmosferas explosivas;
- e) contribuição para o mau ou irregular funcionamento de ETAR.

Caracterizado como moderadamente volátil, a libertação de gás sulfídrico da massa líquida torna-se expressiva, em condições de turbulência elevadas ou, em locais onde a interface ar-massa líquida seja significativa, como câmaras de transição entre condutas elevatórias/emissários e estações elevatórias em redes de drenagem. O processo de transferência de massa e libertação de H₂S através da interface ar-massa líquida é influenciado por um conjunto de características químicas e físicas, relacionadas tanto com a massa líquida como com a atmosfera dos colectores.

Factores como a concentração de sulfuretos no líquido, pH, turbulência, condições hidrodinâmicas e ventilação do ar, influenciam a formação de gás sulfídrico nas redes de drenagem, sendo considerados fundamentais para a determinação das taxas de libertação de H₂S. Das consequências associadas à libertação de gás sulfídrico em redes de drenagem, a emissão de odores tóxicos e a corrosão das infraestruturas de saneamento, constituem actualmente os impactos mais sensíveis em meios urbanos.

Os compostos odoríferos podem ser responsáveis por significativos desconfortos sociais, contribuindo para a crescente preocupação pública com a emissão de odores em infraestruturas de saneamento, conduzindo ao aumento do número de queixas por parte das comunidades. Várias razões têm sido apontadas como causas de descontentamento, nomeadamente: a maior proximidade das habitações às instalações elevatórias e de tratamento; o aumento da consciência dos direitos individuais; a grande ocupação e densidade populacional, insuficiente legislação ambiental e

fiscalização para o controlo dos odores. Também os efeitos do gás sulfídrico, em termos de corrosão, podem resultar em fortes consequências económicas, devido aos graves problemas estruturais que provocam nos colectores e emissários dos sistemas de drenagem.

Em Portugal, nas últimas décadas têm ocorrido diversos acidentes mortais por inalação de gás sulfídrico em ambientes mal ventilados, assim como casos de degradação e colapso de colectores, de inúmeros sistemas. O sistema de saneamento de Alcanena constitui um dos principais exemplos em Portugal, de um sistema com graves problemas do ponto de vista da corrosão e libertação de odores ofensivos e toxicidade, nomeadamente por afluírem à rede de drenagem os efluentes de mais de uma centena de unidades de produção ligadas à indústria dos curtumes, de carácter altamente poluente.

Dada a importância e efeitos do gás sulfídrico em sistemas de drenagem de águas residuais, na presente dissertação desenvolve-se um estudo teórico-experimental que incide nos aspectos relacionados com a oxidação e libertação de gás sulfídrico em quedas, locais onde a libertação desse gás e os seus efeitos se fazem sentir mais intensamente.

1.2. Âmbito e Objectivos

O impacte associado aos odores, originados pela formação e libertação de gás sulfídrico em redes de drenagem, tem sido investigado ao longo dos anos. Desde 1950, que diversas equações empíricas têm sido desenvolvidas para o cálculo do processo de transferência e libertação de gás sulfídrico (H_2S), o que tem levado ao aperfeiçoamento de vários modelos de cálculo, desenvolvidos para previsão de sulfuretos.

Apesar do avanço científico sobre as condições de libertação do gás sulfídrico em colectores, o conhecimento é ainda incipiente no que respeita aos factores que influenciam a transferência e libertação deste composto volátil, através da interface ar-massa líquida junto a locais de turbulência, como é o caso de quedas bruscas em câmaras de visita.

No âmbito desta dissertação foram realizados ensaios laboratoriais numa instalação piloto, desenvolvida no Laboratório experimental de Hidráulica, Recursos Hídricos e Ambiente do Instituto Superior Técnico. Esta instalação experimental, essencial para suportar a investigação teórica e avaliar os efeitos das transições e perturbações do escoamento na transferência de gases, nomeadamente (oxigénio e gás sulfídrico), permitiu simular os efeitos de quedas bruscas de diferentes alturas e identificar possíveis limitações na medição de H_2S , à escala experimental.

O principal objectivo do presente estudo foi investigar o processo de libertação de gás sulfídrico em quedas bruscas, para várias alturas de queda, vários caudais e concentrações iniciais de sulfureto de hidrogénio na massa líquida. No sentido de estimar a massa de H_2S libertada, houve que quantificar o rearejamento e a taxa de oxidação de sulfuretos no líquido, durante o processo de queda para as condições definidas, de forma a proceder-se ao balanço global de H_2S no sistema. No final do trabalho, discutem-se os resultados em função das variáveis testadas.

1.3. Organização da dissertação

Esta dissertação encontra-se organizada em cinco capítulos e quatro anexos, constituindo a introdução o Capítulo 1.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica, designadamente no que respeita ao balanço do sulfureto de hidrogénio em sistemas de saneamento. Ao longo do capítulo, são focados os principais aspectos relacionados com o escoamento de águas residuais em condições de aerobiose, sendo dado especial ênfase aos processos de transferência e libertação do sulfureto de hidrogénio e seus impactos na atmosfera dos colectores.

No Capítulo 3 descreve-se a instalação experimental construída em laboratório, assim como os vários equipamentos de medição usados na determinação da qualidade da fase líquida e gasosa para medição de (temperatura, pH, concentrações de oxigénio dissolvido, sulfuretos na massa líquida e gás sulfídrico). Os vários procedimentos experimentais adoptados durante os ensaios são também descritos no capítulo 3.

No capítulo 4 é feita a apresentação e análise dos resultados obtidos, para cada tipo de ensaio experimental designadamente (rearejamento, oxidação de sulfuretos e libertação de gás sulfídrico), com o processamento das medições realizadas estatisticamente e a determinação das relações entre variáveis.

Finalmente, no Capítulo 5, sintetiza-se o trabalho efectuado, apresentam-se as principais conclusões e sugerem-se algumas recomendações para futuros trabalhos desenvolvidos na área, salientando-se os aspectos relacionados com o aperfeiçoamento da instalação experimental desenvolvida.

No Anexo 1, são referidos os procedimentos e cuidados a ter no manuseamento dos equipamentos de medição usados em laboratório.

No Anexo 2, 3 e 4 apresentam-se todos os dados e resultados das medições efectuadas para os diferentes tipos de ensaios experimentais.

2 FORMAÇÃO, LIBERTAÇÃO E OXIDAÇÃO DO SULFURETO DE HIDROGÉNIO

2.1 Aspectos Gerais

A problemática dos odores ofensivos libertados em sistemas de drenagem de águas residuais tem vindo a adquirir cada vez mais relevância, devido aos custos e efeitos negativos associados. A emissão de substâncias voláteis em particular de gás sulfídrico, para a atmosfera dos colectores, é responsável por efeitos indesejáveis como odores desagradáveis, ambientes tóxicos e corrosão de obras e equipamentos originando por vezes, a deterioração e colapso total das infraestruturas.

A formação de odores em redes de drenagem ocorre essencialmente durante o transporte de águas residuais ao longo de sistemas longos e complexos. Nestes sistemas, verifica-se a permanência das águas residuais durante várias horas, favorecendo o estabelecimento de condições anaeróbias e, conseqüentemente, a formação de sulfuretos. Apesar de essas condições ocorrerem tipicamente em condutas sob pressão, os odores podem surgir em colectores gravíticos, em que a massa líquida contacta com o ar, estações de tratamento, câmaras de visita e estações elevatórias.

A septicidade ao longo dos sistemas deve-se, principalmente, à redução do ião sulfato (SO_4^{2-}) a sulfureto de hidrogénio (H_2S), por acção de bactérias sulfato-redutoras na ausência de oxigénio dissolvido (OD). Contudo, para além das interacções biológicas, outros factores favoráveis à formação de sulfuretos como, valores elevados de CBO_5 , temperatura e falta de auto-limpeza, intervêm nas reacções de oxidação bioquímica da matéria orgânica, contribuindo para a libertação de gases inorgânicos como o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e sulfureto de hidrogénio (H_2S).

O sulfureto de hidrogénio, também conhecido por ácido sulfídrico ou gás sulfídrico, quando emitido sob a forma gasosa para a atmosfera dos colectores, identifica-se frequentemente como o gás de maior impacto associado aos problemas de odor, toxicidade e corrosão em redes de drenagem de águas residuais. Segundo a *Environmental Protection Agency* (EPA, 1985), os prejuízos económicos e sociais provocados pela presença de gás sulfídrico em sistemas de drenagem e tratamento são incalculáveis, pelo que nas últimas décadas se têm desenvolvido vários estudos, com vista a prevenir e controlar os riscos e efeitos da septicidade.

No sentido de melhorar a compreensão dos efeitos provocados pela emissão de H_2S em sistemas de saneamento, o presente capítulo investiga globalmente os principais processos que intervêm no balanço de H_2S em colectores, incidindo especialmente na formação, oxidação e libertação em sistemas de drenagem de águas residuais.

2.2 Aerobiose em sistemas de drenagem de águas residuais

A qualidade das águas residuais, no que respeita ao comportamento dos sistemas, está intimamente associada à presença de oxigénio dissolvido. Num sistema de drenagem a presença de oxigénio dissolvido é um factor determinante para a decomposição da matéria orgânica pelos microrganismos, permitindo manter elevados potenciais redox e conseqüentemente prevenir a

formação de sulfuretos. Como principal parâmetro indicador da qualidade da água, é desejável que se mantenha em concentração suficiente nas águas residuais, de forma a garantir condições de aerobiose ao longo da rede de drenagem. No entanto, as condições nos sistemas são muito variáveis, quer no espaço quer no tempo, devido aos vários factores intervenientes:

- a) rearejamento em trechos rectos ou quedas;
- b) consumo no interior da massa líquida e consumo no interior do filme biológico ou sedimentos;
- c) maior ou menor quantidade de oxigénio ou de sulfuretos transportados pelas águas afluentes.

O rearejamento contribui para a manutenção dos sistemas em condições aeróbias, uma vez contribuir para o incremento do oxigénio dissolvido através da interface ar-massa líquida e em singularidades (junções, quedas e curvas, ressaltos hidráulicos e outros pontos onde tenha lugar a entrada de ar) em colectores com escoamento em superfície livre. Por outro lado, o decréscimo de oxigénio deve-se principalmente ao consumo por microrganismos presentes na massa líquida e na camada de biofilme através da oxidação bioquímica da matéria orgânica.

Assim, em função das características das águas residuais afluentes, a contribuição pode ser positiva ou não, em termos do balanço de oxigénio, permitindo avaliar as condições e potencialidade de formação de sulfuretos assim como o grau de oxidação biológica de sulfuretos formados no sistema. Considerando as condições referidas, a equação geral de balanço de oxigénio dissolvido em colectores pode ser apresentada pela expressão (2.1) (Parkhurst e Pomeroy, 1972)

$$dDO/dt = -Tr + Tcil + Tcfb/R \quad (2.1)$$

sendo,

DO - défice de oxigénio em relação à concentração de saturação (mg/L);

dt - intervalo de tempo (h).

Tr - taxa de rearejamento (mg/L.h);

$Tcil$ - taxa de consumo de oxigénio no interior da massa líquida (mg/L.h);

$\frac{Tcfb}{R}$ - taxa de consumo de oxigénio no interior do filme biológico, expressa em termos de concentração na massa líquida (mg/L.h);

R - raio hidráulico do escoamento (m).

Segundo EPA (1985), a presença de oxigénio dissolvido em sistemas de drenagem de águas residuais em concentrações superiores a 0.1 a 1 mg/L, não só inibe a formação de sulfuretos, como permite a sua redução, devido aos processos de oxidação que se desenvolvem.

Na presença de oxigénio, os sulfuretos podem ser oxidados química e biologicamente a sulfato (SO_4^{2-}), a enxofre elementar (S^0) ou a tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), de acordo com as seguintes reacções (EPA, 1985):



Em regra, e dadas as condições de pressão e turbulência dos sistemas de drenagem, assim como os valores de potencial redox da massa líquida, é comum prevalecerem as reacções (2.3) ou (2.4).

Na presença de sulfuretos, uma parte do oxigénio disponível é utilizada em reacções de oxidação dos sulfuretos e a outra em reacções de oxidação da matéria orgânica. Para concentrações de oxigénio dissolvido superiores a 1 mg/L, 20 a 30% são utilizados na oxidação de sulfuretos, sendo a restante parcela utilizada na reacção de oxidação da matéria orgânica. Para valores inferiores a 1mg/L, a percentagem passa para valores da ordem de 50% (EPA, 1985).

Em águas residuais “frescas”, a taxa de oxidação para taxas de consumo de oxigénio, situa-se entre 1 a 2 mg/L.h, aumentando para 10 a 15 mg/L.h, ou mesmo mais, no caso de águas residuais com tempos de percurso de várias horas. As taxas de consumo de oxigénio dependem então, do tempo de retenção das águas residuais, com um valor médio de 15 mg/L a uma temperatura de 15° C (Boon e Lister, 1974). Para tempos de percurso elevados, o grau de oxidação biológica em termos de remoção da carência bioquímica de oxigénio aos 5 dias (CBO₅), pode ser equivalente ou mesmo superior ao ocorrido num tratamento primário.

Em trechos de cabeceira a concentração de oxigénio dissolvido pode encontrar-se próximo do valor de saturação. No entanto, e à medida que o tempo de percurso vai aumentando, não só as condições de rearejamento se tornam mais desfavoráveis, como aumenta o consumo de oxigénio no interior da massa líquida. A concentração de oxigénio tenderá pois a anular-se se o sistema for suficientemente longo. A determinação da concentração de oxigénio em redes de drenagem de águas residuais é bastante difícil, dada a complexidade dos factores e parâmetros que intervêm no balanço de oxigénio, dos quais se salientam (Matos, 1992):

- a) variabilidade espacial e temporal do regime e características hidráulicas do escoamento, nomeadamente velocidade média e altura da água;
- b) variabilidade das características físico-químicas das águas residuais afluentes;
- c) acção erosiva das partículas em suspensão de natureza inorgânica e a heterogeneidade e irregularidade do filme biológico;
- d) fraca disponibilidade de oxigénio (por exemplo, em emissários ou interceptores, após significativo tempo de percurso das águas residuais no sistema);
- e) influência no balanço global de oxigénio dissolvido em colectores, da presença de ligações domiciliárias, quedas em câmaras de visita ou ocorrência de ressaltos hidráulicos.

Para além dos factores já referidos, o consumo de oxigénio na massa líquida é também influenciado pela temperatura, uma vez que as reacções de oxidação-redução são controladas por microrganismos cuja actividade é função da temperatura, conforme a equação (2.5):

$$(T_{cil})_T = (T_{cil})_{20} \theta^{(T-20)} \quad (2.5)$$

em que:

$(T_{cil})_T$ - taxa de consumo de oxigénio à temperatura T, (mg/L.h);

$(T_{cil})_{20}$ - taxa de consumo de oxigénio à temperatura de 20 °C, (mg/L.h);

θ - parâmetro empírico, que, em condições usuais, assume valores entre 1,04 e 1,13.

Vários autores sugerem valores diferentes para o parâmetro θ , pelo que a *American Society of Civil Engineers* (ASCE, 1989) recomenda para este parâmetro o valor de 1,07, valor este considerado aceitável para temperaturas inferiores a 30 °C. Para o consumo de oxigénio no interior do filme biológico, Pomeroy e Parkhurst (1972) apresentam a expressão empírica (2.6):

$$(T_{cfb})_{20}/R = 5,3 OD (JV)^{1/2}/R \quad (2.6)$$

em que:

$(T_{cfb})_{20}/R$ - taxa de consumo de oxigénio dissolvido no interior do filme biológico a 20 °C, expressa em termos da variação da concentração na massa líquida (mg/L.h);

OD - oxigénio dissolvido, (mg/L);

J - perda de carga unitária, (m/m);

V - velocidade média do escoamento, (m/s).

R - raio hidráulico do escoamento, (m);

Os autores consideram que o que condiciona e limita a taxa de oxidação da matéria orgânica é o oxigénio disponível e admitem ser ampla a disponibilidade de substrato orgânico e de certos nutrientes nas águas residuais. A taxa de consumo de oxigénio depende pois da disponibilidade de oxigénio e das condições de turbulência.

Segundo Matos (1992), esta expressão não é a mais adequada para colectores de pequeno diâmetro com elevadas concentrações de oxigénio, pelo que propõe outra expressão (2.7), com base em resultados experimentais obtidos na rede de drenagem da Costa de Caparica em Portugal, e com base nos próprios resultados obtidos por Pomeroy e Parkhurst em redes dos Estados Unidos da América. A expressão (2.7) considera a independência entre o consumo no biofilme e a concentração de oxigénio na massa líquida:

$$(T_{cfb})_{20}/R = 10,9 (JV)^{1/2}/R \quad (2.7)$$

As grandezas representadas nesta expressão têm o significado descrito anteriormente. Foi considerado, deste modo, que a taxa de consumo de oxigénio depende das condições de turbulência. Assim, e com base nas expressões apresentadas, é possível quantificar o consumo de oxigénio em colectores de águas residuais e avaliar o balanço de oxigénio, trecho a trecho.

No que se refere ao rearejamento, para que não ocorra a formação de sulfuretos nos sistemas, a taxa de rearejamento deve ser superior à taxa de consumo de oxigénio. O cálculo do valor da taxa

de rearejamento pode ser obtido mediante a expressão (2.8), Thomann e Muller (1989) (citados em Ferreira, 1998):

$$T_r = K_2 \times DO \quad (2.8)$$

sendo,

T_r - taxa de rearejamento (mg/L.h);

K_2 - coeficiente de rearejamento (h^{-1});

DO - déficit de oxigénio (mg/L).

A taxa de rearejamento depende do déficit de oxigénio e do coeficiente de rearejamento. O coeficiente de rearejamento depende de vários factores, tais como a temperatura, humidade, natureza e composição da massa líquida (presença de sobrenadantes, salinidade e concentração de substâncias tenso-activas) e características hidráulicas do escoamento, como altura média e velocidade ou turbulência. O efeito da temperatura neste coeficiente é representado pelo parâmetro θ , como indicado na expressão (2.9):

$$(K_2)_T = (K_2)_{20} \theta^{(T-20)} \quad (2.9)$$

sendo,

$(K_2)_T$ - coeficiente de rearejamento correspondente à temperatura T (h^{-1});

$(K_2)_{20}$ - coeficiente de rearejamento correspondente à temperatura de 20 °C (h^{-1});

θ - parâmetro empírico, em condições normais de temperatura e turbulência assume valores entre 1,016 e 1,024.

T - temperatura da massa líquida (°C).

Várias fórmulas foram propostas para o cálculo do coeficiente de rearejamento, da qual se destaca a proposta por Pomeroy e Parkhurst (1972) equação (2.10), aplicável a águas residuais em colectores:

$$(K_2)_T = 0,96/dm \left[1 + 0,17 \frac{V^2}{g \times dm} \right] (J \times V)^{3/8} \times \theta^{(T-20)} \quad (2.10)$$

sendo,

$(K_2)_T$ - coeficiente de rearejamento (h^{-1});

dm - profundidade do escoamento, dada pelo quociente entre a secção molhada e a largura superficial do escoamento, (m);

g - aceleração da gravidade (m/s^2).

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

J - perda de carga unitária (m/m);

θ - parâmetro empírico, em condições normais de temperatura e turbulência assume valores entre 1,016 e 1,024.

Nas Figuras 2.1 e 2.2, são apresentadas as curvas de variação do quociente entre os coeficientes de rearejamento correspondentes a água residual (de acordo com a expressão (2.10)) e água isenta de poluição. Estas curvas são apresentadas em função do diâmetro do colector e da velocidade média do escoamento, para as diversas alturas relativas de escoamento ($h/D=0.25$ e 0.67).

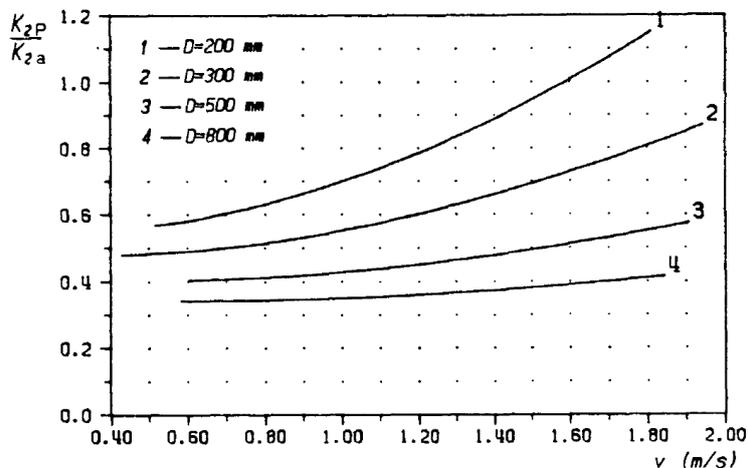


Figura 2.1 - Variação do quociente entre os coeficientes de rearejamento correspondentes a água residual (K_{2P}) (formulação de Pomeroy e Parkhurst, 1972) e da água pura (K_{2a}), em função da velocidade e do diâmetro do colector ($N=0.013 \text{ m}^{-1/3}\text{s}$, $h/D=0.25$) (adaptada de Matos, 1992).

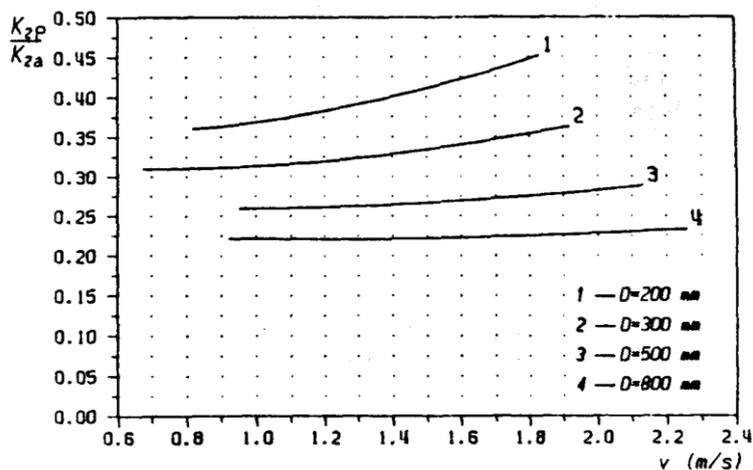


Figura 2.2 - Variação do quociente entre os coeficientes de rearejamento correspondentes a água residual (K_{2P}) (formulação de Pomeroy e Parkhurst, 1972) e da água pura (K_{2a}), em função da velocidade e do diâmetro do colector ($N=0.013 \text{ m}^{-1/3}\text{s}$, $h/D=0.67$) (adaptada de Matos, 1992).

A relação entre os coeficientes de rearejamento correspondentes, respectivamente, a águas residuais e a água pura, aumenta em regra, com a redução da velocidade média do escoamento e diminui com o aumento da altura relativa e diâmetro do colector.

Tal como referido anteriormente, o rearejamento nos colectores ocorre naturalmente através da superfície do líquido e aumenta com a existência de singularidades localizadas, como a existência de quedas. O maior contacto ar-massa líquida, motivado pela turbulência em quedas, favorece a transferência de oxigénio presente na atmosfera para a massa líquida.

Grande parte dos estudos descritos na literatura sobre rearejamento da água em resultado da turbulência criada por estruturas hidráulicas refere-se à qualidade da água dos rios. A maioria dos trabalhos de investigação concentra-se sobretudo, no estudo do rearejamento em açudes e cascatas e em ensaios em modelo usando água limpa ou pouco poluída, a jusante de estações de tratamento de águas residuais (e.g., Avery e Novak 1978, Nakasone 1987, Watson *et al.* 1998, Kim e Walters 2001, Chanson 2002).

Embora se reconheça o benefício potencial de quedas em colectores no aumento da concentração de oxigénio, o número de estudos em protótipo com águas residuais é ainda limitado, ver Quadro 2.1. Tal como para os trechos rectos, a modelação do rearejamento em quedas assenta nos mesmos princípios (reações com cinética de primeira ordem), expressão (2.11):

$$(OD_S - OD_j)/(OD_S - OD_m) = \exp(-K_2 t) \quad (2.11)$$

em que:

OD_S - concentração de saturação em oxigénio dissolvido (mg/L);

OD_m - concentração de oxigénio dissolvido a montante da queda (mg/L);

OD_j - concentração de oxigénio dissolvido a jusante da queda (mg/L).

K_2 - coeficiente de rearejamento (h^{-1}).

t - intervalo de tempo (h).

Numa queda, a interacção e contribuição dos diversos mecanismos para o rearejamento e a dificuldade em quantificar com precisão o intervalo de tempo t , em que se processa o contacto das bolhas de ar com a massa líquida, torna pouco interessante, do ponto de vista prático, a expressão (2.11). Em regime permanente, a expressão (2.11) pode, no entanto, ser apresentada sob as seguintes formas (Matos, 1992):

$$(OD_S - OD_j)/(OD_S - OD_m) = DO_j/DO_m = 1 - K \quad (2.12)$$

$$OD_j = OD_m + K (OD_S - OD_m) \quad (2.13)$$

em que a constante K , parâmetro de rearejamento na queda, uma vez determinada, pode ser sucessivamente aplicada, para a mesma queda e para valores distintos das concentrações OD_S e OD_m . Nas expressões (2.12) e (2.13) DO_j (mg/L) e DO_m (mg/L) representam, respectivamente, os défices de oxigénio a jusante e a montante da queda. A razão de défices de oxigénio dissolvido (r), definida como a razão entre os défices de oxigénio dissolvido a montante e a jusante da queda (Pomeroy e Lofy, 1972) é usualmente utilizada como medida da eficiência de estruturas de queda no rearejamento:

$$r = (OD_S - OD_m)/(OD_S - OD_j) \quad (2.14)$$

Outros autores, conforme constam em Matos (1992), recorrem ao coeficiente E , designado por eficiência do rearejamento, para traduzirem a eficiência de estruturas de queda no aumento do teor de oxigénio dissolvido, como evidencia a equação (2.15):

$$E = 1 - \frac{1}{r} = (OD_j - OD_m)/(OD_s - OD_m) \quad (2.15)$$

Quando o rearejamento é nulo, isto é, quando as concentrações de oxigénio dissolvido a montante e a jusante da queda são iguais, a eficiência do rearejamento é nula, enquanto a razão de défices de oxigénio dissolvido se torna igual à unidade. Por outro lado, quando a concentração a jusante da queda é igual à concentração de saturação, ou seja, quando r tende para infinito, grandeza E igual a unidade.

Matos (1992) efectuou ensaios experimentais com água residual proveniente de colectores com diâmetro 200 mm, em quedas bruscas ou verticais, com alturas compreendidas entre 0.1 e 1.75 m. Os caudais não ultrapassaram, em regra, o valor de 1 L/s, e a temperatura da massa líquida esteve compreendida entre 18 e 19.5 °C. Aquele autor procedeu à comparação dos resultados obtidos com os calculados pelas expressões propostas por Thistlethwayte (1972) e Pomeroy e Lofy (1972), obteve as expressões (2.16) e (2.17), nomeadamente com um e dois coeficientes ou parâmetros de ajustamento.

$$r = e^{(0.29\Delta H_q)} \quad (2.16)$$

$$r = \frac{1}{e^{(0.125\Delta H_q^2 - 0.45\Delta H_q)}} \quad (2.17)$$

em que:

r - razão de défices de oxigénio dissolvido;

ΔH_q - perda de carga na queda (m).

As expressões propostas por Matos (1992) serão aplicáveis a quedas verticais em colectores de águas residuais de pequeno diâmetro e altura de queda inferior a cerca de 1.5 m. Em Matos (1992), é referido que a equação (2.16) pode ser substancialmente modificada e melhorada, tendo em conta outros factores como a qualidade da água, o caudal, a profundidade da água a jusante da queda e o tipo de queda.

Almeida (1999) efectuou 58 medições de rearejamento em quinze quedas em protótipo com diferentes características geométricas (quedas em rampa, quedas em rampa seguidas de curva, quedas verticais e quedas guiadas) e alturas de queda compreendidas entre 0.08 e 1.62 m, durante escoamento em tempo seco, no emissário da Laje do Sistema de Saneamento da Costa do Estoril. O caudal escoado variou entre 0.15 e 0.33 m³/s e a temperatura entre 19 e 22 °C.

Apesar da altura de queda ser considerada a principal variável que determina a razão de défices de oxigénio dissolvido, outros factores como a configuração geométrica da queda e rugosidade da soleira, as características do escoamento (caudal e altura de água a jusante da queda), o défice de oxigénio a montante da queda, a temperatura da água e a qualidade da água, são referidos por diversos autores como podendo ser relevantes para o rearejamento em quedas (Labocha, 1996). No Quadro 2.1 apresenta-se, uma síntese dos estudos efectuados por diversos autores, em protótipo, para quantificação do rearejamento em quedas e as expressões propostas, tendo em conta a influência de alguns dos factores mencionados.

Quadro 2.1 - Rearejamento em quedas em sistemas de drenagem e de tratamento de águas residuais (Soares, 2003).

Referência Bibliográfica	Condições experimentais	Âmbito do estudo	Expressão	Eq.
Quedas Verticais - Estudos em Protótipo				
MATOS (1991)	$0.1 < \Delta H_q \text{ (m)} < 1.75$ $Q \text{ (m}^3\text{/s)} \leq 0.001$ $h_t \text{ (m)} \cong 0.1$ $D \text{ (m)} = 0.2$ $18 \leq T \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 19.5$	Quedas verticais em colectores de águas residuais	$r = e^{0.29 \Delta H_q}$	(2.16)
			$r = 1/(e^{0.125 \Delta H_q^2 - 0.45 \Delta H_q})$	(2.17)
PINCINCE (1991)	$0.24 < \Delta H_q \text{ (m)} < 0.88$ $0.00064 < q \text{ (m}^2\text{/s)} < 0.034$ $0.07 < h_t \text{ (m)} < 0.51$ $15 \leq T \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 30$	Descarregadores em ETAR (DP: dec. primário; DS: dec. secundário)	DP: $\ln r = 0.042 \Delta H_q^{0.872} q^{0.509}$	(2.18)
			DS: $\ln r = 0.077 \Delta H_q^{0.623} q^{0.660}$	(2.19)
ZYTNER <i>et al.</i> (1998)	$0.3 \leq \Delta H_d \text{ (m)} \leq 0.62$ $0.0046 \leq Q \text{ (m}^3\text{/s)} \leq 0.031$	Descarregador Parshall em ETAR	$\ln r = 0.307 \Delta H_d^{1.66} h_t^{-0.96}$	(2.20)
ALMEIDA <i>et al.</i> (1999)	$0.08 < h_q \text{ (m)} < 1.62$ $0.15 \leq Q \text{ (m}^3\text{/s)} \leq 0.33$ $19 \leq T \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 22$	Quedas em colectores de águas residuais (queda vertical, em rampa e em rampa seguida de curva)	$r = 0.2784 h_q + 1$	(2.21)
			$r = e^{0.2386 h_q}$	(2.22)

Nota:

q - caudal por unidade de largura (m^2/s); h_q - altura de queda (cm); h_t - altura do colchão de água a jusante da queda (m); ΔH_d - diferença entre as alturas de água a montante da queda e do colchão de água a jusante do descarregador (m).

2.3 Septicidade em sistemas de drenagem

O desenvolvimento de condições de anaerobiose (ausência de oxigénio livre) em sistemas de drenagem constitui um motivo de preocupação, devido aos efeitos do gás sulfídrico. O problema associado a este tipo de condições está relacionado com o risco de formação de sulfuretos e consequentemente o estabelecimento de condições de septicidade.

A presença de sulfuretos em sistemas de águas residuais pode ter várias origens entre as quais se salientam (Matos, 1992):

- descarga de águas residuais industriais (por exemplo, da indústria de curtumes, da indústria petroquímica, da indústria da pasta de papel ou do processamento de matéria animal);
- infiltração de águas provenientes de aquíferos, onde a concentração de sulfuretos inorgânicos seja relevante;
- descarga de águas residuais domésticas, já sépticas, provenientes de poços de bombagem, onde a massa líquida permaneça várias horas;
- formação no interior do sistema, a partir de substâncias orgânicas e inorgânicas que contenham enxofre.

Em regra, a principal origem encontra-se associada à formação no interior dos sistemas municipais, podendo os compostos sulfurosos orgânicos e inorgânicos, contribuir para a formação de sulfuretos. Deste modo, os compostos de enxofre constituem a maioria dos compostos odoríferos associados a águas residuais.

As águas residuais domésticas contêm tipicamente 3-6 mg/l de compostos sulfurosos orgânicos, derivados essencialmente de material de origem proteica e do uso de detergentes de origem doméstica. Os compostos sulfurosos inorgânicos, sob a forma de sulfatos, estão presentes em maiores quantidades, entre 30-60 mg/l, podendo as concentrações mais elevadas de sulfatos resultar de infiltrações de água ou descarga de águas industriais (Gostelow, 2001).

As condições de septicidade ocorrem, na maioria dos casos, em sistemas de drenagem de águas residuais extensos e em colectores de grandes dimensões, como interceptores e emissários, mesmo que se cumpra os critérios regulamentares de dimensionamento, critérios de altura máxima (até $\frac{3}{4}$ da secção) e de auto-limpeza (velocidades superiores a 0.6 m/s), não sendo habituais nas restantes situações em que os critérios hidráulicos sejam cumpridos ou onde ocorra rearejamento natural significativo (Ferreira, 1998).

A ocorrência de septicidade é particularmente importante em condutas sob pressão, como consequência da ausência de rearejamento. Tendo em conta que os efeitos são sentidos a jusante e não tanto na conduta elevatória, o regulamento português (Decreto-Regulamentar n.º 23/95 de 23 de Agosto) refere que a transição para o colector gravítico deve ser feita com a mínima turbulência possível. Nas regiões mais quentes e para elevados teores de CBO_5 , o regulamento refere que o tempo de retenção não deve exceder os dez minutos, caso contrário deverá ser injectado ar comprimido, oxigénio ou outro tipo de produtos químicos oxidantes.

No caso de sistemas de drenagem constituídos por colectores gravíticos com escoamento em superfície livre, a concentração de sulfuretos na fase líquida, por norma, não atinge valores elevados, uma vez o escoamento se encontrar em contacto permanente com a atmosfera. Este facto torna possível que o oxigénio transferido pela interface ar-massa líquida (rearejamento) contribua para a oxidação da matéria orgânica, assim como para a oxidação dos sulfuretos formados, pelo que se reduz a massa de gás sulfídrico para o exterior do sistema.

Por outro lado, colectores gravíticos que entrem frequentemente em carga e trechos onde exista dificuldade em garantir critérios de auto-limpeza serão zonas problemáticas, em termos do controlo de septicidade. Nesse sentido, o Decreto-Regulamentar n.º 23/95 de 23 de Agosto contempla, também um conjunto de regras a ter em consideração em sistemas de drenagem com escoamento em superfície livre, como: a) imposição de um valor mínimo de velocidade; b) minimização da turbulência nos trechos a jusante de descarga de condutas elevatórias e c) limitação da altura de escoamento.

De facto, em trechos com maior risco de assoreamento/deposição de sedimentos, o tempo de retenção do efluente será mais elevado o que, conjuntamente com a deposição de sedimentos com elevada carga orgânica, baixos caudais e temperaturas da massa líquida elevadas, poderá proporcionar condições sépticas do escoamento (Hvitved-Jacobsen, 2000).

Em países ou regiões de clima com temperaturas médias elevadas, como Portugal, e onde frequentemente se escoam, nos sistemas, águas residuais com elevada concentração de matéria orgânica, existem maiores problemas de septicidade do que em países de clima mais frio. No entanto e de acordo com Matos (1992), existem sistemas em regiões frias como em Inglaterra, França, Dinamarca e Estados Unidos, onde foram referenciados efeitos especialmente graves provocados por condições de septicidade, devido ao escoamento de águas residuais nestes países se processar predominantemente sob pressão, ao longo desses sistemas de drenagem.

Apesar da influência da temperatura na formação de sulfuretos, este não é o único factor responsável. Parâmetros como: a composição da massa líquida, presença de oxigénio dissolvido, pH e potencial redox, desempenham também um papel relevante. De forma sucinta, o balanço de sulfuretos presentes em sistemas de drenagem é muito variável, quer no espaço quer no tempo, dividindo-se em três principais grupos os factores intervenientes no balanço de sulfuretos na massa líquida (ver Figura 2.3):

- formação no interior da massa líquida, do filme biológico e dos sedimentos, através de reacções de oxidação-redução de compostos orgânicos, ou das reacções de redução de substâncias inorgânicas e do ião sulfato;
- reacções com o oxigénio proveniente do rearejamento ao longo dos trechos ou do oxigénio transportado pelas águas afluentes, assim como as reacções de precipitação com os elementos metálicos e a libertação de gás sulfídrico para a atmosfera (maior em meios ácidos e com elevada turbulência);
- maior ou menor concentração de sulfuretos transportados pelas águas afluentes, quando comparada com a concentração de sulfuretos já presentes na massa líquida.

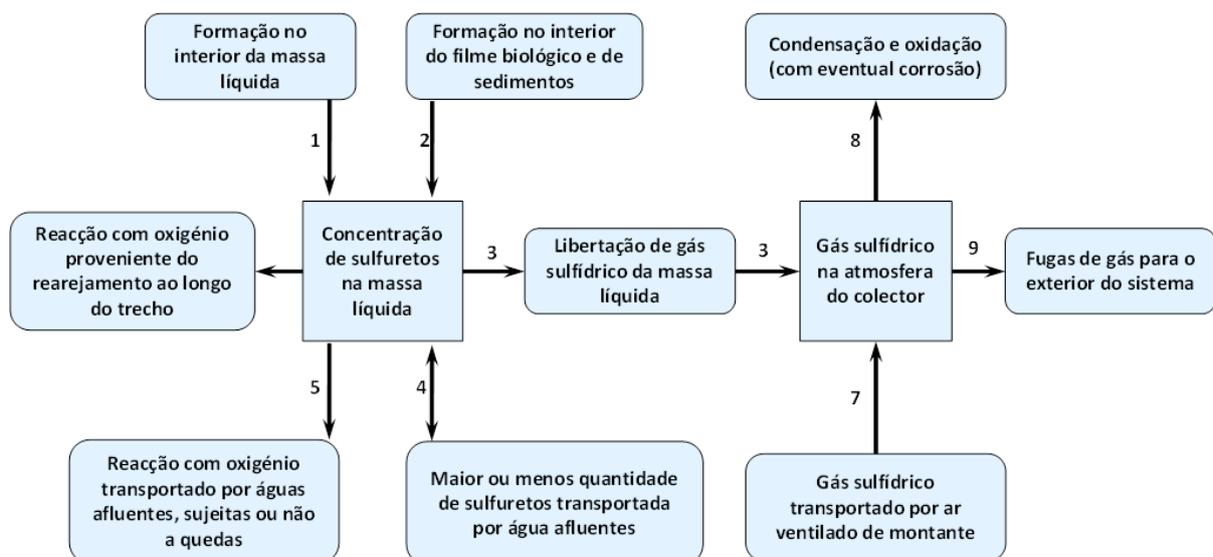


Figura 2.3 - Principais factores que intervêm no balanço de sulfuretos no interior da massa líquida e no balanço de gás sulfídrico na atmosfera de colectores (adaptada de Matos, 1992).

No geral, e após a sua formação, os sulfuretos são difundidos para a fase líquida, onde sofrem processos de transformação e transferência, até serem emitidos para a atmosfera dos colectores sob a forma de gás sulfídrico. Só o sulfureto de hidrogénio presente na fase aquosa $H_2S_{(aq)}$, é transferido através da interface ar-massa líquida para a atmosfera dos colectores.

Parte do sulfureto de hidrogénio que escapa da solução para a atmosfera do colector, pode ser oxidado nas superfícies expostas dos colectores, no caso de as condições ambientais serem favoráveis. A presença de humidade condensada nas superfícies expostas do colector, associada a condições térmicas e de disponibilidade de nutrientes na atmosfera e paredes do colector (enxofre, azoto e carbono), favorecem o processo de corrosão, por acção de microrganismos aeróbios autotróficos capazes de oxidar o sulfureto de hidrogénio a ácido sulfúrico (H_2SO_4).

A restante fracção do H_2S na forma gasosa, que é libertado da fase líquida mas não é condensado ou oxidado na superfície dos colectores, pode escapar do sistema de drenagem directamente para o exterior, ou permanecer na atmosfera dos colectores, originando um aumento da concentração de H_2S na atmosfera confinada do sistema. Na Figura 2.4 ilustram-se as várias etapas conducentes à formação, libertação e oxidação do sulfureto de hidrogénio em colectores de águas residuais.

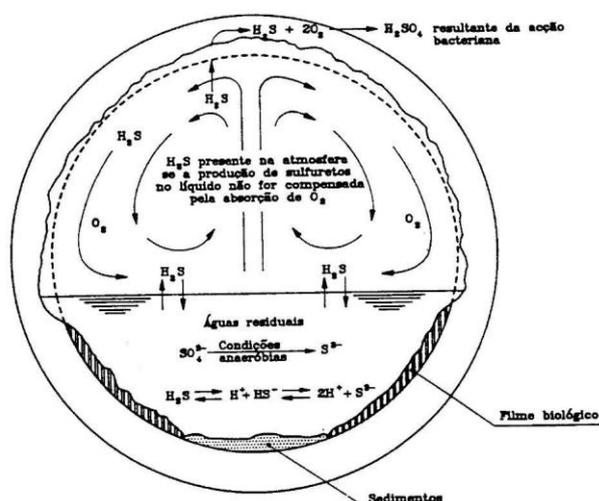


Figura 2.4 - Esquema ilustrativo da formação, libertação e oxidação do ácido sulfídrico em colectores de água residual (Matos, 1992).

No subcapítulo 2.4 desta dissertação, procede-se à descrição pormenorizada dos referidos processos e reacções envolvidas no balanço de sulfuretos, em sistemas de saneamento.

2.4 Balanço de sulfureto de hidrogénio em sistemas de saneamento

2.4.1 Mecanismos de formação de sulfuretos em colectores

Como referido, a presença de sulfuretos em águas residuais municipais resulta principalmente da redução bioquímica de compostos inorgânicos de enxofre. Embora elevadas concentrações de sulfuretos possam ser encontradas em resíduos industriais ou ocasionalmente nas águas subterrâneas, a sua presença em sistemas de drenagem de águas residuais é, em grande parte,

devida à redução bacteriológica de sulfato na ausência de oxigênio e na presença de matéria orgânica.

Para compreender estas e outras condições associadas à formação de sulfuretos, é fundamental conhecer os principais mecanismos associados a este processo, assim como os vários factores que influenciam a sua formação. Em sistemas de drenagem existem diferentes processos relacionados com o ciclo de sulfuretos, sendo que muitos destes decorrem tanto em condições anaeróbias como aeróbias, o que torna este ciclo especialmente complexo.

A maior parte dos processos que envolvem o ciclo de sulfuretos, ocorre em duas fases distintas: na fase líquida (inclui filme biológico e sedimentos) e na atmosfera dos colectores. A fase líquida surge associada a processos como a formação de sulfuretos, precipitação de sulfuretos metálicos e oxidação química e biológica, enquanto a atmosfera dos colectores está relacionada com a transferência e emissão de sulfureto de hidrogénio, oxidação nas paredes dos colectores e ventilação.

Na Figura 2.5, é representada a maioria dos processos relacionados com o ciclo de sulfuretos em sistemas de drenagem.

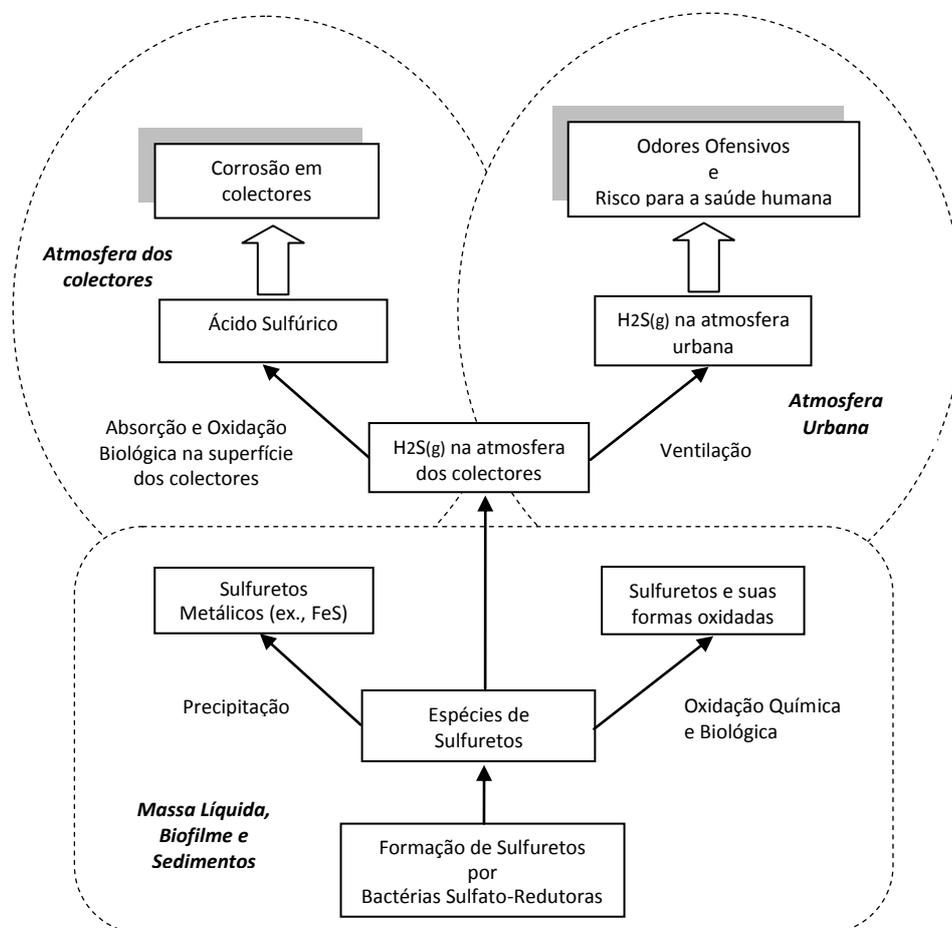


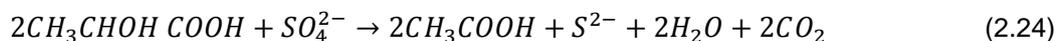
Figura 2.5 - Processos envolvidos no ciclo de sulfuretos em sistemas de drenagem (adaptada de Yongsiri, 2004).

O principal mecanismo responsável pela formação de sulfuretos na massa líquida é a redução do ião sulfato (SO_4^{2-}) a sulfureto de hidrogénio (H_2S), por intermédio de bactérias anaeróbias presentes nas águas residuais, conforme a reacção (2.23) (Hvitved-Jacobsen, 2002):



Na oxidação bioquímica da matéria orgânica, as bactérias removem átomos de hidrogénio das moléculas orgânicas, adquirindo no processo energia. Após uma série de reacções bioquímicas, os átomos de hidrogénio são transferidos para um receptor final, que pode ser um composto orgânico ou inorgânico. Em condições aeróbias, o oxigénio livre é o receptor final do hidrogénio, sendo a água o produto final da reacção (Matos, 1992).

Em condições anaeróbias, na ausência de oxigénio dissolvido e de nitratos, as bactérias anaeróbias podem promover a redução bioquímica do ião sulfato, tal como expressa a reacção (2.23), podendo substratos como, os ácidos láctico, acético e butírico, o etanol e metanol, servir como fonte de carbono e dador de electrões, variando a sua utilização de acordo com os microrganismos presentes. Alguns microrganismos anaeróbios são capazes de utilizar o hidrogénio como dador de electrões. As expressões (2.24) e (2.25) referem-se a reacções típicas de redução biológica do ião sulfato, usando distintos substratos como dadores de electrões (Matos, 1992):



A formação de sulfuretos ocorre predominantemente no interior do filme biológico e dos sedimentos, onde existem condições favoráveis à oxidação da matéria orgânica. Apenas em condutas sob pressão e em colectores com elevados tempos de percurso se dá a formação no interior da massa líquida. Na Figura 2.6, apresenta-se esquematizado o processo de redução do ião sulfato, em condições anaeróbias.

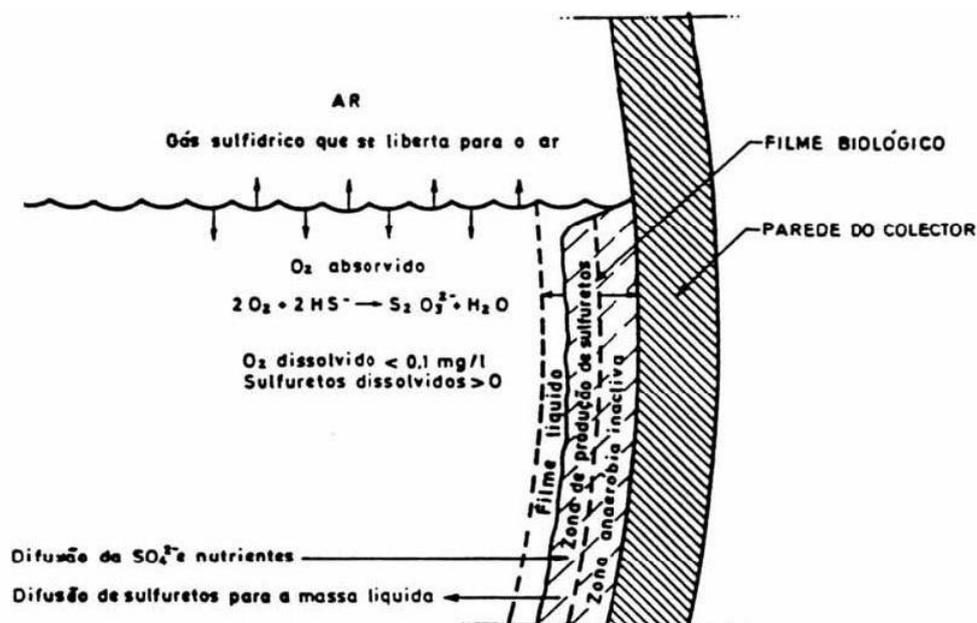


Figura 2.6 - Formação de sulfuretos em colectores de águas residuais - condições anaeróbias (adaptada de Matos, 1992).

Junto às paredes dos colectores, onde a velocidade e a turbulência do escoamento são menores, desenvolvem-se bactérias sulfato-redutoras aí depositadas (principalmente *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*) juntamente com os sólidos em suspensão, dando origem ao filme biológico. Com espessuras geralmente entre 0 e 1 mm, o filme biológico pode apresentar-se negro quando em presença de precipitados resultantes das reacções dos sulfuretos com os iões metálicos (ferro) presentes na massa líquida.

Na presença de oxigénio dissolvido, este difunde-se através do filme biológico, originando uma camada aeróbia. A extensão de penetração do oxigénio está intimamente associada à difusão e ao consumo levado a cabo pelos microrganismos aeróbios. Junto às paredes, devido à fraca disponibilidade de nutrientes, o filme biológico é anaeróbio e praticamente inactivo (EPA, 1985). Se as condições nas camadas superficiais do filme biológico se mantiverem em condições aeróbias, os sulfuretos e outros produtos formados nas camadas mais profundas são oxidados, não chegando a incorporar a massa líquida.

Quando o escoamento se dá em condições de septicidade, o filme biológico torna-se completamente anaeróbio. Neste tipo de condições, o crescimento é mais lento mas mais estável, atingindo-se geralmente maiores espessuras do biofilme. A presença de sulfureto de hidrogénio favorece a formação de microrganismos redutores.

A taxa de formação de sulfuretos em colectores de águas residuais que depende, no caso do escoamento com superfície livre, praticamente na totalidade da actividade do filme biológico. A formação de sulfuretos é determinada pela condição do biofilme (espessura e culturas presentes), que se relaciona com as características hidráulicas do escoamento e com a disponibilidade e natureza dos substratos, ou seja, dos nutrientes orgânicos e da substância receptora, em regra o ião sulfato (Matos, 1992).

A actividade do filme biológico está associada, a determinadas condições hidráulicas e ambientais, que assumem especial influência nas taxas de formação dos sulfuretos. Indicam-se em seguida, os parâmetros considerados mais relevantes:

- a) concentração de matéria orgânica e nutrientes;
- b) pH;
- c) temperatura;
- d) velocidade do escoamento;
- e) área superficial do escoamento;
- f) tempo de retenção;
- g) concentração de oxigénio dissolvido na massa líquida e valor de potencial redox;
- h) concentração de sulfuretos na massa líquida.

a) concentração de matéria orgânica e nutrientes

A matéria orgânica presente em águas residuais serve fundamentalmente como substrato para a redução de sulfato, sendo considerado o principal factor limitante na formação de sulfuretos.

Diversas substâncias orgânicas (como o etanol, metanol, ácido láctico, etc.) têm sido identificadas como potenciais substratos para as bactérias sulfato-redutoras.

De acordo com Thistlethwayte (1972), a taxa de produção de sulfuretos é proporcional à concentração de sulfato e à carência bioquímica de oxigênio (CBO_5). No entanto, encontra-se provado que, desde que a concentração do íon sulfato seja superior a 10 mg/L, não influencia a taxa de formação de sulfuretos (Matos, 1992). Apenas em casos excepcionais, como concentrações muito baixas, velocidades e condições de turbulência do escoamento quase nulas e espessuras do biofilme muito elevadas, poderá ocorrer limitação da formação de sulfuretos devido à falta de disponibilidade de sulfato.

b) pH

As proporções relativas de H_2S e do íon hidrogenossulfureto (HS^-) dependem do pH da água, que tem particular importância na avaliação do potencial de libertação de gás sulfídrico (H_2S) para a atmosfera do colector (Figura 2.7). A actividade das bactérias sulfato-redutoras aumenta, até certo ponto com o aumento de pH, desenvolvendo-se predominantemente em condições de pH entre 5,5 e 9 (Hvitved-Jacobsen, 2002).

c) temperatura

A temperatura influencia a actividade biológica dos microrganismos que promovem as reacções de oxidação-redução e também é importante, na medida em que condiciona a solubilidade de diversos compostos, o coeficiente de rearejamento e a libertação de gás sulfídrico para a atmosfera. Para um aumento de temperatura de 10 °C, refere-se que é duplicada a taxa de formação de sulfuretos (Matos, 1992 citando os resultados de Pomeroy e Bowlus).

d) velocidade de escoamento

A taxa de produção de sulfuretos não é directamente alterada pela velocidade de escoamento. Embora a diminuição na velocidade de escoamento provoque um aumento da camada de biofilme, crê-se que a camada produtora de sulfuretos (onde se encontram as bactérias sulfato-redutoras) se mantenha inalterada, sendo que esse acréscimo se reflecte fundamentalmente na espessura da camada inactiva, junto à parede do colector. A redução da velocidade tende a aumentar a espessura da camada laminar de escoamento, aumentando a distância e resistência que os nutrientes têm que percorrer para alcançar as bactérias sulfato-redutoras.

Por outro lado, o aumento da velocidade do escoamento tenderá a reduzir a espessura do biofilme devido ao aumento da erosão. Foi demonstrado que a formação de sulfuretos para uma velocidade do escoamento de 1,2 m/s não é significativamente diferente da que resulta de velocidades inferiores. De notar que quando a velocidade é inferior à velocidade mínima, a deposição de sólidos orgânicos na parte inferior da conduta pode ocorrer, dando origem a uma fonte adicional de sulfuretos.

e) área superficial

Os factores que afectam a superfície disponível para redução de sulfatos em sistemas de drenagem (perímetro molhado dos colectores) são: a velocidade de escoamento, diâmetro da conduta e o declive. Esses elementos controlam a altura de escoamento. Se a altura de água aumenta, há um acréscimo da superfície disponível para o desenvolvimento de biofilme.

f) tempo de retenção

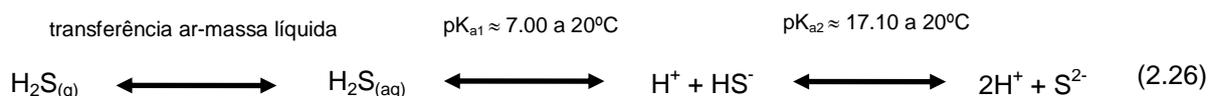
Com o aumento do tempo de retenção, o consumo de oxigénio aumenta, o potencial redox diminui e a matéria orgânica tem tendência a tornar-se cada vez mais solúvel (por hidrólise). Estas condições favorecem a actividade das bactérias sulfato-redutoras. Assim, no dimensionamento de colectores deve diminuir-se o tempo de retenção, de modo a limitar a actividade dos microrganismos e, conseqüentemente, a formação de sulfuretos. A redução do tempo de retenção pode ser obtida à custa de velocidades superiores do escoamento, ou seja, através de declives maiores dos colectores.

2.4.2 Propriedades do sulfureto de hidrogénio

De acordo com ASCE (1989), as águas residuais domésticas contêm, usualmente um ou mais compostos de enxofre, dos quais se destacam as principais espécies iónicas e moleculares inorgânicas: sulfato (SO_4^{2-}), bisulfato (HSO_4^-), enxofre elementar (S^0), sulfureto (S^{2-}), hidrogenossulfureto (HS^-) e sulfureto de hidrogénio (H_2S). Outros compostos inorgânicos existentes na natureza, como o ião tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) podem estar presentes em sistemas de drenagem. No entanto, devido à sua instabilidade encontram-se geralmente em pequenas concentrações.

Os sulfuretos (inorgânicos) existentes nos sistemas podem ser divididos em dois grupos: os solúveis e os insolúveis em água. Do primeiro grupo fazem parte o sulfureto de hidrogénio (H_2S), o ião hidrogenossulfureto (HS^-) e o ião sulfureto (S^{2-}) que podem, segundo EPA (1985), atingir entre 70% e 90% do total de sulfuretos presentes nas águas residuais. No segundo grupo, incluem-se os sulfuretos metálicos (FeS , ZnS , etc.). A percentagem de cada espécie varia consoante o valor de pH e os metais presentes. Em regra, os primeiros 0,25 mg/L de sulfuretos precipitam sob a forma de sais metálicos.

A dissociação do sulfureto de hidrogénio (ácido fraco) e o equilíbrio entre as várias espécies de sulfuretos é condicionado pelo pH da massa líquida, resultando na expressão de equilíbrio (2.26) (Yongsiri, 2004):



Onde pK_{a1} e pK_{a2} correspondem ao cologaritmo das constantes de equilíbrio (K_{a1} e K_{a2}) usadas na determinação da relação entre estas espécies (EPA, 1975; Steudel, 2000). Devido ao elevado valor de pK_{a2} , a espécie S^{2-} encontra-se presente em quantidades insignificantes nas águas residuais (por exemplo, inferior a 0.1% para pH de 14) pelo que se pode assumir que os sulfuretos

dissolvidos estão presentes em águas residuais, na prática, na forma de H_2S e HS^- . Assim, a dissociação dos sulfuretos dissolvidos, define-se por (2.27):

$$\log \frac{[HS^-]}{[H_2S]} = pH - pK_{a1} \quad (2.27)$$

Pelo que a fracção de H_2S relativamente aos sulfuretos dissolvidos (f), pode ser quantificada segundo a expressão (2.28):

$$f = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_{a1}}} \quad (2.28)$$

Na Figura 2.7, é possível observar a dissociação entre H_2S/HS^- em equilíbrio, com base no H_2S relativamente aos sulfuretos dissolvidos (f) a diferentes pH e temperaturas.

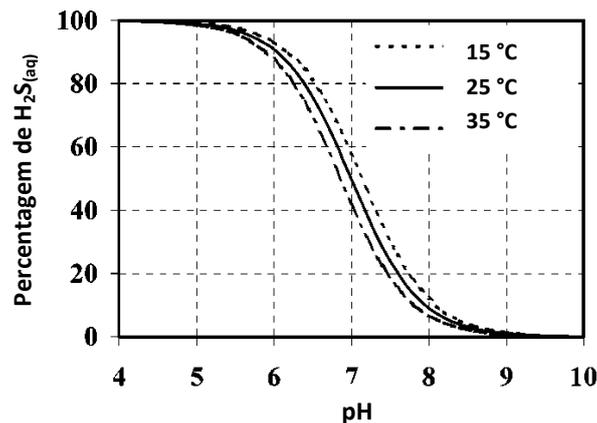


Figura 2.7 - Dissociação entre H_2S e HS^- . Valores de pK_{a1} obtidos a partir de EPA (1974) e APHA *et al.* (1995).

É importante assinalar que apenas a fracção de H_2S pode ser libertada da solução (Thistlethwayte, 1972; EPA, 1975; Hvitved-Jacobsen, 2002). De modo geral, os sulfuretos dissolvidos são usados como referência analítica, porque a libertação de H_2S é proporcional à presença de $H_{2S(aq)}$, resultado da dissociação H_2S/HS^- .

É possível observar, a partir da Figura 2.7 e em conjunto com a equação (2.27), que condições ácidas de pH deslocam o equilíbrio de dissociação no sentido de aumentar a fracção de H_2S , aumentando a taxa de libertação de gás sulfídrico. Por outro lado, condições alcalinas contribuem para reduzir a libertação de H_2S , por ser menor a fracção de H_2S na massa líquida. Deste modo, as proporções relativas H_2S/HS^- dependem do valor de pH, o que tem particular importância na avaliação do potencial de libertação de gás sulfídrico (H_2S) para a atmosfera dos colectores.

2.4.3 Concentração de sulfuretos na massa líquida

Têm sido propostas várias expressões para o cálculo da concentração de sulfuretos em condutas com escoamento sob pressão e colectores com escoamento em superfície livre. No caso de condutas sob pressão, a concentração de sulfuretos pode ser directamente estimada a partir da taxa de formação, uma vez que o rearejamento atmosférico e a libertação de gás sulfídrico da solução são nulos.

As expressões empíricas de cálculo mais divulgadas e correntemente empregues são as propostas por Pomeroy (1959) a que corresponde a expressão (2.29) e a de Boon e Lister (1974) expressão (2.30), ambas muito semelhantes. A expressão (2.29) considera, no entanto, que a formação de sulfuretos é directamente proporcional a CBO_5 , enquanto a expressão (2.30) considera, a formação proporcional à carência química de oxigénio (CQO).

$$dS/dt = K_p CBO_5 (1,57 + 4/D) 1,07^{(T-20)} \quad (2.29)$$

$$dS/dt = K_b CQO (1,57 + 4/D) 1,07^{(T-20)} \quad (2.30)$$

em que:

dS/dt - taxa de formação de sulfuretos, expressa em termos da concentração da massa líquida, mg/(L.h);

K_p - constante empírica, em geral igual a 0,001 (m/h);

CBO_5 - carência bioquímica de oxigénio aos 5 dias e a 20° C (mg/L);

D - diâmetro da conduta (m);

T - temperatura da massa líquida (°C);

K_b - constante empírica, em geral igual a 0,00023 (m/h);

CQO - carência química de oxigénio (mg/L).

A expressão de Pomeroy, proposta também pela EPA (1985) e ASCE (1989), assenta nos seguintes pressupostos:

- a) condições favoráveis, nomeadamente de potencial redox, à formação de sulfuretos ao longo de todo o trecho;
- b) independência entre a taxa de formação e a velocidade média do escoamento e da concentração do ião sulfato;
- c) proporcionalidade directa entre a taxa de formação e a CBO_5 ;
- d) desenvolvimento do filme biológico ao longo de todo o perímetro molhado da conduta.

Além destes factores existem outros, como a idade e condições de desenvolvimento do filme biológico, tensão de arrastamento e proporção entre os períodos de repouso e de bombagem, dificilmente quantificáveis e que impossibilitam a determinação correcta da taxa de formação de sulfuretos (Matos, 1992).

Matos (1992) sugere uma possível expressão alternativa para o cálculo da formação de sulfuretos, expressão (2.31), calibrada com base nos resultados experimentais de Boon e Lister (1974), em que entra em conta com o tempo de repouso e de movimento da massa líquida no interior das condutas.

$$S_j = S_m + CBO_5 (1,57 + 4/D)(0,001t_B + 0,0004t_R) 1,07^{(T-20)} \quad (2.31)$$

em que:

S_j, S_m - concentração de sulfuretos, respectivamente a jusante e a montante do trecho de cálculo (mg/L);

CBO_5 - carência bioquímica de oxigênio aos 5 dias e a 20 °C (mg/L);

D - diâmetro da conduta (m);

t_R - tempo total de repouso (h);

t_B - tempo total de bombagem (h);

Para a condição de movimento contínuo da massa líquida, a expressão (2.31) reduz-se à expressão (2.29), proposta por Pomeroy (1959). No caso da bombagem não se processar em contínuo, considera-se que a taxa de formação de sulfuretos, em período de repouso, corresponde apenas a 40% da taxa referente à condição de movimento. A aplicação da expressão (2.31) pressupõe, no entanto, o conhecimento rigoroso do funcionamento do sistema elevatório de águas residuais.

Nielsen e Hvitved-Jacobsen (1995) propõem, igualmente, uma expressão para estimar a taxa de produção de sulfuretos em condutas sob pressão, que pode ser apresentada da seguinte forma:

$$r_s = a (CQO - 50)^{1/2} 1,03^{(T-20)} \quad (2.32)$$

em que:

r_s - taxa de formação de sulfuretos (g/m².h);

CQO - carência química de oxigênio (mg/L).

$a = constante$ 0,001 a 0,002 para águas residuais domésticas típicas da Dinamarca; 0,003 a 0,006 para águas residuais mistas (domésticas e industriais) e 0,007 a 0,010, para águas residuais industriais.

Com base em resultados experimentais aqueles autores concluíram que a taxa de formação de sulfuretos depende substancialmente da qualidade das águas residuais, nomeadamente da concentração de ácidos orgânicos voláteis, da concentração de hidratos de carbono dissolvidos e da temperatura.

Para avaliação do balanço de sulfuretos em colectores de águas residuais com escoamento em superfície livre as expressões de cálculo são mais complexas. A primeira expressão de cálculo, com grande divulgação no mundo científico, foi a expressão de Pomeroy (1970), apresentada por Thistlethwayte (1972):

$$Z_p = 0,305 CBO_5 1,07^{(T-20)} / (Q^{1/3} J^{1/2} f) \quad (2.33)$$

$$f = 1,4 (b/p)(Q/Q_{sc})^{0,064} \quad (2.34)$$

em que:

Z_p - parâmetro empírico de Pomeroy;

f - parâmetro empírico;

Q - caudal (m³/s);

J - perda de carga unitária (m/m);

b - largura superficial do escoamento (m);

p - perímetro molhado (m);

Q_{sc} - caudal correspondente à secção cheia (m³/s).

O cálculo do valor de Z_p deve ser feito para o período designado adverso, isto é, os valores médios a atribuir a T , CBO_5 e Q devem corresponder aos períodos das 6 horas de maior afluência ao sistema, durante os três meses mais quentes do ano.

Ao valor obtido para Z_p associa-se um conjunto de efeitos em termos de odor e corrosão:

- a) $Z_p \leq 5000$: o sulfureto de hidrogénio raramente está presente. Materiais contendo ligas de prata e cobre ou chumbo podem escurecer;
- b) $5000 < Z_p \leq 7500$: as concentrações de sulfureto de hidrogénio não excedem algumas décimas de mg/l. É possível a ocorrência de ligeira corrosão em estruturas de alvenaria e betão, especialmente em situações de maior turbulência;
- c) $7500 < Z_p \leq 10000$: as concentrações de sulfureto de hidrogénio já são suficientes para criar odores desagradáveis. As estruturas de betão e alvenaria são fortemente atacadas por processos corrosivos;
- d) $10000 < Z_p \leq 15000$: os odores desagradáveis já se fazem sentir severamente. As estruturas de betão rapidamente são atacadas, podendo mesmo esperar-se a sua ruptura ao fim de algumas dezenas de anos;
- e) $Z_p \geq 15000$: o sulfureto de hidrogénio está sempre presente na massa líquida, variando o período de vida útil de pequenos colectores e betão entre 5 e 10 anos.

No entanto a expressão (2.33) apresenta algumas limitações. Segundo ASCE (1989), a expressão de Pomeroy (1970) deve apenas ser aplicada a colectores com diâmetro máximo de 600 mm. Matos (1992) refere ainda, que a expressão não entra em conta com o tempo de percurso e os efeitos da septicidade acumulada em trechos a montante, como os que decorrem, em particular, da presença de condutas sob pressão.

Thistlethwayte (1972) e Pomeroy e Parkhurst (1977) apresentam modelos para o cálculo empírico das concentrações de sulfuretos. Diversos estudos demonstraram que o modelo formulado por Thistlethwayte não é o mais correcto, pois não entra em conta com diversos factores: não considera a massa de gás sulfídrico que se liberta da solução, subestima o rearejamento e,

baseando-se nos mesmos princípios em que foi formulada a expressão para condutas sob pressão, estima de forma incorrecta a formação de sulfuretos.

A expressão de Pomeroy e Parkhurst (1977) pode ser apresentada da seguinte forma:

$$S_j = S_m - (S_{lim} - S_m) e^{-C_t} \quad (2.35)$$

$$S_{lim} = M/m \text{ CBO}_5 \cdot 1,07^{(T-20)} (JV)^{-0,375} (p/b) \quad (2.36)$$

$$C_t = (-L m J^{-0,375}) / (3600 dm V^{-0,625}) \quad (2.37)$$

em que:

S_{lim} - concentração máxima de sulfuretos no trecho, (mg/L);

M, m - constantes empíricas. Considerando uma hipótese moderadamente conservadora $M=0,32 \times 10^{-3}$ (m/h) e $m=0,96$; no caso de se considerar uma hipótese mais conservadora $M=0,32 \times 10^{-3}$ (m/h) e $m=0,64$;

b - largura superficial do escoamento, (m);

p - perímetro molhado, (m);

dm - altura média do escoamento (m);

L - extensão do trecho, (m).

Os valores S_m , S_j , CBO_5 , T , J e V têm o significado e são apresentados nas unidades já referidas anteriormente neste capítulo. As expressões (2.35) a (2.37) assentam nos seguintes princípios:

- existência de condições favoráveis (hidráulicas, ambientais e de disponibilidade de enxofre) à formação de sulfuretos;
- proporcionalidade directa entre a taxa de formação de sulfuretos e a CBO_5 ;
- proporcionalidade directa entre as taxas de oxidação e libertação de sulfureto de hidrogénio da solução e a concentração de sulfuretos.

O terceiro princípio corresponde a uma simplificação, uma vez que a concentrações elevadas de sulfuretos nem sempre correspondem concentrações elevadas de sulfureto de hidrogénio, sendo este último estimado em função do pH. No entanto, o impacte desta incorreção é pequeno uma vez que, comparada com a fracção de sulfuretos que é oxidada pelo oxigénio proveniente do rearejamento, a fracção que se escapa para a atmosfera assume usualmente valores que não são elevados.

Segundo Matos (1992), no caso das condições de escoamento serem desfavoráveis à formação de sulfuretos, a expressão de Pomeroy e Parkhurst (1977) fornece resultados desajustados. Sugere assim, que nestas condições (condições anaeróbias mas ainda assim não favoráveis à ocorrência de sulfuretos), deve considerar-se nulo o termo " S_{lim} ", isto é, que a concentração máxima de sulfuretos tende a anular-se. A identificação desta condição pode efectuar-

se através do parâmetro Z_p , ou seja, quando o parâmetro Z_p for inferior a 5000 é lógico considerar nulo o termo “ S_{lim} ”.

A caracterização da fase líquida, em termos de estimativa de concentração de sulfuretos, fica definida pelas expressões (2.29) a (2.37).

2.4.4 Formação e efeitos do gás sulfídrico

Em condições de equilíbrio entre a interface massa líquida-ar, a distribuição de H_2S entre a fase líquida e a fase gasosa para uma dada temperatura é definida pela Lei de Henry, conforme a equação (2.38):

$$H_{c,H_2S} = \frac{C_A}{C_{S,H_2S}} = \frac{C_A}{f C_{S,DS}} \quad (2.38)$$

onde,

C_{S,H_2S} - concentração de saturação de H_2S (g/m^3);

C_A - concentração de H_2S na fase gasosa (g/m^3);

$C_{S,DS}$ - concentração de saturação, em termos de sulfuretos dissolvidos (g/m^3);

f - fracção de $H_2S_{(aq)}$ relativamente aos sulfuretos dissolvidos;

H_{c,H_2S} - constante adimensional da Lei de Henry para H_2S (-), calculado como $H_{H_2S} R^{-1} T^{-1}$ sendo H_{H_2S} constante de Henry para H_2S (atm/mol); R a constante dos gases ideais = 8.2057×10^{-5} ($atm \cdot mol^{-1} m^3 K^{-1}$) e T a temperatura (K).

De acordo com esta lei, em condições de equilíbrio e a temperatura constante, a concentração do gás dissolvido num dado volume de líquido é directamente proporcional à pressão parcial desse gás no ar. Deste modo, a transferência entre as fases é tanto maior quanto mais afastada do equilíbrio estiver a concentração numa das fases. Por outro lado, parâmetros como o oxigénio dissolvido, pH e temperatura da água residual, bem como as características do escoamento (regime e velocidade) apresentam implicações na transferência de compostos entre as referidas fases (WEF/ASCE, 1995). No subcapítulo 2.5 desta dissertação, são explicitados os mecanismos de transferência de gás sulfídrico através da interface ar-líquido.

Na Figura 2.8 ilustram-se as condições de equilíbrio entre a concentração de $H_2S_{(g)}$ (expressa em termos de pressão parcial, ppm) e a dependência do pH da dissociação de H_2S (Equação 2.26), de acordo com a lei de Henry (Equação 2.38). Por exemplo a $pH=7$, $1 gS/m^3$ na fase líquida pode resultar aproximadamente em 140 ppm de $H_2S_{(g)}$, se atingida a condição de equilíbrio. É interessante notar que uma reduzida concentração de sulfuretos na fase líquida, por exemplo 2 mgS/L, pode levar a concentrações de $H_2S_{(g)}$, com risco para a vida humana (acima dos 300 ppm), ver Quadro 2.2.

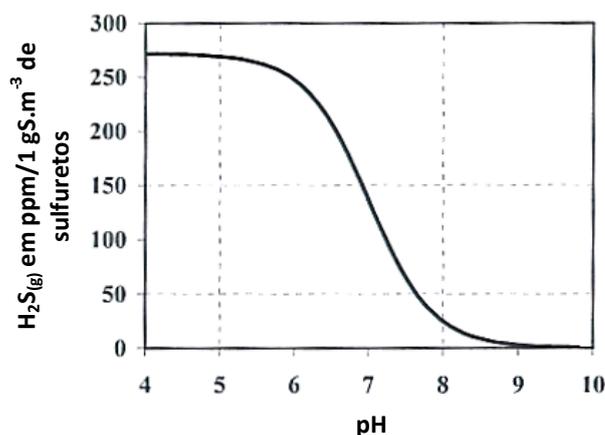


Figura 2.8 - Pressão parcial de H₂S_(g) em ppm em equilíbrio com concentração unitária de sulfuretos na fase líquida (a 20°C) (Yongsiri, 2004).

O gás sulfídrico (sulfureto de hidrogénio na forma gasosa) mesmo em concentrações muito baixas (inferiores a 1 ppm, em volume) ataca directamente componentes metálicas e eléctricas das instalações de drenagem e tratamento, tem odor característico a “ovos podres” e é explosivo em concentrações entre 4,3 e 45,5%. Em termos de solubilidade, é moderadamente solúvel em água, variando entre 3000 mg/L e 4000 mg/L à temperatura usual encontrada em águas residuais, diminuindo a sua solubilidade com o aumento da temperatura.

Como referido no capítulo introdutório, este gás é o principal responsável por ambientes tóxicos, por odores desagradáveis e pela corrosão de estruturas nos sistemas de drenagem de águas residuais. Nestes sistemas, o odor e a toxicidade revelam-se em volumes confinados e com pouca ventilação, enquanto a corrosão se verifica ao nível das coroas dos colectores e câmaras de visita.

A toxicidade do gás sulfídrico tem sido comparada à do ácido cianídrico (EPA, 1985). A inalação de gás sulfídrico pelo homem, nomeadamente em ambientes mal ventilados, tem constituído a causa primordial da ocorrência de acidentes mortais, em sistemas de drenagem e tratamento de águas residuais. O sistema de saneamento de Alcanena constitui o caso de um sistema especialmente perigoso em Portugal, com concentrações extremamente elevadas de sulfuretos (superiores em regra, a 100 mg/L à entrada da ETAR), que dão origem a graves problemas do ponto de vista da corrosão, com ruptura e colapso de infraestruturas assim como a libertação de odores e toxicidade, com a ocorrência de acidentes mortais.

Campanhas experimentais efectuadas no sistema de Alcanena, com a participação da autora no âmbito da atribuição de uma bolsa BIC (Iniciação à Investigação Científica), permitiram comprovar a existência de concentrações extremamente elevadas de gás sulfídrico na atmosfera dos colectores, que chegaram a atingir em alguns emissários, o limite de detecção do equipamento de medição (mais de 5000 ppm) excedendo o limite letal (700 ppm, ASCE et al., 1989).

As consequências do gás sulfídrico em termos de saúde humana dependem não só das concentrações, como do tempo de exposição. Em França, o Valor Limite Médio de Exposição (VME) para o H₂S é de 7 mg/m³ e nos E.U.A os limites de exposição são (IPCS, 2000):

- VLE - MP¹ de 10 ppm (14 mg/m³);
- VLE - CP² de 15 ppm (21 mg/m³);
- VCP³ de 50 ppm (70 mg/m³).

Segundo a Norma Portuguesa NP1796 (1983) o VLE para o gás H₂S é de 10 ppm (14 mg/m³). Por outro lado, Correia (2002) recomenda que os trabalhadores não sejam expostos a concentrações de H₂S superiores a 10 ppm e a 30 ppm para exposições diárias de, respectivamente, 8 horas e 30 minutos, não devendo ser excedida, em qualquer circunstância, a concentração de 50 ppm. No Quadro 2.2 apresenta-se o espectro de toxicidade do gás sulfídrico para exposição humana e o respectivo impacte de odor associado.

Quadro 2.2 - Espectro de toxicidade do gás sulfídrico e impacte de odor associado (adaptada de Matos,1992).

H ₂ S [ppm]	Efeito	H ₂ S [ppm]	Odor
< 30	Odor mais ou menos ofensivo, desde que a concentração seja superior a 0,0021 ppm.	0,00021	Limite de percepção.
10 a 50	Dores de cabeça, náuseas e irritação da vista, nariz e garganta.	0,00047	Limite de reconhecimento.
50 a 300	Lesão da vista e aparelho respiratório.	0,5 a 10	Odor ofensivo.
300 a 500	Ameaça mortal (edema pulmonar).	10 a 50	Odor forte. Efeitos tóxicos.
> 700	Morte imediata.	50 a 300	Odor forte. Efeitos tóxicos graves.
		> 300	Perda de sensibilidade ao odor. Efeitos tóxicos graves. Risco de vida.

A importância do odor em concentrações baixas prende-se principalmente, com o incómodo que este causa (Metcalf e Eddy, 2003). Em sistemas de águas residuais, os efeitos do odor são, em regra, notados localmente nas proximidades de estações de tratamento ou de postes de ventilação colocados junto de instalações elevatórias, câmaras de transição e das câmaras de montante de sifões invertidos.

O transporte e dispersão do odor depende de vários factores, entre os quais assume relevância: o posicionamento do centro emissor, velocidade e direcção do vento e estrutura turbulenta da atmosfera. O controlo de odores pode levar à necessidade de confinamento das áreas onde são libertados, nomeadamente obras de entrada, decantadores primários e espessadores de estações de tratamento e ao tratamento do ar colectado, antes da rejeição final.

No que se refere aos efeitos da corrosão, as reacções que ocorrem nas superfícies expostas dos colectores dão origem a processos de deterioração e colapso das infra-estruturas de saneamento, devido ao forte ataque do ácido sulfúrico (H₂SO₄) a materiais inertes que constituem os colectores, como o betão. O processo de corrosão é analisado com mais pormenor no subcapítulo 2.6 desta dissertação.

¹ Valor Limite de Exposição para média ponderada do período de exposição (MP).

² Valor Limite de Exposição para curto período de exposição (CP).

³ Valor de Concentração Perigosa para tempo de exposição inferior a 30 minutos.

2.5 Liberação de gás sulfídrico e ventilação em colectores

2.5.1 Mecanismos de transferência ar-líquido do sulfureto de hidrogénio

Como já referido, em colectores com atmosfera confinada, com H_2S dissolvido em solução e em condições de equilíbrio, a concentração do gás sulfídrico na atmosfera varia segundo a Lei de Henry. Com base nos processos de dissociação e emissão, a variação do $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ depende da fracção de HS^- presente em solução, assim como da taxa de libertação para a atmosfera do colector, como representado na Figura 2.9.

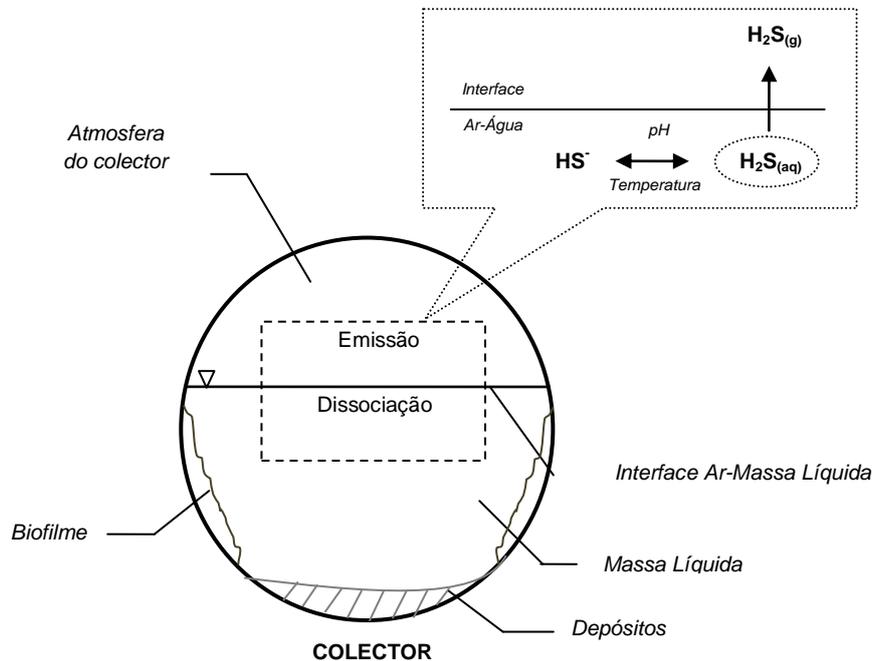


Figura 2.9 - Dissociação das espécies $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}/\text{HS}^-$ e processo de emissão do H_2S em redes de drenagem (adaptada de Yongsiri, 2004).

A massa de gás sulfídrico libertada torna-se nula em condições de equilíbrio massa líquida-massa gasosa, só atingidas teoricamente ao fim de algumas horas, se não existirem fugas para o exterior nem reacções com as paredes dos colectores. Segundo EPA (1985), a concentração de gás sulfídrico na atmosfera dos colectores não chega a atingir, em geral, 2 a 20% da concentração de saturação, dada pela lei de Henry em função da concentração de sulfureto de hidrogénio na massa líquida. Em zonas de queda, sujeitas a uma turbulência acrescida, a libertação de gás sulfídrico para a atmosfera pode ser bastante superior à verificada em trechos rectilíneos. Nesses trechos localizados, a concentração de gás sulfídrico poderá elevar-se, em certas circunstâncias, a mais de 20% da concentração de equilíbrio (Matos, 1992).

No entanto, em condições normais de transporte de águas residuais em redes de drenagem, não se verificam usualmente condições de equilíbrio entre a fase líquida e a atmosfera dos colectores, o que pressupõe a necessidade de conhecer os mecanismos associados ao processo de transferência de massa, através da interface ar-água.

Para lidar com as condições reais de emissão do gás sulfídrico, é importante considerar as características químicas e físicas, tanto da fase líquida como da atmosfera dos colectores, que influenciam a taxa de libertação do gás para a atmosfera. A geometria e o declive dos colectores também podem ser relevantes no que se refere ao comportamento hidráulico do sistema.

Desta forma, a libertação de gás sulfídrico depende do grau de septicidade das águas residuais (concentração de sulfuretos dissolvidos, oxigénio dissolvido e pH), das condições de temperatura, da turbulência do escoamento, da composição das águas residuais e da própria concentração do gás sulfídrico na atmosfera dos colectores. Outros factores, como as condições ambientais, ventilação e protecção dos colectores contra a corrosão, influenciam também a maior ou menor concentração do gás sulfídrico na atmosfera.

Entre as expressões desenvolvidas para estimar a taxa de libertação do gás sulfídrico, Pomeroy e Parkhurst (1972) (citados em EPA, 1985) expressam a emissão deste gás, em termos de taxa de variação da concentração de sulfuretos dissolvidos em solução, tendo em conta a largura superficial e a secção do escoamento, de acordo com a equação (2.39):

$$F_i = 1,917 \times 10^{-4} [1 + 0,17 V^2 / (g dm)] 1,016^{(T-20)} (J V)^{3/8} H_2SL (1 - q) \quad (2.39)$$

em que:

F_i - taxa de libertação do gás sulfídrico ($\text{g/m}^2 \cdot \text{s}$);

H_2SL - concentração de sulfureto de hidrogénio na massa líquida (mg/L);

T - temperatura da massa líquida ($^{\circ}\text{C}$);

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

g - aceleração da gravidade (m/s^2).

dm - altura média do escoamento (m).

q - razão entre a concentração de gás sulfídrico no ar e a concentração de equilíbrio definida pela Lei de Henry;

Boon *et al.* (1977) propõem outra expressão para a taxa de libertação de gás sulfídrico, baseada na quantidade de sulfuretos presentes na massa líquida e num factor de libertação. Esta expressão é a seguinte:

$$F_i = S_d Q RF 22,4 \times 10^{-3} / 32 \quad (2.40)$$

em que:

F_i - taxa de libertação do gás sulfídrico ($\text{g/m}^2 \cdot \text{s}$);

S_d - concentração total de sulfuretos dissolvidos na massa líquida (mg/L);

Q - caudal (m^3/s);

RF - factor de libertação: $RF > 0,50$ turbulência elevada e $RF = 0,15$ turbulência reduzida;

A aplicação desta expressão para estimativa do fluxo de gás sulfídrico tem-se revelado, na prática e segundo os autores, bastante correcta.

2.5.2 Abordagens teóricas à transferência ar-líquido

Para avaliar a transferência de massa através da interface ar-massa líquida, têm sido desenvolvidas várias abordagens teóricas. A maior parte encontra-se normalmente associada ao processo de difusão através da interface, originado principalmente pelo fenómeno de turbulência. As principais descrições teóricas desenvolvidas a este respeito são (Yongsiri, 2004):

- Teoria dos dois filmes (Lewis e Whitman, 1924): a transferência baseia-se na resistência que ocorre entre os dois filmes estacionários (filme líquido e filme gasoso) adjacentes à interface ar-água;
- Teoria da penetração (Higbie, 1935): a transferência de massa ocorre em porções de líquido que entram em contacto com a interface por um período de tempo reduzido e constante (tempo de exposição);
- Teoria da renovação superficial (Danckwerts, 1951): o mecanismo de transferência é semelhante ao da teoria de penetração através de porções de líquido. Contudo, as porções estão em contacto com a interface em tempos de exposição variáveis.

De acordo com a teoria dos dois filmes, cuja representação esquemática do mecanismo de transferência é apresentado na Figura 2.10, a resistência global à transferência de massa (r_0) é causada pela combinação da resistência existente no filme do lado da fase líquida (r_L) e a resistência existente no filme do lado da fase gasosa (r_G):

$$r_0 = r_L + r_G \quad (2.41)$$

O inverso da resistência é conceptualizado como transferência. A equação (2.41) pode assim ser expressa, em termos de velocidade de transferência (Whitman, 1924):

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{RT}{Hk_G} \quad (2.42)$$

onde,

K_L - velocidade global de transferência de massa (m/h);

k_L - velocidade de transferência de massa no filme do lado da fase líquida (m/h);

k_G - velocidade de transferência de massa no filme do lado da fase gasosa (m/h);

H - constante de Henry ($\text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$);

R - constante dos gases ideais = 8.2057×10^{-5} ($\text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1}$);

T - temperatura (K).

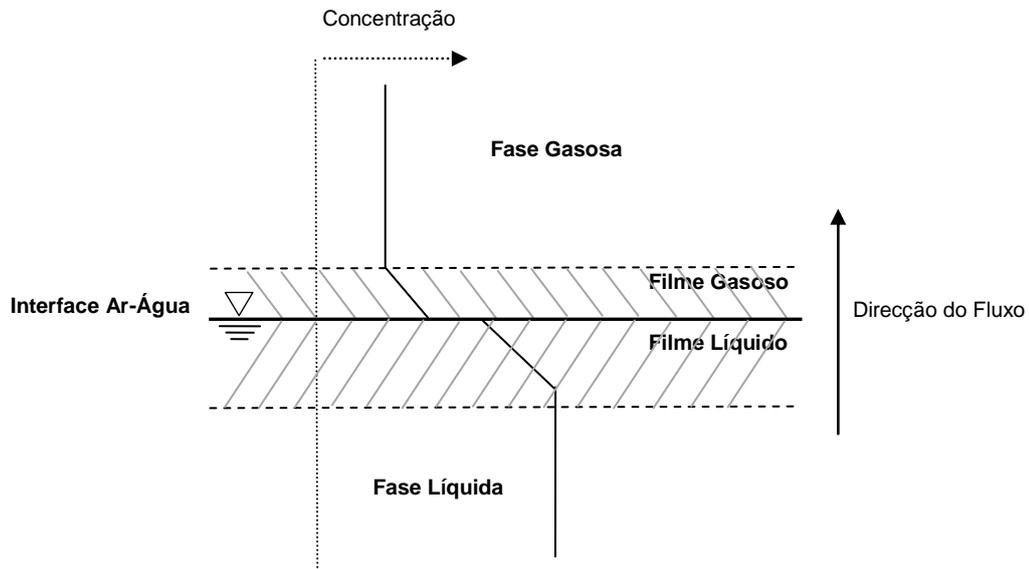


Figura 2.10 - Representação esquemática do mecanismo de transferência de massa de acordo com a teoria dos dois filmes (adaptada de Yongsiri, 2004).

Aplicando valores de k_L e k_G apresentados em Liss e Slater (1974) na equação (2.42), Mackay e Leinonen (1975) e Smith *et al.* (1980) estimaram que é o filme do lado da fase líquida que controla 95% do processo de transferência para valores da constante de Henry superiores a 4.5×10^{-3} atm.mol⁻¹.m³. Uma vez que H_{H_2S} é 8.7×10^{-3} atm.mol⁻¹.m³ a 20 °C, Metcalf e Eddy (2003) concluem que o mecanismo de emissão de H₂S é controlado pelo lado do líquido, sendo a respectiva resistência responsável por 98% da resistência total ou seja, K_L é assumido igual a k_L . Este é também o caso da transferência de oxigénio (O₂), onde mais de 99% da resistência total está do lado do filme do líquido (Metcalf e Eddy, 2003).

O principal problema na quantificação do fenómeno de transporte ar/massa líquida reside em encontrar os valores de K_L . Segundo Yongsiri (2004), o fluxo de uma determinada substância na interface ar-líquido é normalmente definida pelo produto entre a velocidade global de transferência de massa e a diferença de concentração, isto é, a diferença entre a concentração da fase líquida e a concentração de saturação. Assim, a taxa de libertação de H₂S pode ser dada pela seguinte expressão (Yongsiri, 2004):

$$R_e = -\frac{dC_w}{dt} = f K_L a_{H_2S} (C_w - C_{S,DS}) = f K_L a_{H_2S} \left(C_w - \frac{C_A}{f H_{c,H_2S}} \right) \quad (2.43)$$

em que,

R_e - taxa de libertação de H₂S (g/m³.h);

C_w - concentração de sulfuretos dissolvidos na fase líquida (g/m³);

$C_{S,DS}$ - concentração de saturação no ar, em termos de sulfuretos dissolvidos (g/m³);

C_A - concentração de H₂S na fase gasosa (g/m³);

f - fracção de H₂S_(aq) relativamente ao total de sulfuretos dissolvidos;

H_{c,H_2S} - constante adimensional da Lei de Henry para H_2S (-);

$K_L a_{H_2S}$ - igual ao coeficiente global de transferência de massa do H_2S (h^{-1}), dado pelo produto entre a velocidade global de transferência de massa (K_L) e a razão área interfacial/volume (a_{H_2S}).

Uma vez que a dissociação H_2S/HS^- ocorre quase instantaneamente (EPA, 1975), o produto $f \cdot K_L a_{H_2S}$ constitui um indicativo da potencialidade de transferência de H_2S , no que respeita ao conjunto dos processos de dissociação e emissão (Yongsiri *et al.*, 2004a; Yongsiri *et al.*, 2004c).

Pelo facto de a transferência ar-líquido de substâncias voláteis ter resistência predominante do lado da fase líquida, pode utilizar-se o oxigénio como substância de referência, uma vez o conhecimento dos fenómenos de transferência estão relativamente desenvolvidos no que respeita aos processos de rearejamento.

Actualmente, os vários modelos disponíveis permitem descrever o rearejamento numa grande variedade de aplicações (por exemplo, em massas de água naturais e em tanques de arejamento de instalações de tratamento de águas residuais), o que contribui para o avanço neste domínio e conduz a uma menor dificuldade no desenvolvimento de modelos de transferência para outras substâncias análogas.

2.5.3 Modelos de cálculo para libertação de H_2S

2.5.3.1 Aspectos gerais

Como referido, a modelação dos fenómenos associados à formação de odores e corrosão em sistemas de drenagem de águas residuais, requer a correcta reprodução dos múltiplos processos de natureza biológica, química e física que ocorrem nos colectores, entre os quais:

- formação de sulfuretos no líquido;
- oxidação química e biológica de sulfuretos;
- transferência de massa através da interface ar-massa líquida;
- impacto do OD (oxigénio dissolvido) na formação de sulfuretos;
- concentração de gás sulfídrico na fase gasosa e conseqüente corrosão.

Muitos destes processos foram estudados e revistos ao longo das últimas décadas por vários investigadores. Porém, no presente subcapítulo apenas se referem os recentes avanços alcançados na modelação, em termos dos processos de transferência e emissão de H_2S para a fase gasosa e corrosão em colectores.

2.5.3.2 Predição das taxas de libertação de gás sulfídrico

Têm sido formuladas diversas expressões empíricas, com o objectivo de avaliar o fenómeno de transferência de massa do H_2S através da interface ar-massa líquida, com a determinação dos principais factores que afectam o processo de libertação do gás sulfídrico para a atmosfera dos

sistemas. Recentemente, estudos orientados por investigadores como Nielsen, Yongsiri e Lahav permitiram o avanço do conhecimento nesta área, com o melhoramento de alguns dos modelos disponíveis, assim como o desenvolvimento de novos modelos para cálculo da libertação de H₂S em colectores.

Em analogia com a expressão do rearejamento, proposta por Pomeroy e Parkhurst e tendo em atenção as diferentes difusividades do gás sulfídrico e do oxigénio, Pomeroy baseado em resultados experimentais, propõe uma expressão para estimar a libertação de gás sulfídrico (Equação 2.39). Michiels e Salgaonkar (1997) propõem uma expressão alternativa. A expressão proposta, por estes autores é a seguinte:

$$F_i = K_L [H_2SL - (H_2SA)/He] \quad (2.45)$$

em que:

F_i - taxa de libertação do gás sulfídrico (g/m².s);

K_L - coeficiente de transferência de massa (m/h), que tendo em conta os estudos efectuados para o oxigénio, pode ser dado por: $K_L = 0,7372 (1 + 0,0173 V^2/h) (JV)^{3/8}$;

H_2SA - concentração de gás sulfídrico na atmosfera do colector (ppm);

H_2SL - concentração de sulfureto de hidrogénio na massa líquida (mg/L);

He - constante de Henry, em geral igual a 300 ppm/(mg/L), para temperaturas da ordem de 25°C.

Muito do conhecimento acerca da transferência de massa na interface ar-massa líquida tem sido desenvolvido com base nos estudos de rearejamento realizados, que têm contribuído para o estabelecimento das correlações actualmente existentes, entre as transferências de oxigénio e H₂S na água. Yongsiri *et al.* (2004), baseado em considerações teóricas e empíricas da transferência ar-líquido de O₂, analisou a influência de diversos factores nas taxas de transferência de H₂S, nomeadamente os seus efeitos no coeficiente de transferência de massa global ($K_{La_{H_2S}}$).

Os resultados obtidos demonstraram que factores como a temperatura, pH e composição da água residual, influenciam significativamente a libertação de H₂S, enquanto factores como a condutividade demonstraram pequena relevância no processo de emissão. Tendo por base estes resultados experimentais e conceitos associados à transferência de massa, Yongsiri (2004) desenvolveu uma nova expressão de cálculo, para avaliar a taxa de libertação do H₂S em colectores gravíticos, de acordo com a equação (2.46):

$$\begin{aligned} R_e &= \alpha_{H_2S} (0.86f) K_L a_{O_2} \left(C_W - \beta_{H_2S} \frac{C_A}{f_{H_c, H_2S, cw}} \right) \theta_e^{(T-20)} \\ &= 0.6 (0.86f) \left(\frac{0.86 (1+0.2Fr^2) (iV)^{3/8}}{h} \right) \left(C_W - \frac{C_A}{f_{H_c, H_2S, cw}} \right) 1.034^{(T-20)} \end{aligned} \quad (2.46)$$

em que:

R_e - taxa de libertação do H_2S ($g/m^3.h$);

C_w - concentração de sulfuretos dissolvidos na fase aquosa (g/m^3);

f - fracção de $H_2S_{(aq)}$ relativamente ao total de sulfuretos dissolvidos;

F_r - número de Froude (-);

i - inclinação do colector (m/m);

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

h - profundidade média do escoamento (m);

K_{L,H_2S} - coeficiente de transferência de massa do H_2S (h^{-1});

C_A - concentração de H_2S na fase gasosa (g/m^3);

H_{C,H_2S} - constante adimensional da Lei de Henry para o H_2S ;

α_{H_2S} e β_{H_2S} - factores de correcção relativos à libertação de H_2S , sendo: $\alpha_{H_2S} = \frac{K_{L,H_2S,ww}}{K_{L,H_2S,cw}} = 0.6$

em que os índices ww e cw dos coeficientes de transferência de H_2S , se referem a água residual e água limpa respectivamente; $\beta_{H_2S} = \frac{H_{H_2S,ww}}{H_{H_2S,cw}} = 1.0$ pelo que, a constante de Henry para o H_2S em águas residuais é muito próximo do valor dessa constante para água limpa;

θ_e - coeficiente de temperatura para a emissão de H_2S , de valor igual a 1.034.

A expressão (2.46) assume que a taxa de transferência de massa de H_2S é função do pH e do coeficiente de transferência de O_2 (K_{L,O_2}), sendo o rácio entre os dois coeficientes de transferência de massa ($H_2S:O_2$) de 0.86. Valor idêntico é previsto por Nielsen *et al.*(2005). Na equação são também evidenciados os efeitos da temperatura, condições de escoamento, diferentes concentrações na interface ar-água e composição das águas residuais na emissão de H_2S ao longo dos trechos de colectores. No entanto em termos de aplicação, esta equação é limitada para escoamento uniforme e não deve ser aplicada em locais de turbulência elevada, como por exemplo, quedas.

Também Lahav *et al.* (2002) investigaram a cinética de emissão do sulfureto de hidrogénio, verificando em laboratório que a emissão deste composto volátil é função da concentração de sulfuretos dissolvidos em solução, pH e geometria dos colectores. Mais tarde, Lahav (2006) apresentou um método capaz de prever as emissões de H_2S , em colectores gravíticos com escoamento uniforme. Este novo modelo desenvolvido por Lahav (equação 2.47), considera como principal parâmetro o gradiente de velocidades, para descrever as condições hidráulicas do escoamento no interior dos colectores. O método foi comparado com a equação desenvolvida por U.S EPA (1974) (equação 2.39), tendo os resultados indicado uma melhor eficiência do novo método.

Como esperado, demonstrou-se que, para baixos valores de pH e elevados declives dos colectores, as taxas emissão de H_2S são intensificadas. Contudo, os resultados foram considerados

preliminares, uma vez outros mecanismos como a formação ou remoção de sulfuretos, não estarem ainda incluídos no modelo, como apresenta a expressão (2.47):

$$-\frac{d[S_T]}{dt} = 8 \times 10^{-7} \sqrt{\gamma i V / \mu} \frac{\omega}{A_{cs}} 1.024^{(T-20)} \left(\frac{S_T}{1 + \frac{K_{s1}}{10^{-pH}} + \frac{K_{s1}K_{s2}}{10^{-2pH}}} - P_{pH_2S} K_H \right) \quad (2.47)$$

em que:

$-\frac{d[S_T]}{dt}$ - taxa de libertação de sulfuretos (mg/L.h);

S_T - concentração de sulfuretos na massa líquida (mg/L);

γ - peso volúmico (N.m⁻³);

i - inclinação do colector (m/m);

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

μ - viscosidade dinâmica (N.s.m⁻²);

ω - largura do escoamento (m);

A_{cs} - área superficial (m²);

T - temperatura (°C);

K_{s1} e K_{s2} - constantes de equilíbrio do processo de dissociação dos sulfuretos;

P_{pH_2S} - pressão parcial de H₂S(g) na atmosfera do colector;

K_H - constante de Henry (mol.L⁻¹.atm⁻¹);

2.5.4 Ventilação em sistemas de drenagem

A ventilação em sistemas de drenagem de águas residuais é essencial para a manutenção de atmosferas respiráveis nas câmaras de visita e nos colectores e para a redução dos riscos de desenvolvimento de atmosferas tóxicas ou explosivas. Este processo permite assim, restabelecer os níveis de oxigénio presentes na atmosfera dos colectores, interferir no mecanismo de condensação/oxidação nas paredes dos colectores, assim como contribuir para concentrar ou libertar os gases provenientes dos sistemas de drenagem.

Estruturas bem ventiladas mantêm a superfície das paredes dos colectores pouco húmidas, razão que pode ser suficiente para prevenir a ocorrência de condensação do H₂S. Quando este facto se verifica, a oxidação do H₂S não ocorrerá na parede dos colectores e a sua concentração terá tendência a acumular-se na atmosfera dos colectores, aproximando-se da concentração de equilíbrio, dada pela Lei de Henry. Contudo, na maior parte das situações, parte do H₂S que se escapa da massa líquida é simultaneamente absorvido e oxidado nas paredes dos colectores.

O grau de ventilação natural que ocorre em colectores é difícil de prever, tendo em conta a contínua variação dos diversos parâmetros que o influenciam. Por vezes, a flutuação dos valores desses parâmetros (caso da temperatura, velocidade do vento, velocidade e altura do escoamento),

mesmo em curtos intervalos de tempo, é suficiente para alterar não só a velocidade da corrente de ar no interior dos colectores, como a própria direcção do movimento (Matos, 1992).

Segundo Pescod e Price (1982), citados em Matos (1992), as principais causas de ventilação natural em colectores são as seguintes:

- efeito de sucção ou depressão, provocado pela acção do vento no bocal de saída dos postes de ventilação ou dos ramais de ventilação domiciliários;
- diferenças de pressão barométrica entre as diversas secções do sistema;
- oscilação do nível da massa líquida no interior dos colectores;
- diferenças entre as temperaturas do ar na atmosfera livre exterior e no interior da atmosfera dos colectores;
- arrastamento do ar provocado pelo movimento da massa líquida.

De todos os efeitos referidos, usualmente é dado maior relevo aos efeitos provocados pela acção do vento e arrastamento do ar no interior dos colectores, provocado pelo movimento da massa líquida.

Em dias ventosos, a variação da pressão barométrica é mais significativa, e as correntes do ar nos colectores são mais notadas. Grandes movimentos do ar têm tendência a aumentar as renovações na atmosfera dos colectores, o que reduz as concentrações de compostos tóxicos e potenciais efeitos corrosivos nas estruturas dos sistemas. Pelo contrário, em dias calmos, o ar é movimentado devido, quase exclusivamente, à acção de arrastamento provocada pela massa líquida e devido às flutuações do nível de água. Se o escoamento das águas residuais se processar a uma velocidade elevada, existe tendência para maior circulação do ar, devido ao maior arrastamento da massa líquida. Deste modo, a velocidade do ar acima da superfície do líquido pode variar significativamente com a altura e velocidade do escoamento, uma vez a superfície do líquido constituir a força motriz capaz de impulsionar a circulação do ar. Segundo Pescod e Price, a velocidade do fluxo de ar varia entre 35 a 50% da velocidade da massa líquida, em colectores gravíticos com escoamento em superfície livre.

Em determinadas condições, pode ocorrer uma inversão do sentido do escoamento do ar, ou seja, pode verificar-se um movimento global ascendente do ar. Essa tendência pode tomar proporções mais significativas em sistemas de drenagem implantados com grandes desníveis e em que simultaneamente as alturas e velocidades médias do escoamento sejam reduzidas.

A maioria da investigação relacionada com a ventilação na atmosfera de colectores foca-se em desenvolver e quantificar os principais parâmetros que afectam as correntes de ar. Para além dos trabalhos de investigação desenvolvidos por Pescod e Price (1982), outros investigadores têm contribuído para o maior conhecimento deste processo, como Michiels e Salgaonkar (1997) com um método de cálculo para as taxas de ventilação natural nos sistemas e, mais recentemente, Edwina-Bonsu e Steffler (2004), com o desenvolvimento de um modelo dinâmico tendo em vista o cálculo do fluxo de ar em colectores, baseado na comparação de modelos anteriores e obtenção de novos

dados para as taxas de ventilação. Os resultados obtidos demonstraram que os modelos anteriores tendem a subestimar o fluxo de ar no interior dos sistemas.

O avanço do conhecimento nesta área torna-se, deste modo, fundamental para a geração de soluções integradas em relação ao problema da emissão de odores e corrosão em colectores.

2.6 Oxidação e corrosão sobre as paredes dos colectores

Em condições favoráveis, o gás sulfídrico dissolve-se na humidade condensada sobre as paredes de colectores, ocorrendo reacções de oxidação do sulfureto de hidrogénio a ácido sulfúrico, de acordo com a seguinte reacção:



A transferência do gás para as paredes dá-se por difusão molecular, através de uma fina película gasosa que envolve a fronteira sólida do escoamento do ar, que oferece maior ou menor resistência à transferência de massa. Para além do gás sulfídrico, outros gases, como o dióxido de carbono ou o oxigénio, penetram através da película laminar, enquanto ocorrem reacções de carbonatação do betão e de oxidação do sulfureto de hidrogénio por acção de bactérias quimioautotróficas.

A humidade condensada sobre os colectores de betão apresenta-se muito alcalina, com valores de pH que variam entre 11 e 13. O humedecimento do betão e fenómenos subsequentes de carbonatação e de fixação do sulfureto de hidrogénio fazem baixar o pH, para valores entre 7 e 8. Para pH inferior a 9, existem bactérias que proliferam e oxidam o tiosulfato a enxofre elementar e a ácido sulfúrico, prosseguindo essas reacções bioquímicas até se atingirem valores de pH da ordem de 5. Nessas condições, desenvolve-se a espécie *Thiobacillus concretivorus*, que origina elevadas concentrações de ácido sulfúrico e o pH pode descer abaixo de 1 (Matos, 1992).

Estas reacções na superfície dos colectores dão origem a processos de corrosão nas infra-estruturas dos sistemas de drenagem, devido ao forte ataque de ácido sulfúrico a materiais inertes que constituem os colectores, como o betão, cimento e outros. No entanto, quando as superfícies se encontram protegidas do ataque por parte do ácido sulfúrico, como as coberturas à base de resinas epoxídicas, PVC ou grés, o ácido sulfúrico volta a integrar-se por acção da gravidade na massa líquida.

Devido à migração do ácido sulfúrico através da superfície, às correntes de ar e à exposição alternada ar-massa líquida das superfícies, a corrosão nos colectores de betão não é uniforme, sendo superior junto à coroa do colector e junto à superfície da massa líquida. De acordo com a Figura 2.11, estes efeitos são visíveis, pelos sulcos irregulares deixados ao longo da superfície não molhada das paredes dos colectores.

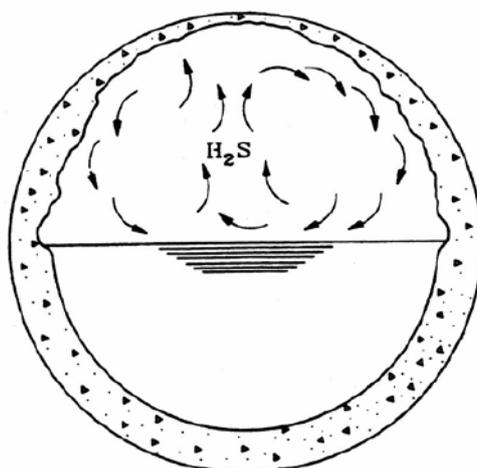


Figura 2.11 - Distribuição da corrosão num coletor de águas residuais (Matos, 1992).

As paredes do coletor estão, em regra, mais frias que as águas residuais, principalmente durante período estival. O ar arrefecido pelo contacto com a superfície sólida eleva-se, sendo substituído por ar levemente mais aquecido e que se evapora do centro da massa líquida. Como resultado, a máxima intensidade de transferência de gás sulfídrico para as paredes dos colectores pode ocorrer junto da coroa do mesmo.

A corrosão na zona adjacente à massa líquida é, também, em regra, bastante pronunciada, devendo-se tal circunstância ao processo de lavagem descontínuo induzido pelas flutuações do nível da água. Nessa situação, removem-se os produtos da decomposição originados pela corrosão, voltando a expor-se ao ácido as superfícies ainda não atacadas. Como tal, ASCE (1989) propõe que a corrosão máxima num coletor em que o escoamento se dê sem turbulência corresponda a mais 50 a 100%, ou seja, o valor da corrosão máxima seja o dobro do valor médio da corrosão. Em quedas ou outros locais de turbulência, essa relação pode ser de duas a cinco vezes maior.

3 EFEITOS DE QUEDAS NA LIBERTAÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO. INSTALAÇÃO LABORATORIAL E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Aspectos gerais

O principal objectivo da instalação experimental foi avaliar os efeitos de quedas bruscas, na libertação de gás sulfídrico. Essas quedas podem ocorrer em câmaras de visita de sistemas de drenagem. Em termos gerais verifica-se, no processo de queda, para além da libertação de H₂S, o rearejamento do líquido e conseqüentemente, a oxidação de sulfuretos.

Nesse sentido, e para determinar as taxas de emissão de gás sulfídrico relacionando-a com os parâmetros intervenientes, houve a necessidade de determinar o rearejamento e as taxas de oxidação nas condições dos ensaios, de forma a proceder-se ao balanço global do sulfureto de hidrogénio (H₂S) no sistema e estimar a massa de gás sulfídrico libertada. Assim, com esta investigação experimental realizada no Laboratório de Hidráulica, Recursos Hídricos e Ambiente do Departamento de Engenharia Civil, Arquitectura e Georecursos (DECivil) do Instituto Superior Técnico (IST), pretendeu-se satisfazer os seguintes objectivos principais:

- (i)** avaliar o rearejamento e transferência de massa do oxigénio para a massa líquida;
- (ii)** definir as taxas de oxidação de sulfuretos na massa líquida, em condições de não libertação de gás sulfídrico;
- (iii)** estimar a libertação de gás sulfídrico para a atmosfera.

Para tal, a instalação piloto inclui:

- dispositivos para medição do caudal;
- dispositivos para regulação de caudal e nível de água no reservatório do sistema;
- equipamentos que possibilitem a medição dos parâmetros de qualidade na fase líquida e na fase gasosa.

Em síntese, a instalação é um sistema que funciona em circuito fechado, abastecido por um único reservatório principal e constituído por vários módulos intermédios que permitem variar a altura de queda. A configuração da instalação possibilita, assim, o estudo do efeito de quedas até 1.20 m de altura, e com caudais até cerca de 0.20 L/s.

Nos subcapítulos seguintes 3.2 e 3.3, procede-se à descrição mais detalhada da instalação experimental e dos respectivos equipamentos de medição usados, destacando-se as características que permitiram satisfazer os objectivos enunciados. Por último, em 3.4, descrevem-se os procedimentos adoptados durante os ensaios experimentais.

3.2 Descrição da instalação laboratorial

3.2.1 Aspectos gerais

Com esta estrutura (modelo reduzido, sem análise de escala definido), pretende-se simular uma queda brusca numa câmara de visita com um colector afluyente circular, sendo que, pelo facto de ter sido construída em acrílico, possibilita a observação das condições de escoamento no seu interior. Tal como se pode observar na Figura 3.1, a instalação está dividida em quatro zonas:

- 1) reservatório;
- 2) sistema de bombagem;
- 3) módulo superior ou estrutura de queda;
- 4) módulos intermédios, que permitem simular várias alturas de queda.

No total existem três módulos móveis, um módulo fixo e um módulo superior ou de queda, onde ocorre a descarga de líquido mediante uma plataforma com descarregador semi-circular (que simula a meia cana de um colector). A conjugação dos vários módulos, de secção circular com 200 mm de diâmetro interior, permite variar a altura de queda entre 0.30 m e 1.20 m. No Quadro 3.1, são apresentadas as alturas e características dos vários módulos que constituem a estrutura de queda.

Quadro 3.1 - Alturas e características dos módulos que constituem a estrutura de queda.

Tipo	Características	Altura (m)	Nº de Módulos (m)	Altura Queda (m)
Módulo 4.1	Fixo ao reservatório	0.25	4.1+3	0.30
Módulo 4.2	Intermédio	0.30	4.1+4.2+3	0.60
Módulo 4.3	Intermédio	0.30	4.1+4.2+4.3+3	0.90
Módulo 4.4	Intermédio	0.30	4.1+4.2+4.3+4.4+3	1.20
Módulo 3	Superior (inclui PQ*)	0.30	-	-
* PQ	Plataforma de queda	0.05	-	-

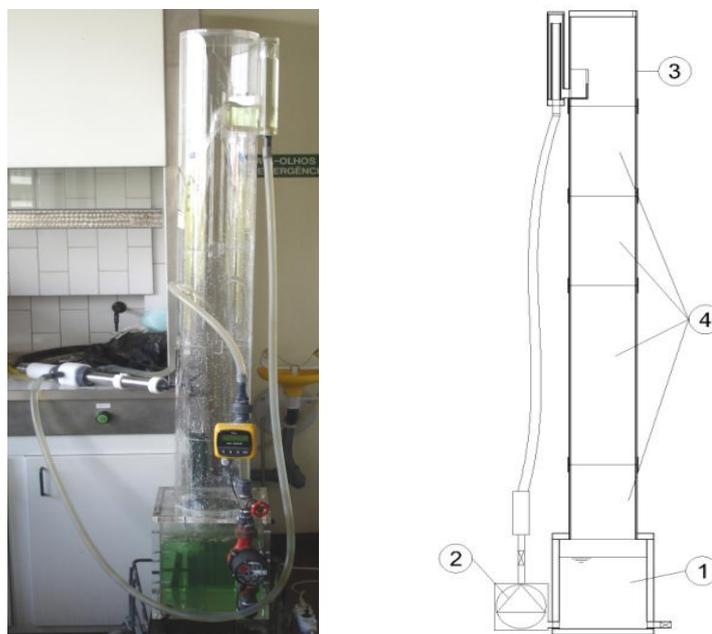


Figura 3.1 - Fotografia (à esquerda) e representação esquemática (à direita) da instalação experimental.

Na subsecção seguinte apresenta-se a descrição pormenorizada dos componentes que integram a instalação experimental, incluindo fotografias das estruturas e descrição das suas características principais.

3.2.2 Reservatório

O reservatório do sistema, com estrutura rectangular e dimensões interiores de 0.26×0.26×0.30m apresenta uma capacidade de armazenamento de 20 L e foi construído com recurso a placas de PVC acrílico. Esta estrutura, localizada a montante da plataforma de queda, tem como principal função o abastecimento de todo o sistema, com água de abastecimento público. Neste reservatório é possível controlar a altura de água, assim como proceder à medição de parâmetros de qualidade da massa líquida, nomeadamente: pH, potencial redox (ORP), oxigénio dissolvido (OD), temperatura e condutividade eléctrica.

Para o controlo da altura de água, este reservatório possui, na base, uma válvula de seccionamento com 15mm de diâmetro, que pode funcionar tanto para descarga de fundo como para sistema de recolha de amostras. A leitura da altura de água é feita a partir de fitas autocolantes graduadas, fixadas ao longo do perímetro do reservatório. No interior da estrutura foi introduzido um agitador electromagnético, de forma a permitir a homogeneização constante da massa líquida.

3.2.3 Sistema de bombagem

A recirculação de água em circuito fechado no sistema é assegurada por uma bomba centrífuga, responsável pela elevação do caudal desde o reservatório até ao módulo superior da instalação, por intermédio de uma conduta flexível de 2.50 m de comprimento e 20 mm de diâmetro. A bomba centrífuga, de modelo KSB Rio C 25-40, encontra-se acoplada ao reservatório junto à base da estrutura (Figura 3.2).

A jusante da bombagem (tubagem de ligação entre a bomba e a conduta flexível, em PVC DN20 e comprimento total de 0.70 m) foi instalado um medidor de caudal e uma válvula de controlo (do tipo cunha), com o objectivo de permitir a regulação dos caudais bombeados entre os 0.09 e 0.18 L/s. A Figura 3.2 ilustra, o sistema de recirculação de água, integrado no reservatório de montante.

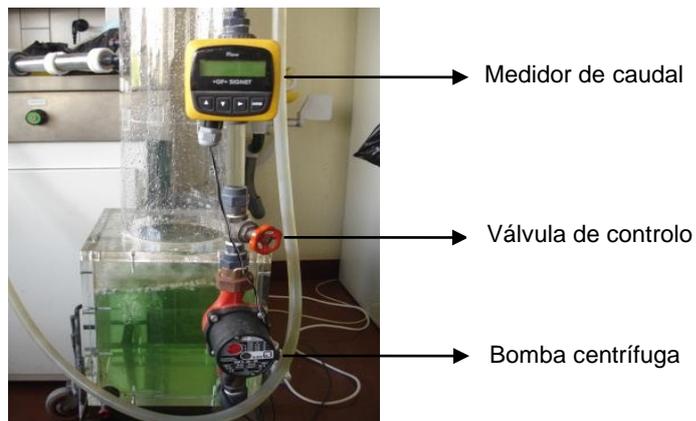


Figura 3.2 - Sistema de recirculação de água.

3.2.4 Módulo superior ou estrutura de queda

O módulo superior ou de queda é constituído por duas zonas principais: estrutura cilíndrica e plataforma de queda. A primeira permite a estabilização do escoamento, minimiza a turbulência antes da queda e é alimentada directamente pelo sistema de bombagem. Esta estrutura é composta por duas tubagens cilíndricas, sendo a interior de 22 mm de diâmetro (A), responsável pela entrada do caudal no interior da estrutura, possibilitando o encaminhamento do líquido pelo topo do tubo, para o cilindro exterior, cujo diâmetro interior é de 42 mm (B). O líquido ao escoar, enche gradualmente o tubo de maior dimensão, existindo na base uma única saída lateral (C), de secção circular com 3 mm de diâmetro, que descarrega para a estrutura de queda.

Por sua vez, a estrutura de queda inclui uma plataforma horizontal com alargamento (D) que na sua extremidade, e perpendicularmente ao escoamento, possui uma placa vertical com recorte semicircular de 100 mm de diâmetro (E) e cuja configuração, em meia cana, simula a entrada de um colector numa câmara de visita com queda brusca (ver Figura 3.3 e Figura 3.4).

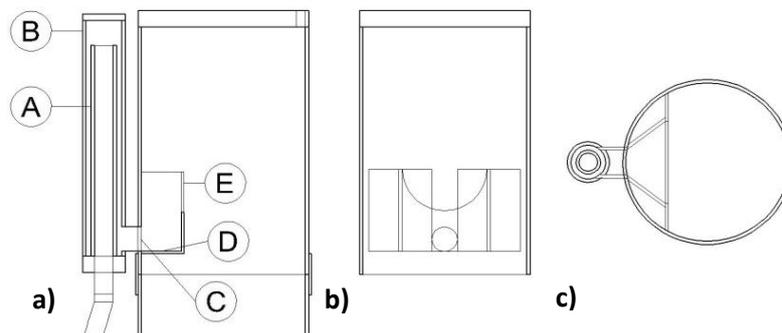


Figura 3.3 - Representação esquemática de vistas do módulo superior: a) lateral; b) frontal e c) planta.



Figura 3.4 - Fotografia das diferentes perspectivas do módulo superior.

3.2.5 Módulos intermédios

Tal como apresentado no Quadro 3.1, existem no total três módulos móveis intermédios em PVC acrílico, de 0.30 m de altura cada e diâmetro interior 0.192 m, cuja instalação na estrutura, permite variar a altura de queda para cada ensaio.

É importante salientar que todos os módulos da instalação (fixo, intermédios e superior) possuem um orifício adicional, de 15 mm de diâmetro, que permite associar um acessório de conexão do aparelho detector de gás, o que possibilita a medição de concentrações de gás sulfídrico na atmosfera do sistema para várias alturas.

3.3 Equipamentos de medição

3.3.1 Aspectos gerais

No geral, a instalação experimental inclui dispositivos de medição de caudal, monitorização de parâmetros de qualidade da água e do ar, nomeadamente para medição em contínuo dos seguintes parâmetros:

- Na fase líquida – concentração de oxigénio dissolvido (OD), pH, potencial redox, condutividade, temperatura e concentração do ião hidrogenossulfureto (HS^-);
- Na fase gasosa – concentração de oxigénio (O_2) e de gás sulfídrico (H_2S).

A cada parâmetro de medição (hidráulico ou de qualidade) está associado um equipamento de medição específico, apresentando-se de seguida, as características e especificações gerais dos equipamentos de medição usados nos ensaios experimentais.

3.3.2 Medidor de caudal

Para a medição do caudal utilizou-se um medidor de caudal digital, modelo GF Signet 3-8550 (marca George Fichet Signet) instalado na conduta de bombagem do circuito de recirculação de água. O medidor está inserido num troço rectilíneo, livre de singularidades de comprimento total de 0.40 m, com tubagem em PVC e DN20.

De acordo com as especificações do fabricante, este equipamento permite a medição de caudal para velocidades de escoamento compreendidas entre 0.6 e 6.0 m/s, com um erro de medição de $\pm 1\%$.

3.3.3 Sonda multiparamétrica para medição da concentração de oxigénio dissolvido

As medições da concentração de oxigénio dissolvido no interior do reservatório a jusante da queda foram efectuadas com recurso a uma sonda multiparamétrica, modelo YSI 556 MPS (Figura 3.5) que mede em contínuo para além do oxigénio dissolvido, outros parâmetros como o pH (gama de medição: 0 a 14, erro medição: ± 0.2), potencial redox (gama de medição: -999 a 999 mV, erro de medição: ± 20 mV), condutividade (gama de medição: 0 a 200 mS/cm, erro de medição: ± 0.001

mS/cm), e temperatura (gama de medição: -5 a 45 °C, erro de medição: ± 0.15 °C). No Quadro 3.2, apresenta-se a síntese das principais especificações da sonda de oxigénio dissolvido (OD).

A sonda multiparamétrica foi instalada no interior do reservatório, tendo sido necessário realizar uma abertura semi-circular no topo da instalação, por forma a permitir a introdução do cabo do aparelho no reservatório, ficando assim os sensores da sonda totalmente imersos no fluido.



Figura 3.5 - Sonda de medição multiparamétrica - YSI 556 MPS.

Quadro 3.2 - Características da sonda de medição da concentração de oxigénio dissolvido.

SONDA YSI 556 MPS	
Modelo e marca	Modelo 556 MPS, Marca YSI
Método de medição (concentração de oxigénio dissolvido)	Foi utilizado o método potenciométrico. Os sensores de oxigénio são constituídos por dois eléctrodos metálicos, com potenciais distintos, em contacto com um electrólito de suporte. Este conjunto está separado da amostra através duma membrana selectiva (praticamente impermeável à água e aos componentes iónicos dissolvidos, mas permeável ao oxigénio). Devido à diferença de potencial existente entre os dois eléctrodos, o oxigénio que passa pela membrana é reduzido no cátodo. Uma pequena corrente eléctrica é assim estabelecida, sendo directamente proporcional à velocidade de transporte do oxigénio através da membrana e da camada de electrólito e consequentemente proporcional à pressão parcial do oxigénio na amostra, a uma dada temperatura. Esta corrente é convertida em unidades de concentração por um procedimento de calibração. ⁽¹⁾
Especificações	Sonda do tipo polarográfica, com cátodo de ouro e ânodo de prata.
Gama de leituras	0 – 50 mg/L
Erro de medição	$\pm 2\%$ para valores de oxigénio dissolvido entre 0 e 20 mg/L $\pm 6\%$ para valores de oxigénio dissolvido entre 20 e 60 mg/L
Gama de temperatura	-5 – 45 °C
Resolução	0.01 mg/L

⁽¹⁾ BS EN 25814:1992 (\leftrightarrow ISO 5814:1990) - "Method for Determination of dissolved oxygen in water: electrochemical probe method".

3.3.4 Espectrofotómetro e kits para medição da concentração de sulfuretos dissolvidos

Para a medição das concentrações de sulfuretos dissolvidos (S_D) na massa líquida, usou-se um espectrofotómetro portátil (spectro::lyser™ da marca S::CAN), que se caracteriza por absorver radiação UV/VIS no espectro electromagnético e determinar concentrações de sulfuretos sob a forma de ião hidrogenossulfureto (HS^-) (Figura 3.6). Os resultados que advêm do equipamento são obtidos em função das absorvâncias registadas, o que se traduz na aquisição de espectros com uma ampla gama de variação de comprimentos de onda, entre os 200-750 nm.

A S::CAN é um equipamento multiparamétrico, com capacidade para medir em contínuo um conjunto de parâmetros, tais como: sólidos suspensos totais (SST), carência bioquímica de oxigénio (CQO), carência biológica de oxigénio (CBO₅), nitratos (NO₃), temperatura e pH da massa líquida. Para isso, é necessário proceder-se a uma pré-calibração individual de todos os parâmetros, mediante a aplicação a que se destinam. No Quadro 3.3 é apresentado o resumo das principais características do equipamento.

Quadro 3.3 - Características do equipamento de medição de sulfuretos dissolvidos.

Spectro::lyser	
Marca	S::CAN
Material do sensor	Liga de alumínio anodizado de alta resistência, O'rings em viton
Sonda	Espectrofotómetro UV-VIS (200-750 nm) submersível, permite a monitorização multiparamétrica e em contínuo de parâmetros espectrais como CQO, SST, Nitratos e Sulfuretos
Aplicação	Ideal para medição em águas de superfície, águas subterrâneas e águas residuais
Princípio de medida	Espectroscopia na região UV-VIS, 5 mm de distância óptica com lâmpada de xénon de feixe duplo e interface RS485
Dimensões (diâmetro × comprimento)	44 mm × 578 mm
Alimentação	220/110 V, 50 Hz
Gama de medição (HS^-)	0 – 12 mg/L
Erro de medição (HS^-)	± 0.2 mg/L
Gama de temperatura	0 – 45 °C
Pressão máxima	10 bar

No presente trabalho, devido a alguns componentes presentes na massa líquida poderem eventualmente absorver radiação electromagnética numa gama próxima dos 230 nm (pico de absorção do HS^-), foi necessário calibrar o espectrofotómetro face às condições esperadas dos ensaios (pH e concentração de HS^-), para minimizar a ocorrência de erros relativos. Para tal, no Laboratório de Análises Químicas do IST, foram preparadas várias soluções-padrão de sulfuretos de

concentração conhecida (0.23, 0.45, 0.56, 1.12, 2.25 e 4.5 mg/L), mantendo o valor do pH entre 10 e 11, de modo a garantir a presença do ião HS^- em solução na respectiva concentração.

Para adaptação do espectrofotómetro à instalação experimental, foi necessário um acessório de conexão complementar, de dimensões (74 × 132 mm) de forma a possibilitar a passagem do caudal pela S::CAN, ou seja, o caudal é encaminhado a partir da bomba centrífuga directamente para o espectrofotómetro e deste, segue em direcção ao módulo superior da instalação. Para a medição de amostras no equipamento, foi utilizado o “copo” de amostragem da S::CAN, ver Figura 3.7.



Figura 3.6 - a) Imagem de um espectrofotómetro de marca S::CAN e b) Representação esquemática e dimensões do equipamento.

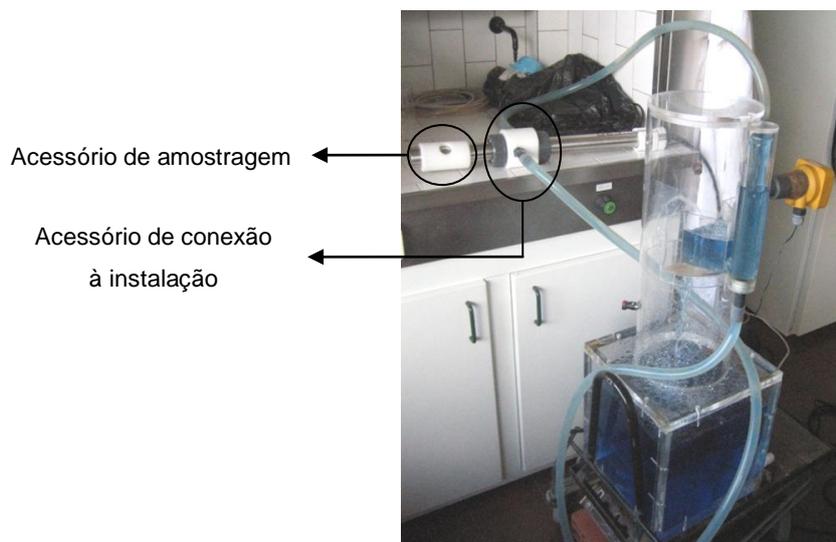


Figura 3.7 - Imagem do espectrofotómetro e acessórios usados e respectiva ligação à instalação experimental.

Como forma de validação de algumas das medições de sulfuretos obtidas pelo espectrofotómetro, foram usados, em alguns dos ensaios realizados, testes rápidos de sulfuretos pelo método colorimétrico, de distintas gamas de concentração, designadamente entre 0.1-5.0 mg/L

modelo Microquant[®] e entre 0.02-0.25 mg/L modelo Aquaquant[®], ambos da marca Merck, ver Figura 3.8. Os testes de sulfuretos foram aplicados no início ou no final dos ensaios respectivamente.

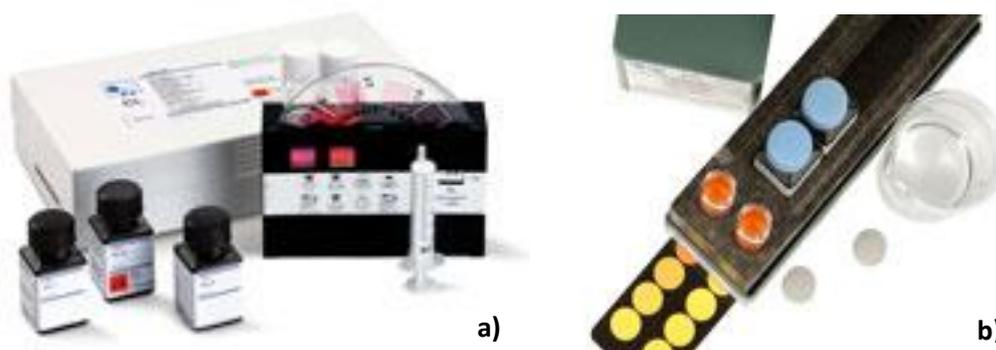


Figura 3.8 - Kits de sulfuretos colorimétricos: a) modelo Microquant[®] b) modelo Aquaquant[®].

3.3.5 Analisador multigás

Para as medições realizadas na fase gasosa, o equipamento utilizado foi o analisador portátil multigás de modelo GFM130 GASDATA, com capacidade de medição até 6 gases em simultâneo. O modelo referido possui um sensor de metano (CH_4) por infravermelho com gama de medição de (0 a 100% de gás) e dois sensores electroquímicos, um de sulfureto de hidrogénio (H_2S) com gama de medição de (0-5000 ppm) e outro de oxigénio (O_2) com gama de medição entre (0 a 25% de gás). Na Figura 3.9 ilustra-se o referido aparelho.

O GASDATA apresenta inúmeras aplicações, no que se refere à monitorização de gases quer se trate de gases em aterros, processos de compostagem, investigação de qualidade do ar interior ou aplicações laboratoriais, como no presente caso.



Figura 3.9 - Analisador portátil multigás modelo GFM130 GASDATA.

3.4 Procedimentos Experimentais

3.4.1 Aspectos gerais

De modo a caracterizar a influência da altura de queda, do caudal afluyente e das concentrações de sulfuretos nas taxas de transferência de massa de gás sulfídrico, foram realizados três tipos de ensaios experimentais:

- **Tipo A – ensaios de rearejamento e transferência de massa de oxigénio do ar para o líquido:** para tal, removeu-se o oxigénio dissolvido presente na massa líquida e analisou-se, com a instalação experimental em funcionamento, a variação sucessiva da concentração de oxigénio ao longo do tempo, para diferentes alturas de queda e de caudal, até ser atingida a concentração de saturação ou concentração de equilíbrio com a atmosfera;

- **Tipo B – ensaios para definir taxas de oxidação de sulfuretos na massa líquida, em condições de não libertação de gás sulfídrico, ou seja:** para valores de pH superiores a 10-11, os sulfuretos dissolvidos presentes no líquido encontram-se sob a forma de ião HS^- ($[\text{S}_\text{D}]=[\text{HS}^-]$), tendo sido adicionados sulfuretos à massa líquida, por forma a obter concentrações diversas. Com a instalação experimental em funcionamento e com a entrada de oxigénio por rearejamento, avaliaram-se as taxas de oxidação de sulfuretos, sob a forma de HS^- em função das diversas quedas e caudais;

- **Tipo C – ensaios de libertação de gás sulfídrico para a atmosfera:** para valores de pH igual a 7, os sulfuretos encontram-se igualmente distribuídos sob a forma iónica de H_2S e HS^- ($[\text{H}_2\text{S}]=[\text{HS}^-]=0.5\times[\text{S}_\text{D}]$). Conhecidas as taxas de oxidação de sulfuretos na massa líquida, nas mesmas condições dos ensaios, é possível avaliar por balanço, as taxas de libertação de gás sulfídrico.

A metodologia aplicada durante os ensaios experimentais difere, assim, consoante o tipo de ensaio a realizar (A, B ou C), quer devido aos reagentes adicionados quer quanto ao próprio procedimento experimental, (Quadro 3.4). Na subsecção seguinte, descrevem-se os procedimentos adoptados para cada ensaio específico.

Quadro 3.4 - Programa de Ensaios.

Ensaio	Sulfuretos Dissolvidos ($[\text{S}_\text{D}]$, mg/L)	Altura de queda (h_q , m)	Caudal (Q, L/s)
Tipo A	0.0	0.3	Q ₁ =0.09
Tipo B	1.0 2.5 5.0	0.6 0.9	
	Tipo C	2.0 5.0 10.0	1.2

3.4.2 Ensaio de rearejamento

De uma forma geral, para a realização de cada ensaio do estudo de rearejamento (Tipo A), procedeu-se do seguinte modo:

- (i) Estabelecimento das condições hidráulicas;
- (ii) Preparação da sonda de medição de oxigénio dissolvido e dos reagentes;
- (iii) Preparação da instalação experimental;
- (iv) Realização do ensaio.

Descrevem-se a seguir, os referidos procedimentos experimentais em pormenor.

(i) Estabelecimento das condições hidráulicas

Antes de se iniciar cada ensaio, correspondente ao caudal e altura de queda pretendidos, procede-se ao enchimento do reservatório principal do sistema com água da rede pública, tendo particular cuidado em manter o nível de água no reservatório sensivelmente constante ($h_{\text{inicial}} = 27 \text{ cm}$) de ensaio para ensaio, de forma a assegurar idênticas condições de funcionamento do circuito hidráulico.

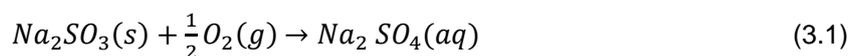
(ii) Preparação da sonda de medição de oxigénio dissolvido e dos reagentes

Efectuou-se, em primeiro lugar, a calibração da sonda YSI 556 MPS de acordo com as especificações apresentadas no manual de utilização do equipamento. A calibração do sensor para a medição da concentração de oxigénio dissolvido é feita usando o respectivo copo de calibração, sendo possível o registo dos valores em percentagem de oxigénio dissolvido ou directamente em concentração desse parâmetro em (mg/L).

A calibração dos restantes sensores, para medição da condutividade/temperatura e do pH/potencial redox, é realizada com recurso a soluções-padrão, fornecidas em ambos os casos pelo Laboratório de Análises Químicas do IST. Para o parâmetro de condutividade, foi fornecida uma solução de 0,01 M de cloreto de potássio (KCl) com $1286 \mu\text{S/cm}$ e para o parâmetro de pH, soluções-padrão de pH=7 e pH=10.

É de salientar que, em virtude da dificuldade verificada na operação de calibração dos sensores de medição, em especial do sensor de oxigénio dissolvido, devido essencialmente aos longos e distintos intervalos de tempo necessários para atingir a concentração de saturação de OD assim como, à facilidade de descalibração no decurso da realização dos ensaios, considerou-se importante apresentar algumas precauções a ter no manuseamento das sondas, conforme se apresenta no Anexo 1.

Após o período de calibração, efectua-se a preparação dos reagentes químicos necessários para a remoção do oxigénio dissolvido na água contida no reservatório e que circula durante o ensaio. São utilizados os reagentes sulfito de sódio nonahidratado ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de cobalto desidratado (CoCl_2), cuja reacção entre o oxigénio e sulfito de sódio se traduz pela equação:



A estequiometria da equação (3.1) indica que são necessárias 7,8 mg/L de sulfito de sódio por 1 mg/L de oxigénio dissolvido removido. A adição de cloreto de cobalto resulta da necessidade de acelerar a reacção, uma vez que se trata de uma substância química que funciona como catalisador daquela reacção. Segundo Essery et al. (1978) (citados em Soares, 2003), a quantidade de cloreto de cobalto a adicionar deve ser cerca de 0,1 mg/L da solução.

Com base no valor da concentração de oxigénio dissolvido registado pela sonda, pesam-se as respectivas quantidades dos reagentes a adicionar no reservatório com recurso a uma balança digital. Na maioria dos ensaios, para a altura de água de 27 cm a que corresponde um volume total de 18,2 L, adicionam-se 2 g de $Na_2SO_3 \cdot 9H_2O$ e 0,07 g de $CoCl_2$, de forma a acelerar a descida da concentração de oxigénio na massa líquida, para um menor intervalo de tempo. Assim, as quantidades adicionadas foram superiores às referentes à estequiometria da reacção.

A dissolução dos reagentes é efectuada com água da rede num recipiente de amostragem mediante agitação suave, por forma a não favorecer o aumento do teor de oxigénio dissolvido. Posteriormente à introdução das amostras no reservatório inicia-se a homogeneização da massa líquida, com recurso ao agitador electromagnético localizado junto ao fundo desta estrutura. Em geral, o tempo necessário para a concentração de oxigénio dissolvido diminuir até valores compreendidos entre 1 e 3% variou entre 20 a 25 minutos.

Este método de remoção de oxigénio dissolvido da água da rede pública, através da adição de substâncias como Na_2SO_3 e $CoCl_2$, constitui um procedimento adoptado por outros investigadores, apesar da influência destes compostos na eficiência do rearejamento não estar ainda bem conhecida. Em Soares (2003), verificou-se que a adição destas substâncias provoca uma ligeira subida da salinidade da água, mas que não tem expressão relevante no valor da concentração de saturação de oxigénio dissolvido, podendo inferir-se que não tem influência significativa no rearejamento.

(iii) Preparação da instalação experimental

Uma vez obtida a concentração mínima de oxigénio dissolvido (0.05-0.10 mg/L), introduzem-se os módulos intermédios na estrutura da instalação, de acordo com a altura de queda estabelecida para o ensaio e coloca-se a sonda multiparamétrica de oxigénio no local de medição definido, isto é, no interior da massa líquida do reservatório.

(iv) Realização do ensaio

O ensaio inicia-se com a colocação em funcionamento da bomba centrífuga e da sonda de medição multiparamétrica, em simultâneo, para que iniciem a medição de forma sincronizada.

O intervalo de tempo de aquisição de dados adoptado para a sonda YSI foi de 17 segundos, para que nos ensaios do tipo B este equipamento pudesse estar em concordância com o menor intervalo de tempo permitido pelo espectrofotómetro, e permitir a correcta medição, nos ensaios. No início de cada ensaio, procede-se à regulação do caudal para o valor de 0.09 ou 0.18 L/s. Todos os

ensaios foram realizados para as várias alturas de queda e caudais, com pelo menos duas repetições.

O ensaio termina assim que a sonda de medição de oxigénio dissolvido atinge a concentração de saturação, o que se traduz na estabilização dos valores medidos em torno de um valor médio, com conseqüente paragem da bomba centrífuga. Cada ensaio teve uma duração média aproximada de 1 hora. Após paragem do sistema de recirculação, a sonda multiparamétrica é desligada e procede-se ao esvaziamento do reservatório e do circuito hidráulico. A eliminação da água do sistema, de ensaio para ensaio, é naturalmente necessária de modo a evitar a acumulação de substâncias que possam influenciar os dados obtidos nos ensaios posteriores.

O esquema seguinte (Figura 3.10) sistematiza os principais procedimentos aplicados durante os ensaios de rearejamento (Tipo A).

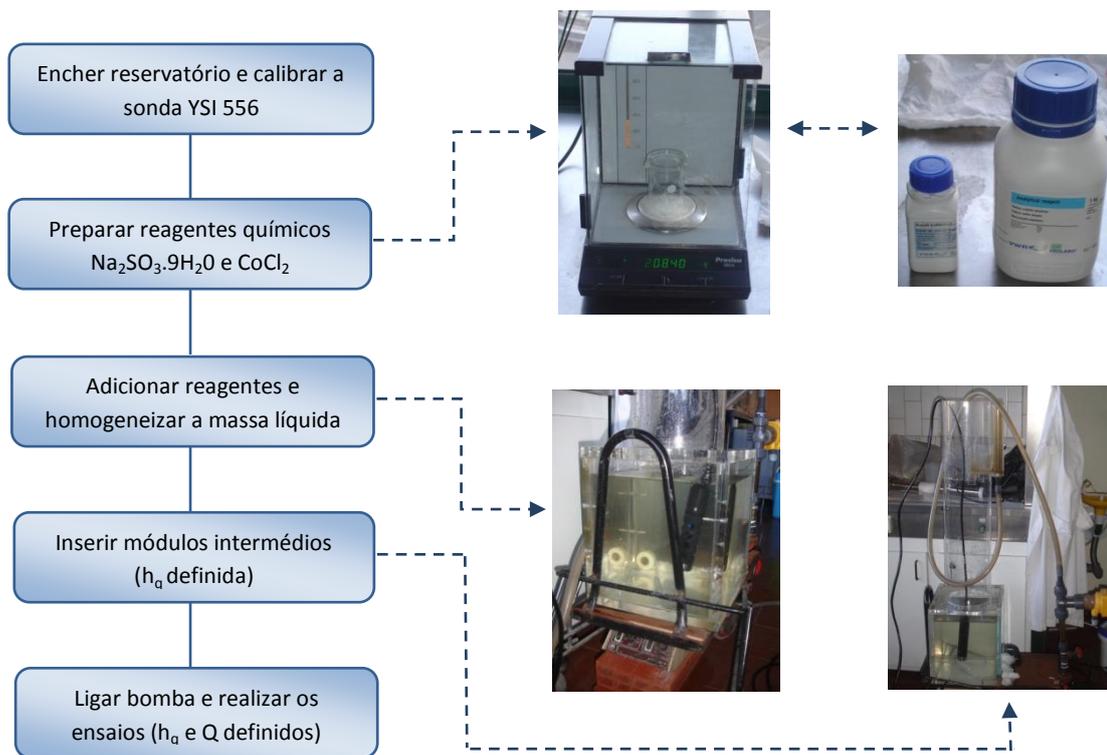


Figura 3.10 - Metodologia aplicada nos ensaios de rearejamento (Tipo A).

3.4.3 Ensaio de oxidação de sulfuretos

Para a realização dos ensaios de oxidação de sulfuretos (Tipo B), a metodologia aplicada é em tudo semelhante aos ensaios de rearejamento, com excepção da consideração dos procedimentos (iii) e (iv) que se seguem:

- (i) Estabelecimento das condições hidráulicas;
- (ii) Preparação das sondas de medição e dos reagentes;
- (iii) Correção do valor de pH da massa líquida;
- (iv) Adição da concentração conhecida de sulfuretos (S_D);
- (v) Preparação da instalação experimental;
- (vi) Realização dos ensaios.

Tendo em conta a presente metodologia, e depois de estabelecidas as condições hidráulicas e adicionados os reagentes químicos para decréscimo de OD na massa líquida, é efectuada a correção do valor de pH, mediante a adição de óxido de cálcio (CaO). A preparação de CaO é feita num recipiente de amostragem, com cerca de 200 ml de água e adição de uma pequena porção do reagente (uma colher de sobremesa) (ver Figura 3.11). A correção do pH visa elevar este parâmetro para valores próximos de 10-11, de modo a prevalecer em solução, a espécie iónica (HS^-) após a adição de sulfuretos (S_D), e não haver lugar a libertação de sulfuretos, sob a forma de H_2S , para a atmosfera.

Os sulfuretos dissolvidos (S_D) são adicionados no líquido, sob a forma de água sulfídrica, o que resulta da dissolução de sulfureto de sódio ($Na_2S \cdot 9H_2O$)_(s) em água de abastecimento público. Da mistura, obtém-se uma solução de concentração conhecida (2 g/L), por adição de 10 g de sulfureto de sódio em 5 L de água. Desta solução concentrada são adicionadas várias amostras à massa líquida, de forma a estabelecer as concentrações definidas de, 1.0, 2.5 e 5.0 mg/L em cada subgrupo de ensaios.

A confirmação das concentrações adicionadas é levada a cabo no “copo” de amostragem do espectrofotómetro (SCAN), com a medição de amostras de 50 ml (volume máximo do acessório), recolhidas no interior da massa líquida no reservatório. Caso as concentrações medidas correspondam às definidas, prossegue-se com a preparação da instalação e realização dos ensaios. Caso contrário, adiciona-se mais água sulfídrica até se atingir a concentração esperada. Cada ensaio termina assim que a concentração de sulfuretos na massa líquida for nula ou próxima de zero (≤ 0.5 mg/L), sendo a duração média de cada ensaio de aproximadamente 1 hora e 30 minutos.

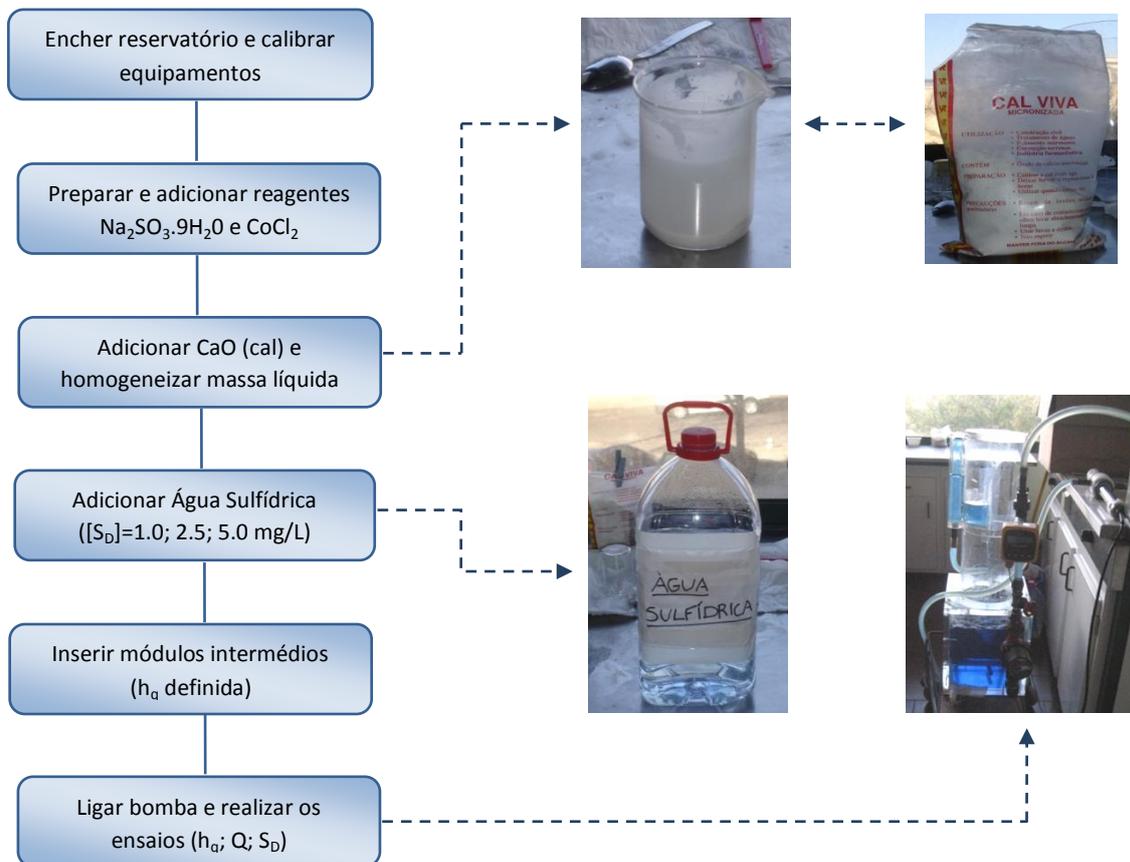


Figura 3.11 - Metodologia aplicada nos ensaios de oxidação de sulfuretos (Tipo B).

3.4.4 Ensaios de libertação de gás sulfídrico

Relativamente aos ensaios de libertação de gás sulfídrico (Tipo C), os procedimentos adoptados são idênticos aos aplicados nos ensaios de oxidação de sulfuretos, como se verifica pela metodologia que se segue:

- (i) Estabelecimento das condições hidráulicas;
- (ii) Preparação das sondas de medição e dos reagentes;
- (iii) Correção do valor de pH da massa líquida;
- (iv) Adição de concentração conhecida de sulfuretos (S_D);
- (v) Preparação da instalação;
- (vi) Realização dos ensaios.

As principais diferenças no procedimento estão relacionadas com o valor de pH a impor, e as concentrações de sulfuretos a adicionar à massa líquida. Para correção do pH, é adicionado ácido clorídrico (HCl), com o objectivo de baixar o pH da água da rede para valores próximos de 7, permitindo uma igual distribuição entre as espécies de sulfuretos dissolvidos (H_2S/HS^-). Pequenas

variações do pH reflectem-se em diferentes proporções das espécies de sulfuretos, com maior ou menor potencial de emissão da fracção volátil (H_2S).

Quanto à adição de sulfuretos, tanto a preparação das amostras como a medição é efectuada como descrito na subsecção 3.4.3. Estabelecidas as condições apropriadas no líquido, prepara-se a instalação e a ligação do medidor de gás à estrutura da instalação. Para garantir a total estanquicidade, foi colocada fita autocolante apropriada nas junções entre os módulos, assim como na abertura da tampa da estrutura que permite a entrada do cabo da sonda de oxigénio, de forma a impedir eventuais entradas de ar no interior da instalação.

Os ensaios iniciam-se com a colocação em funcionamento dos três equipamentos em simultâneo: sonda YSI, SCAN e GASDATA, sendo o intervalo para aquisição de dados de 30 s. Estes ensaios terminam com o decréscimo das concentrações de S_D no líquido e a estabilização das concentrações de gás sulfídrico (H_2S) no ar, tendo os ensaios uma duração média de aproximadamente 1 hora e 20 minutos.

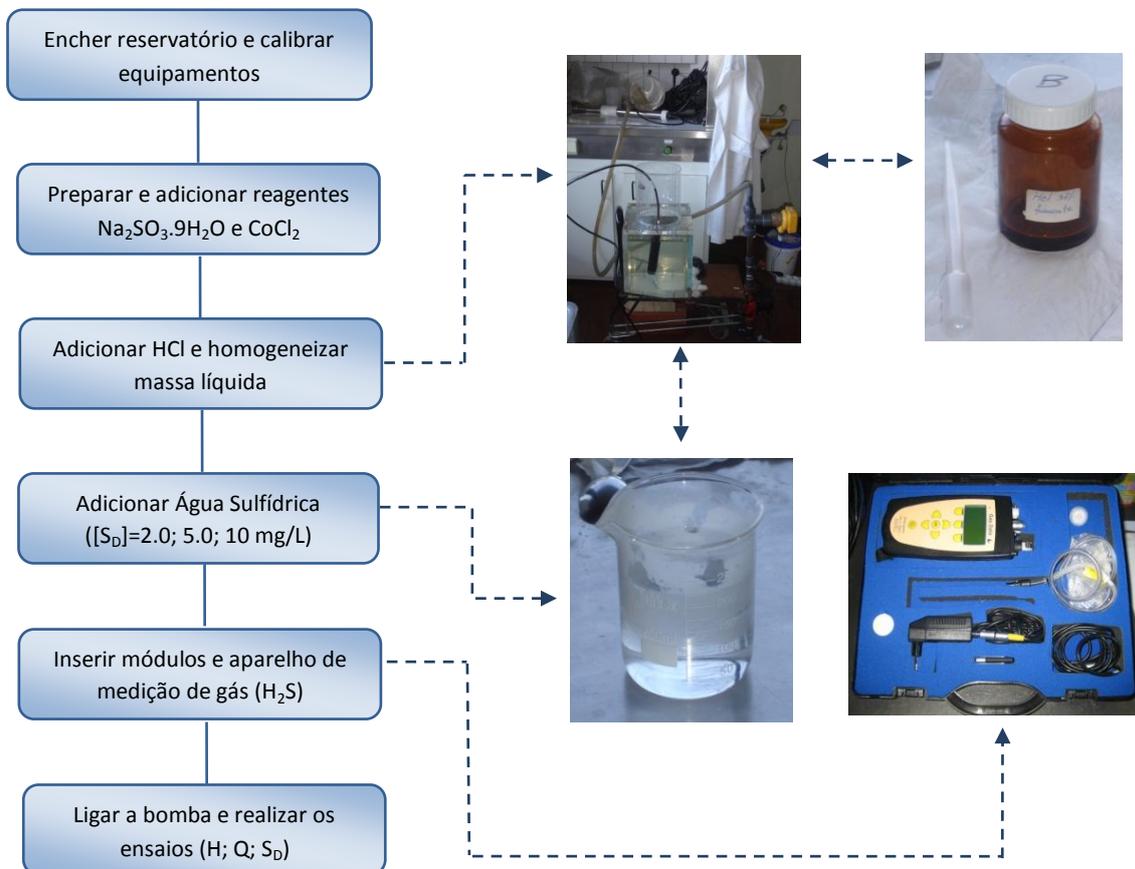


Figura 3.12 - Metodologia aplicada nos ensaios de libertação de gás sulfídrico (Tipo C).

4 EFEITOS DE QUEDAS NA LIBERTAÇÃO DE SULFURETO DE HIDROGÉNIO. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Aspectos gerais

Tal como referido anteriormente, os ensaios realizados tiveram como objectivo obter um conjunto de dados experimentais referentes à libertação de gás sulfídrico provocado por quedas bruscas. Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos, nomeadamente no que se refere à influência das variáveis: a) altura de queda; b) caudal escoado e c) concentrações iniciais de sulfuretos dissolvidos, na qualidade da massa líquida e do ar no interior do sistema. Nos subcapítulos 4.2, 4.3 e 4.4 desta dissertação são apresentados os resultados de cada subconjunto de ensaios: a) rearejamento (Tipo A); b) oxidação de sulfuretos, sob a forma de HS⁻ (Tipo B) e c) libertação de gás sulfídrico (Tipo C).

Na totalidade dos ensaios foram medidos continuamente parâmetros de qualidade da massa líquida: temperatura (T), pH, potencial redox (ORP) e condutividade (Cond.). Os valores mínimos e máximos iniciais, assim como as médias iniciais e as diferenças registadas no decurso dos ensaios para os diversos parâmetros, encontram-se representadas nos Quadro 4.1 e Quadro 4.2, respectivamente.

Quadro 4.1 - Valores mínimos e máximos iniciais, para os parâmetros de T, pH, ORP e condutividade.

Tipo de Ensaio	T (°C)	pH (-)	ORP (mV)	Cond. (mS/cm)
	min / máx inicial			
A	10.8 / 15.6	7.8 / 8.5	-176 / -94	0.35 / 0.95
B	14.3 / 26.7	10.5 / 11.7	-631 / -361	0.47 / 0.91
C	16.6 / 25.1	6.6 / 7.3	-584 / -404	0.41 / 0.70

Quadro 4.2 - Média dos valores iniciais e média da diferença registada entre o início e final dos ensaios, para os parâmetros de T, pH, ORP e condutividade.

Tipo de Ensaio	T (°C)	pH (-)	ORP (mV)	Cond. (mS/cm)	T (°C)	pH (-)	ORP (mV)	Cond. (mS/cm)
	média inicial				média (final - inicial)			
A	13.4	8.2	-121	0.60	0.8	-0.4	288	0.003
B	21.5	11.1	-516	0.71	1.1	-0.1	262	-0.04
C	23.5	6.9	-510	0.53	0.8	0.2	378	0.02

Dos resultados apresentados, é possível observar que a temperatura tende a aumentar no decorrer dos ensaios, com uma variação média entre 0.8 °C e 1.1 °C, o que poderá estar relacionado com o aquecimento da bomba de recirculação. Em geral, a temperatura média registada para o conjunto de ensaios variou entre 13.4 e 23.5 °C (ver Quadro 4.2), consoante o período do ano em que foram realizados os ensaios. Os ensaios do tipo A foram efectuados maioritariamente durante o Inverno, enquanto os do tipo B e C abrangeram as épocas de Primavera e Verão, o que justifica as temperaturas medidas mais elevadas.

Dos parâmetros analisados, o potencial redox (ORP) é o que demonstra maiores variações ao longo dos ensaios, com valores iniciais sempre negativos (ver Quadro 4.1), aumentando em média entre 262 e 378 mV. Assim, no caso dos ensaios do tipo A, o valor médio final foi positivo e de cerca de 167 mV, devido aos efeitos de rearejamento. Normalmente, concentrações muito baixas ou nulas de oxigénio dissolvido no líquido estão associadas a valores de ORP negativos, o que explica a ocorrência dos valores muito negativos medidos no início de cada ensaio ($[OD] \approx 0.1$ mg/L) e, no final dos ensaios do tipo A, valores positivos devido ao aumento na massa líquida das concentrações de oxigénio. Nos ensaios B e C, os reagentes químicos usados, em especial os sulfuretos dissolvidos adicionados assim como a cal (CaO), contribuíram para um maior decréscimo dos valores de ORP, pelo que o aumento ao longo dos ensaios, não foi suficiente para atingir valores positivos de ORP.

Quanto ao pH, os valores médios obtidos foram os estabelecidos para este parâmetro nas condições dos ensaios B e C, ou seja, valores de 11.1 e 6.9, respectivamente. No que diz respeito aos ensaios do tipo A, registaram-se pequenas alterações no pH durante os ensaios, sendo o valor médio inicial de 8.2. É importante referir que o pH da água de abastecimento variou entre 6.5 e 7.5, antes da adição dos reagentes químicos. No entanto, os valores no início dos ensaios de rearejamento são ligeiramente superiores, o que poderá dever-se à adição do sulfito de sódio (Na_2SO_3) no líquido, uma vez o ião Na^{2+} constitui um sal alcalino susceptível de aumentar o pH da água.

Em relação ao parâmetro de condutividade, verificou-se que os valores medidos permaneceram relativamente constantes no decorrer dos ensaios, com valores médios compreendidos entre 0.53 e 0.71 mS/cm, à excepção dos valores anómalos registados em alguns ensaios, com valores mínimos e máximos finais de 1 128 e 2 326 mS/cm (ver no Anexo 2, os Quadros A2.1 e A2.9). A condutividade é directamente proporcional à presença de iões dissolvidos em solução. Maiores valores da condutividade, poderão dever-se ao maior número de partículas carregadas presentes na solução.

Os restantes resultados são apresentados nos subcapítulos seguintes, para cada ensaio específico. É importante referir que, em todas as experiências se manteve uma altura de água constante de 27 cm no reservatório (com 18 L, aproximadamente), sendo o tempo médio necessário para que a massa líquida completasse um circuito de cerca de: 3.4 e 1.7 minutos respectivamente, para os caudais Q_1 e Q_2 .

4.2 Ensaio de rearejamento (Tipo A)

Os ensaios de rearejamento (tipo A) dizem respeito à transferência de oxigénio a jusante das quedas, por meio de medições de oxigénio dissolvido (OD) no líquido, tendo sido elaborados durante os meses de Janeiro e Fevereiro de 2012. Para tal, removeu-se o oxigénio presente na massa líquida e analisou-se a sua evolução ao longo do tempo, até ser atingida a concentração de saturação, para diferentes valores da altura de queda ($h_q=0.30$; 0.60 ; 0.90 e 1.20 m), dois caudais de recirculação ($Q_1=0.09$ L/s e $Q_2=0.18$ L/s) e várias temperaturas, sendo que as medições nestes ensaios tiveram a duração média aproximada de 35 minutos.

As experiências laboratoriais levaram aos resultados apresentados na Figura 4.1. Nesta Figura, são representados os ensaios realizados para todas as alturas de queda e caudais, proporcionando uma visão geral das variações observadas. O número de réplicas ou ensaios foi estabelecido de forma a garantir, em termos qualitativos, os melhores resultados entre ensaios, tendo sido seleccionados apenas os que apresentam resultados concordantes, por comparação entre todas as réplicas. No Quadro 4.3 são identificadas as duas réplicas escolhidas, para as condições dos parâmetros estabelecidos (h_q e Q) assim como, para os ensaios adicionais de temperatura efectuados.

Quadro 4.3 - Ensaio experimentais seleccionados para as várias alturas de queda, caudais e temperaturas.

Ensaio	[S _D] (mg/L)	Q (L/s)	h _q (m)	Nº de ensaios	Identificação do ensaio (E,h _q ,Q-nº) ¹	
					R1	R2
Tipo A	0.0	0.09	0.30	5	A309-4	A309-5
			0.60	3	A609-2	A609-3
			0.90	4	A909-1	A909-4
			1.20	3	A1209-1	A1209-2
		0.18	0.30	4	A3018-3	A3018-4
			0.60	3	A6018-1	A6018-2
			0.90	5	A9018-4	A9018-5
		1.20	3	A12018-1	A12018-2	
Tipo A(T)*	0.0	0.09	0.30	2	A(16)309-1	A(16)309-2
				2	A(20)309-1	A(20)309-2
				2	A(24)309-1	A(24)309-2
				2	A(28)309-1	A(28)309-2

¹ E - Ensaio; h_q - altura de queda (cm); Q - caudal (L/s ×100); nº - identificação da réplica escolhida.

* Tipo A(T) - ensaios de rearejamento realizados para diferentes temperaturas (16, 20, 24 e 28 °C), para o caudal de recirculação $Q_1=0.09$ L/s e altura de queda $h_q=0.30$ m.

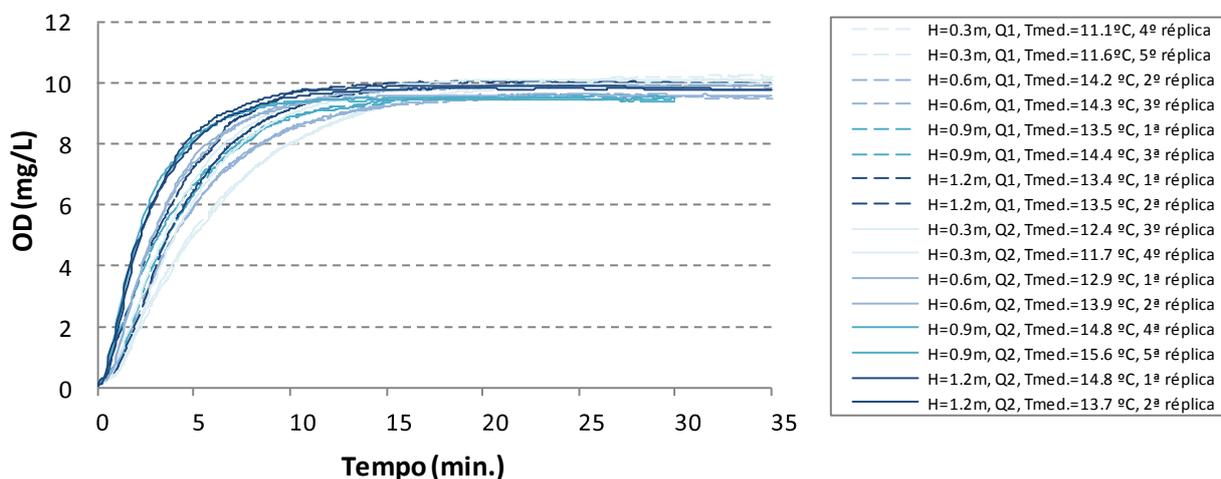


Figura 4.1 - Ensaio de rearejamento selecionados a diferentes temperaturas, para os caudais de recirculação ($Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q=0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

No âmbito dos 30 ensaios realizados, consideraram-se 16 ensaios selecionados e 14 como rejeitados. Os ensaios selecionados apresentavam uma evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido fisicamente plausível, assim como os valores medidos para os parâmetros de qualidade do líquido (temperatura, pH, potencial redox e condutividade).

Os ensaios rejeitados apresentam os seguintes tipos de resultados considerados não credíveis:

- variações significativas de OD no decorrer do ensaio (ver Figura 4.2, 1ª e 2ª volta excluídas);
- parâmetros de qualidade do líquido, com valores anómalos (ver valores de condutividade assinalados a vermelho, nos Quadros A2.1, A2.5 e A2.9 do Anexo 2). Tendo em conta que, em média, os valores iniciais foram de cerca de 0.6 mS/cm e que a gama de medição do equipamento é de 0 a 200 mS/cm, ensaios com valores iniciais superiores a 1 000 mS/cm foram excluídos.

As situações acima descritas poderão justificar-se devido a problemas no equipamento utilizado, nomeadamente a possibilidade de descalibração dos sensores de medição, dos quais se destacam o do oxigênio dissolvido e da condutividade/temperatura.

No caso do sensor de oxigênio, o efeito de descalibração poderá traduzir-se nas variações das concentrações de OD no decorrer dos ensaios, invalidando os resultados obtidos (comportamento ilustrado na Figura 4.2). Na Figura 4.2 verifica-se que, nos primeiros 10 minutos de ensaio, as concentrações de OD encontram-se claramente abaixo do esperado no 1ª e 2ª ensaios, com valores de 7.86 mg/L e 6.49 mg/L respectivamente, visto o valor médio obtido para os melhores ensaios ser de 9.33 mg/L. É de salientar que não se verificarem diferenças significativas na temperatura média dos ensaios.

No caso do sensor de condutividade/temperatura, este problema poderá reflectir-se em valores anómalos registados para o parâmetro de condutividade, da ordem de 1 000 a 2 000 mS/cm (ver exemplo no Quadro A2.9, do Anexo 2).

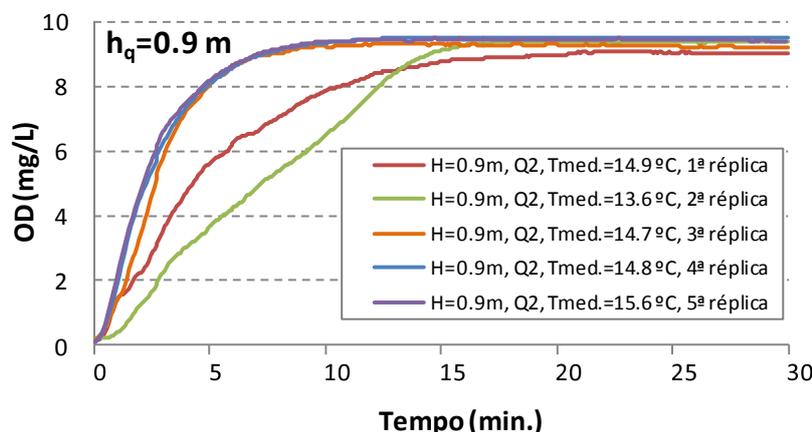


Figura 4.2 - Evolução temporal da concentração de OD na massa líquida para $h_q=0.90$ m e $Q_2=0.18$ L/s, nos cinco ensaios realizados.

O excesso de reagentes químicos pode influenciar os resultados, em particular a ocorrência de um atraso no aumento de OD, durante a fase inicial dos ensaios. Em alguns casos, o excesso de sulfito de sódio deveu-se ao lento decréscimo de OD para valores próximos de zero. O efeito dos reagentes químicos reflecte-se também nas concentrações de saturação obtidas, uma vez os valores de OD na água de abastecimento, antes da adição de reagentes, serem aparentemente superiores, em cerca de 1 mg/L aos valores de OD medidos no final dos ensaios (OD_s). Apesar de não terem sido gravados estes valores de medição iniciais, é importante salientar este aspecto dado ter ocorrido em todos os ensaios.

A concentração de saturação do oxigénio dissolvido (OD_s), também designado por solubilidade, depende fundamentalmente da temperatura da água, pressão atmosférica e salinidade. Com linhas de água pode adoptar-se a expressão proposta por Butts e Evans (1983), para cursos de água naturais, equação (4.1):

$$(OD_s)_{760} = 14,652 - 0,41022 T + 0,007991 T^2 - 0,000077774 T^3 \quad (4.1)$$

em que:

$(OD_s)_{760}$ - concentração de saturação para uma pressão atmosférica de 760 mm de Hg, (mg/L);

T - temperatura da massa líquida, (°C).

Esta expressão pode ser aplicada, em circunstâncias usuais e sem erros significativos, a águas residuais. Em regra, a presença de aniões inorgânicos como os cloretos, presentes em águas de abastecimento e águas residuais, podem alterar o valor da concentração de saturação, no caso de existirem em concentrações elevadas, constituindo uma possível limitação na aplicação desta expressão.

A temperatura média para os ensaios variou entre 11 e 16 °C, o que naturalmente teve impacto ao nível da variação dos valores de concentração de OD_s , registando-se diferenças até 2 mg/L entre ensaios (ver por exemplo, os valores de $OD_{máx}$, no Quadro A2.2 do Anexo 2).

Assim, e de modo a melhor comparar os resultados obtidos, descreve-se a evolução temporal de OD em termos de percentagem, pela razão entre as concentrações de OD medidas em cada instante e o OD de saturação em cada ensaio (OD/OD_{sat}), sendo que se considerou a concentração de saturação como a média dos valores medidos nos últimos 5 minutos de cada ensaio (ver Figura 4.3).

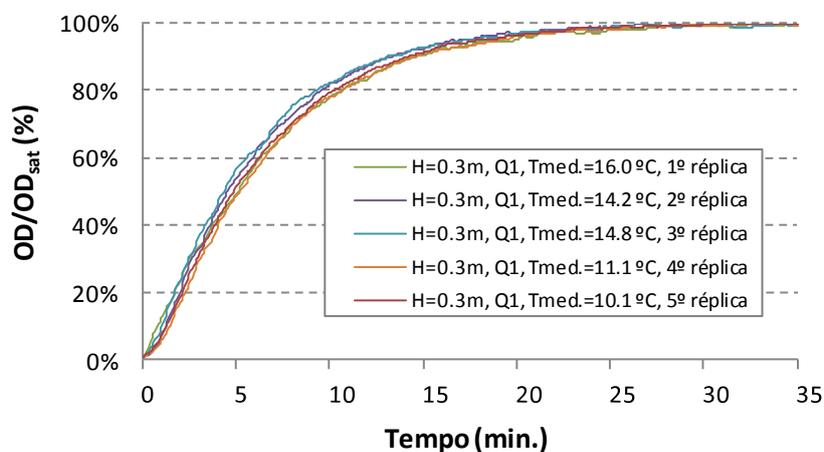


Figura 4.3 - Evolução temporal da percentagem de OD/OD_{sat} na massa líquida para $h_q=0.30$ m e $Q_1=0.09$ L/s, nos cinco ensaios realizados, padronizado para a temperatura de 20 °C.

No entanto, é importante referir que, na totalidade dos ensaios, se obtiveram valores de OD_{sat} (que corresponde ao OD_s experimental) inferiores aos valores de OD_s “teóricos” dado pela equação (4.1). Essa diferença chega a atingir 1 mg/L, o que equivale a cerca de 89% a 94% do valor teórico. Este afastamento pode explicar-se por limitação da expressão de Butts e Evans (1983), aplicável a cursos de água naturais, não sendo fidedignos os resultados provenientes da generalização desta equação para águas de abastecimento público.

No que respeita à análise de resultados para as alturas de queda estudadas, observou-se que este factor potencia o rearejamento da massa líquida. Na Figura 4.4 verifica-se que, quanto maior a altura de queda, mais rapidamente se atinge a concentração de saturação, independentemente do valor de caudal (0.09 ou 0.18 L/s). No geral, para ambos os caudais, atinge-se aproximadamente a concentração de OD_s num período inferior a 25 minutos, sendo que para o caudal mais elevado (0.18 L/s), a saturação de oxigénio é atingida naturalmente mais cedo, nos primeiros 15 minutos dos ensaios (Figura 4.5).

Salienta-se que a escolha dos caudais, nomeadamente do maior caudal ($Q_2=0.18$ L/s) para os ensaios experimentais, relaciona-se com a capacidade técnica da bomba de recirculação, cujo caudal máximo é cerca de 0.20 L/s, nas condições do sistema com maior altura de queda ($h_q=1.20$ m) e quando a Scan está ligada ao sistema, introduzindo uma elevada perda de carga.

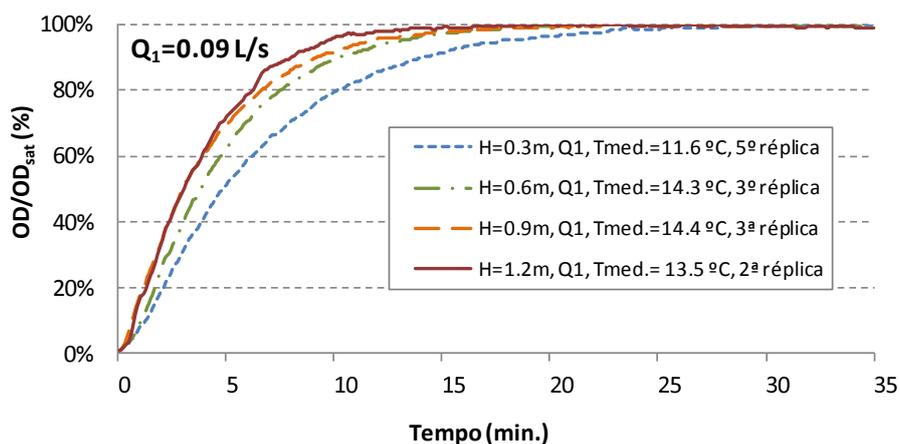


Figura 4.4 - Evolução da percentagem de OD/OD_{sat} na massa líquida para Q₁= 0.09 L/s em função da altura de queda ($h_q = 0.30, 0.60, 0.90$ e 1.20 m).

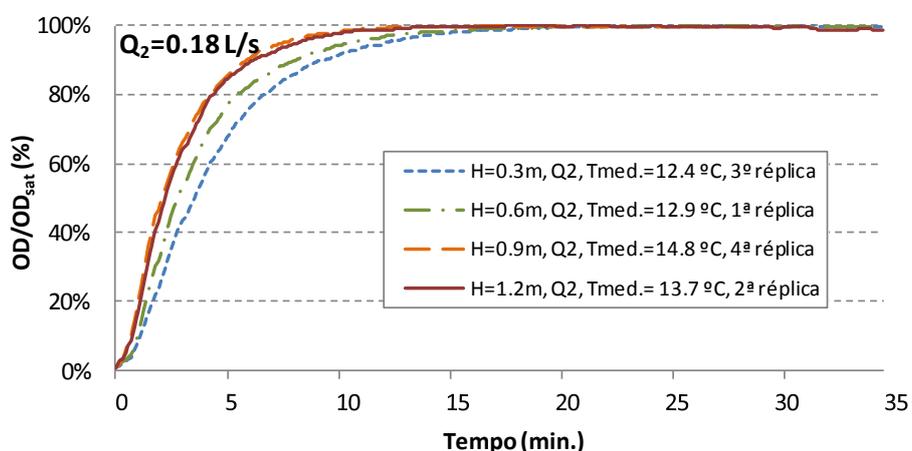


Figura 4.5 - Evolução da percentagem de OD/OD_{sat} na massa líquida para Q₂= 0.18 L/s em função da altura de queda ($h_q = 0.30, 0.60, 0.90$ e 1.20 m).

Estes resultados permitem confirmar que o rearejamento aumenta significativamente com a altura de queda, devido ao efeito de turbulência na massa líquida, o que induz o acréscimo do emulsão de ar no escoamento. Deste modo, o impacto do jacto e respectiva influência no teor de ar emulsionado traduz-se na profundidade atingida pelas bolhas de ar no interior do líquido. Para maiores alturas de queda, maior a profundidade atingida pelas bolhas de ar, com maior dissolução de O₂ na água. Importa referir que, no decorrer dos ensaios, mesmo para a altura de queda de 1.20 m, nunca se verificou a colisão das bolhas de ar no fundo da instalação, o que poderia influenciar os resultados obtidos.

Verifica-se que o aumento do caudal contribui também para acentuar as taxas de OD transferidas para a água, para idênticas alturas de queda e temperaturas da massa líquida. As Figuras 4.6 e Figura 4.7 exemplificam o efeito desta variável na evolução das percentagens de oxigénio, em função dos caudais (Q₁=0.09 e Q₂=0.18 L/s), e alturas de queda ($h_q = 0.3$ e 0.9 m).

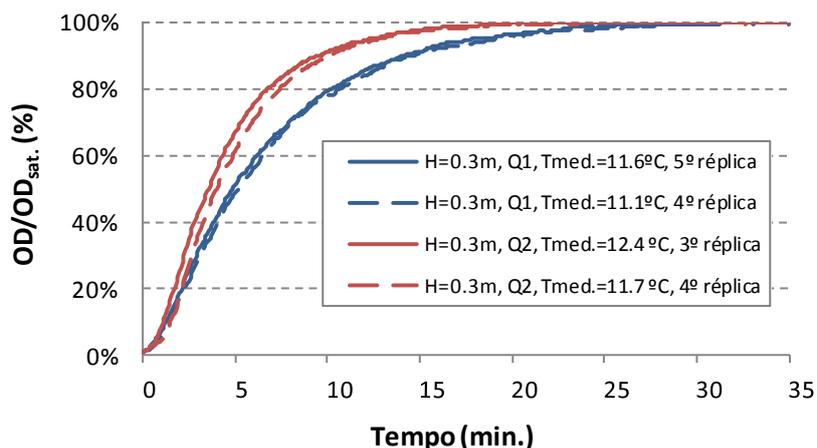


Figura 4.6 - Evolução da percentagem de OD/OD_{sat.} na massa líquida, para $h_q=0.3$ m e dois caudais de recirculação, $Q_1=0.09$ L/s e $Q_2=0.18$ L/s.

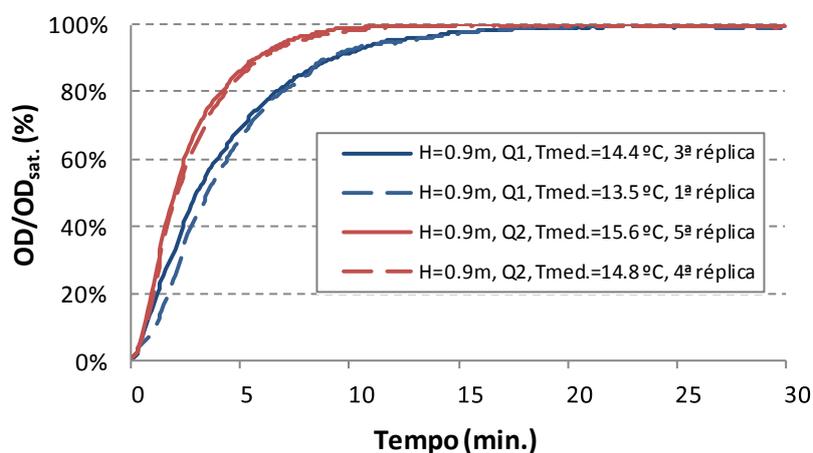


Figura 4.7 - Evolução da percentagem de OD/OD_{sat.} na massa líquida, para $h_q=0.90$ m e dois caudais de recirculação, $Q_1=0.09$ L/s e $Q_2=0.18$ L/s.

Pela análise dos resultados verifica-se a influência do caudal escoado na rapidez com que é atingida a concentração de saturação do oxigénio dissolvido, em particular para o caudal mais elevado ($Q_2=0.18$ L/s). Na prática, o efeito do aumento de caudal traduz-se na existência de um maior número de quedas no sistema, com acréscimo de turbulência e, conseqüentemente, uma maior transferência de O_2 atmosférico, através da interface ar-líquido.

Posteriormente à realização dos ensaios do tipo A, B e C, quando se começou a análise de resultados, verificou-se que as temperaturas dos ensaios do tipo A eram bastante mais baixas que nos ensaios do tipo B e C, tornando difícil a comparação dos resultados de OD_s. Uma vez que a temperatura é o parâmetro que mais influencia este valor, foram realizados ensaios adicionais para valores de temperatura média entre 16 e 28 °C. Ao aumentar a gama de temperatura nos ensaios do tipo A, torna-se possível comparar as taxas de rearejamento obtidas para todos os subconjuntos de ensaios. Como tal, procedeu-se ao aquecimento prévio da água antes da realização de cada ensaio, para os valores de temperatura definidos.

Para as condições referidas, os resultados demonstram uma considerável oscilação dos valores de OD medidos ao longo das diferentes réplicas, o que poderá dever-se a problemas inerentes ao próprio sensor de oxigénio, mesmo estando asseguradas as operações necessárias à utilização dos sensores (como a limpeza e calibração das sondas, segundo as especificações apresentadas no manual de utilização do equipamento, ver A1.2 no Anexo 1). Estas oscilações também podem ser inerentes ao próprio equipamento, visto que, mesmo sendo da mesma marca e modelo que a sonda multiparamétrica usada no ensaios de 2012, estes resultados de Fevereiro de 2013, foram obtidos com outro equipamento, pelo que se observou o mesmo comportamento.

O gráfico apresentado na Figura 4.8 ilustra as oscilações registadas nas concentrações de oxigénio dissolvido, nas réplicas seleccionadas para as várias temperaturas. As percentagens de OD foram calculadas pela razão entre as concentrações de OD medido e OD médio em cada ensaio ($OD/OD_{med.}$) sendo este último, determinado no intervalo de tempo entre 25-35 minutos, de forma a obter-se um valor médio de OD_s .

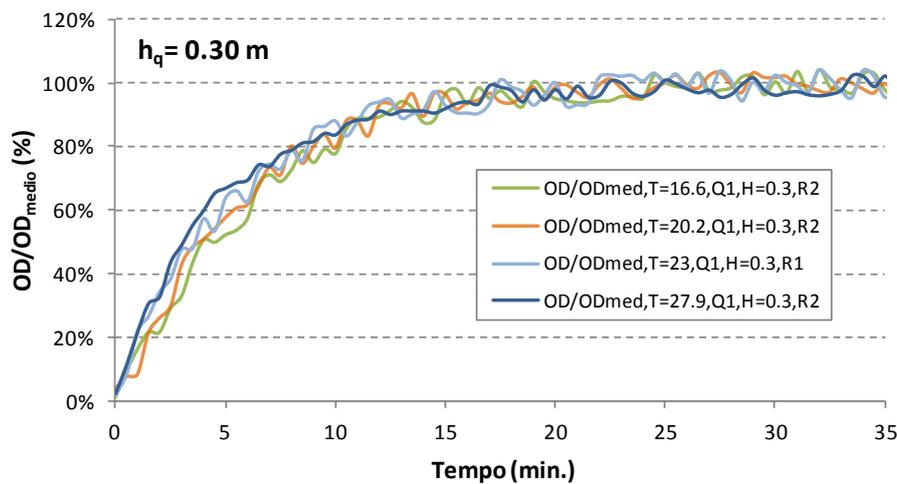


Figura 4.8 - Evolução da percentagem de $OD/OD_{med.}$ para diferentes temperaturas do líquido, $h_q=0.30$ m e $Q_1=0.09$ L/s.

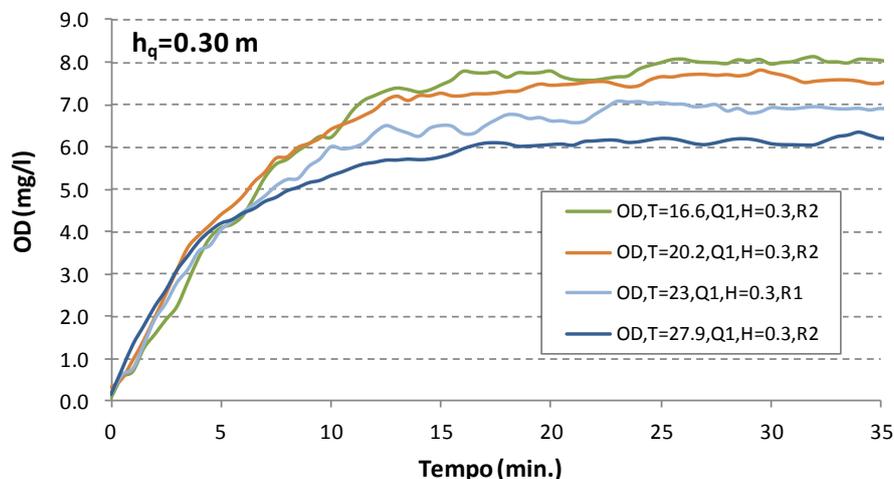


Figura 4.9 - Evolução da concentração de OD para diferentes temperaturas do líquido, $h_q=0.30$ m e $Q_1=0.09$ L/s.

Os valores de concentração obtidos para o OD_s experimental, variaram entre 6.4 e 8.1 mg/L para as temperaturas de 27.9 e 16.6 °C, respectivamente, conforme se observa na Figura 4.9. No que se refere à comparação com o OD_s dado pela equação (4.1), verificou-se valores de concentração superiores ao OD_s experimental, na ordem de 1 a 2 mg/L.

Tal como esperado, os resultados demonstram claramente a influência da temperatura na variação das concentrações de OD_s , dado que maiores temperaturas correspondem a menores valores de concentração de saturação de oxigénio no líquido (ver Figura 4.10). Nos ensaios com temperaturas de cerca de 26 °C observaram-se concentrações máximas de OD_s de 6.5 mg/L, enquanto nos ensaios com temperatura inferior a 12 °C as concentrações medidas foram superiores a 10 mg/L. A Figura 4.10 ilustra este facto, com a comparação das concentrações de OD_s experimental e teórico (calculado pela expressão de Butts e Evans) nos diferentes tipos de ensaios (A, A (+T), B e C), para uma altura de queda e caudal específicos ($h_q=0.30$ m, $Q_1=0.09$ L/s), evidenciando uma certa linearidade de variação entre OD_s e temperatura.

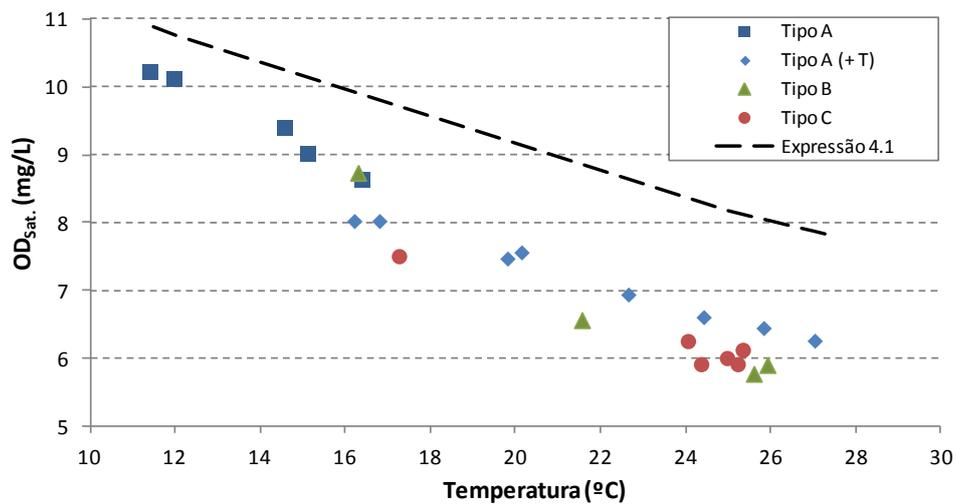


Figura 4.10 - Variação das concentrações de $OD_{sat.}$ com a temperatura do líquido nos ensaios do Tipo A, A (+T), B e C, para o caudal $Q_1=0.09$ L/s e altura de queda $h_q=0.3$ m.

Nos ensaios do tipo A (10-16°C), observou-se, em média, uma maior proximidade entre as concentrações de OD_s experimentais e as teóricas, sendo as diferenças da ordem dos 10%. Nos restantes ensaios, para a maior gama de temperatura (16-28°C), este afastamento foi aproximadamente da ordem dos 25%. No entanto, quando se representa os valores de OD_s obtidos para a totalidade dos ensaios (várias temperaturas, alturas de queda e caudal), Figura 4.11, observa-se uma maior dispersão nas concentrações de OD_s , isto é para a mesma temperatura, o valor de OD_s pode variar mais de 1 mg/L para diferentes caudais e alturas de queda.

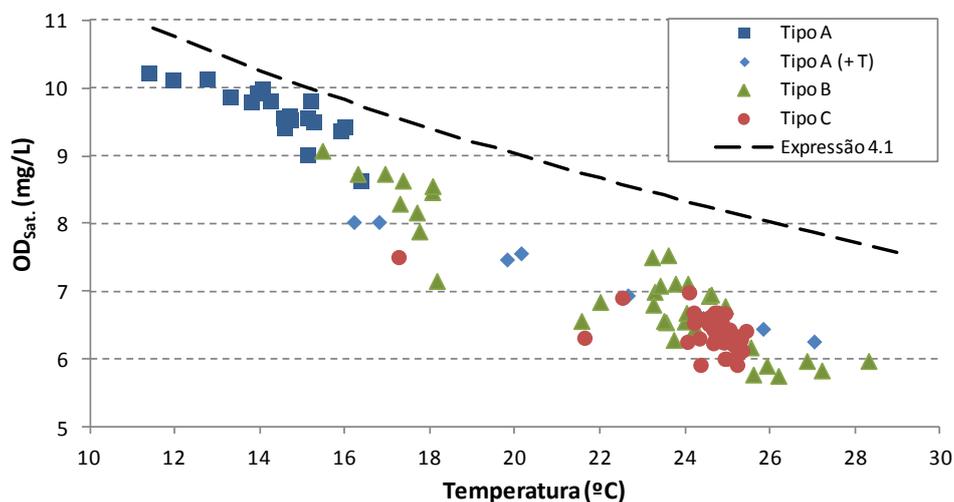


Figura 4.11 - Variação das concentrações de $OD_{sat.}$ com a temperatura do líquido nos ensaios do Tipo A, B e C, para os caudais $Q_1=0.09$ L/s e $Q_2=0.18$ L/s e diferentes alturas de queda ($h_q=0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

Assim, verifica-se que, para além da temperatura do líquido, o excesso de turbulência, causado pelo aumento do caudal e altura de queda, influenciam também, naturalmente, as concentrações medidas de OD_s .

4.3 Ensaio de oxidação de sulfuretos (Tipo B)

Os ensaios do grupo B foram realizados com o objectivo de avaliar as taxas de oxidação de sulfuretos na massa líquida, em condições de não libertação de gás sulfídrico, $pH \approx 11$. Com um valor de pH desta ordem, os sulfuretos dissolvidos encontram-se fundamentalmente na forma de hidrogenossulfureto, HS^- , ($pH \approx 11$, $[S_D]=[HS^-]$). Foram analisadas três concentrações iniciais de HS^- para cada caudal e altura de queda: $[S_D]=1.0; 2.5$ e 5.0 mg/L. Os ensaios terminavam quando os sulfuretos dissolvidos presentes no líquido se anulavam.

No total, foram efectuados cerca de 50 ensaios, durante um período de 5 meses compreendido entre Março e Julho de 2012. À semelhança dos ensaios de rearejamento, a duração média dos ensaios foi de 35 minutos, sendo realizadas no mínimo duas réplicas para cada ensaio ($[S_D]$, h_q e Q). No Quadro 4.4 são identificadas as duas réplicas seleccionadas de cada ensaio.

Quadro 4.4 - Ensaios experimentais do tipo B, selecionados para as várias concentrações de sulfuretos dissolvidos, alturas de queda e caudais.

Ensaio	[S _D] (mg/L)	Q (L/s)	h _q (m)	Nº de ensaios	Identificação do ensaio (E,S _D ,h _q ,Q-nº) ²	
					R1	R2
Tipo B	1.0	0.09	0.30	2	B10309-1	B10309-2
			0.60	2	B10609-1	B10609-2
			0.90	3	B10909-2	B10909-3
			1.20	3	B101209-1	B101209-2
		0.18	0.30	2	B103018-1	B103018-2
			0.60	2	B106018-1	B106018-2
			0.90	2	B109018-1	B109018-1
			1.20	2	B101218-1	B1012018-1
	2.5	0.09	0.30	3	B25309-1	B25309-3
			0.60	2	B25609-1	B25609-2
			0.90	2	B25909-1	B25909-2
			1.20	2	B251209-1	B251209-2
		0.18	0.30	2	B253018-1	B253018-2
			0.60	2	B256018-1	B256018-2
			0.90	2	B259018-1	B259018-2
			1.20	2	B2512018-1	B2512018-2
	5.0	0.09	0.30	2	B50309-1	B50309-2
			0.60	2	B50609-1	B50609-2
			0.90	2	B50909-1	B50909-2
			1.20	2	B501209-1	B501209-2
		0.18	0.30	2	B503018-1	B503018-2
			0.60	2	B506018-1	B506018-2
			0.90	2	B509018-1	B509018-2
			1.20	2	B5012018-1	B5012018-2

²E - Ensaio; S_D - sulfuretos dissolvidos (mg/L ×10); h_q - altura de queda (cm); Q - caudal (L/s ×100); nº - identificação da réplica escolhida.

Na Figura 4.12 apresenta-se a totalidade dos valores de HS⁻ medidos na massa líquida ao longo do tempo, para as três concentrações iniciais de sulfuretos dissolvidos ([HS⁻]_i), nas condições hidráulicas definidas (h_q e Q) e temperaturas. No geral, verifica-se que nos primeiros 10 minutos de ensaio, mais de 75% do ião HS⁻ inicial é oxidado, sendo a sua concentração no final dos 35 minutos, cerca de 10% do total inicial.

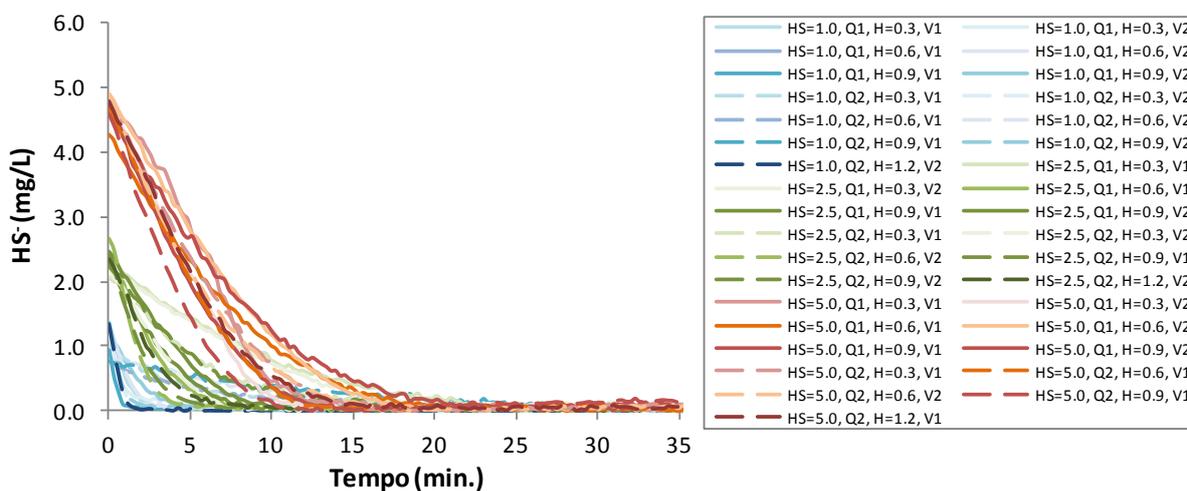


Figura 4.12 - Ensaio de oxidação de sulfuretos ($\text{pH} \approx 11$) para $[\text{HS}^-]_i = 1.0, 2.5$ e 5.0 mg/L, $h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m e para $Q_1 = 0.09$ L/s e $Q_2 = 0.18$ L/s.

O decréscimo das concentrações de HS^- está relacionado com a presença de OD no líquido, mas a taxa de oxidação do HS^- (variação no tempo), parece não depender da concentração de sulfuretos dissolvidos nem do oxigénio dissolvido presentes na fase líquida em cada instante, uma vez que, para valores superiores a 1 mg/L, apresenta um decréscimo linear. A Figura 4.13 exemplifica esta situação, com a evolução temporal de HS^- e OD.

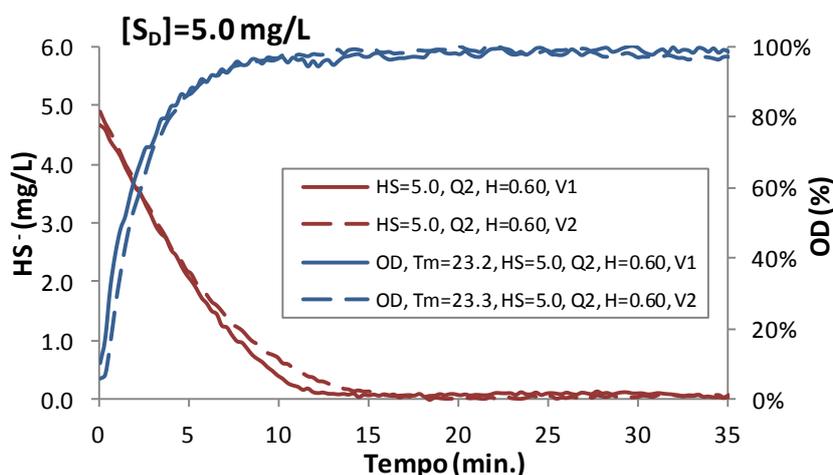


Figura 4.13 - Evolução da percentagem de OD, em relação à saturação, e concentração de HS^- na massa líquida ($\text{pH} \approx 11$) para, $[\text{HS}^-]_i = 5.0$ mg/L, $h_q = 0.60$ m e $Q_2 = 0.18$ L/s.

Como se pode observar nesta figura, nos primeiros minutos de ensaio verificou-se um consumo acentuado dos sulfuretos dissolvidos, atingindo-se a concentração final no líquido aos 15 minutos, a que também corresponde uma percentagem de saturação de OD de 100%. No decorrer do ensaio, para um pH médio de 11, a taxa de oxidação do HS^- foi de 32 mg/L.h para ambas as réplicas.

É importante referir que a concentração mínima de HS^- registada no equipamento de medição (SCAN UV-VIS), no final de cada ensaio foi de cerca de 0.5 mg/L, o que não traduz a presença de sulfuretos no líquido, mas sim um desajustamento em relação ao zero definido para o equipamento,

devido ao processo de calibração. Esta imprecisão nos valores finais foi registada em todos os ensaios efectuados, pelo que o valor mínimo de cada ensaio foi considerado como sendo na realidade zero e subtraído a todos os restantes valores do ensaio.

O espectrofotómetro foi previamente calibrado, face às condições esperadas dos ensaios (pH e concentração de HS^-), de modo a minimizar os erros relativos à sonda de medição uma vez que alguns componentes presentes na água podiam absorver radiação num pico próximo dos 230 nm (pico de absorção do ião HS^-). Para tal, foi utilizada uma solução de calibração de concentração conhecida por titulação no Laboratório de Análises Químicas do IST, à qual se procederam 5 diluições (0.23, 0.45, 0.56, 1.12, 2.25 e 4.5 mg/L, correspondendo o maior valor à concentração obtida por titulação da solução base), mantendo o valor do pH das soluções entre 10 e 11. Pequenas variações no valor de pH poderão justificar as imprecisões da calibração, nomeadamente para os menores valores de concentração de sulfuretos medidos no líquido (<1 mg/L).

Os resultados da Figura 4.14 revelam uma grande diferença nos valores de HS^- e OD medidos, em réplicas sucessivas, sendo considerados não credíveis. O ensaio foi eliminado. As taxas de oxidação são nitidamente distintas, consumindo-se mais lentamente o HS^- presente no líquido na 1ª volta, sendo a sua concentração nula ao fim de 17 minutos. No caso da 2ª volta, observa-se o consumo total dos sulfuretos dissolvidos em 7 minutos, com uma taxa de oxidação da ordem de 48 mg/L.h.

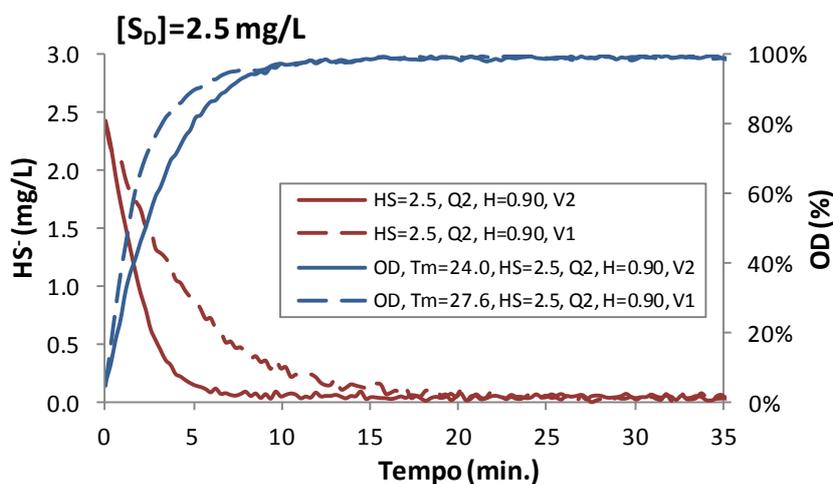


Figura 4.14 - Evolução da percentagem de OD, em relação à saturação, e da concentração de HS^- na massa líquida (pH \approx 11) para, $[\text{HS}^-]_i = 2.5 \text{ mg/L}$, $h_q = 0.90 \text{ m}$ e $Q_2 = 0.18 \text{ L/s}$.

Conforme ilustra a Figura 4.15, para uma altura de queda de 1.20 e caudal de recirculação de 0.18 L/s, verificou-se que as taxas de oxidação são semelhantes para as diferentes concentrações de HS^- adicionadas inicialmente. Deste modo, a oxidação dos sulfuretos dissolvidos parece não variar com a concentração inicial presente no líquido, tendo sido obtidas taxas de oxidação de 32 mg/L.h para as várias concentrações.

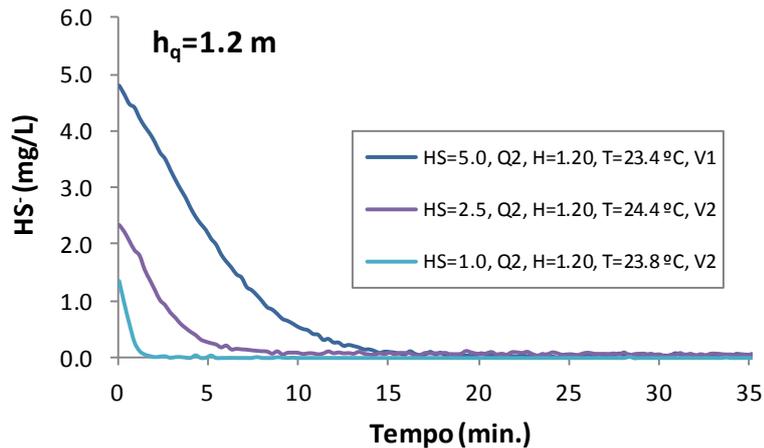


Figura 4.15 - Evolução das concentrações de HS^- na massa líquida ($\text{pH} \approx 11$) para $h_q = 1.2$ m, $Q_2 = 0.18$ L/s e $[\text{HS}]_i = 1.0, 2.5$ e 5.0 mg/L.

As taxas de oxidação de HS^- parecem variar com o aumento do caudal escoado, devido ao maior número de quedas registadas e turbulência da massa líquida, como se observa na Figura 4.16. Para o menor caudal (Q_1), a taxa de oxidação do HS^- foi aproximadamente de 25 mg/L.h, tendo-se registado uma taxa de oxidação superior em cerca de 30%, para o maior caudal (Q_2).

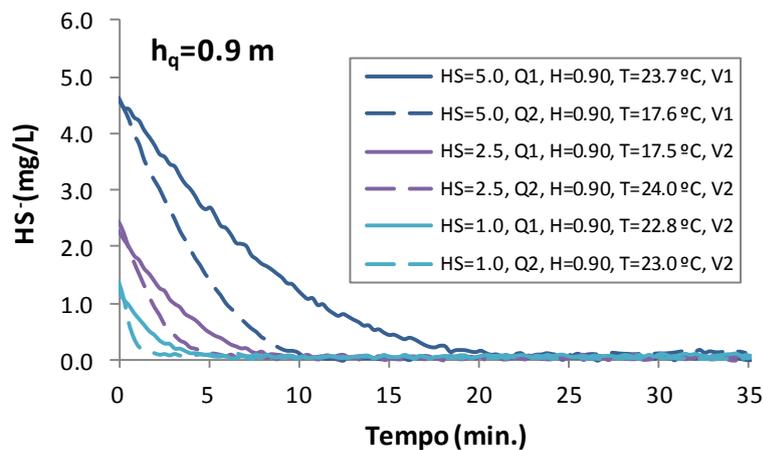


Figura 4.16 - Evolução das concentrações de HS^- na massa líquida ($\text{pH} \approx 11$) para $h_q = 0.9$ m, $[\text{HS}]_i = 1.0, 2.5, 5.0$ mg/L e $Q_1 = 0.09$ L/s ou $Q_2 = 0.18$ L/s.

No que se refere ao efeito da altura de queda, verifica-se que não afecta significativamente as taxas de oxidação, uma vez que a taxa de redução de sulfuretos no líquido é muito próxima, para as diferentes quedas. As Figuras 4.17 e 4.18 ilustram, a variação das concentrações de HS^- para valores iniciais de 2.5 e 5.0 mg/L, em função de quatro alturas de queda ($0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m) e caudal de recirculação de 0.18 L/s.

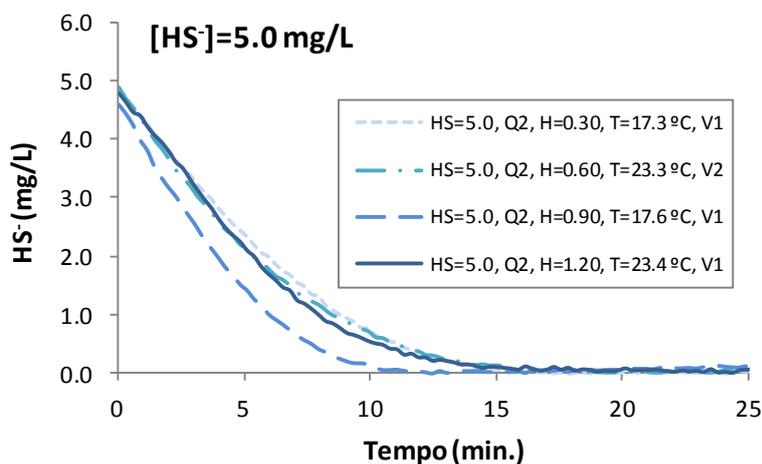


Figura 4.17 - Evolução das concentrações de HS^- na massa líquida ($\text{pH} \approx 11$) para $[\text{HS}^-]_i = 5.0 \text{ mg/L}$, $Q_2 = 0.18 \text{ L/s}$ e $h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m .

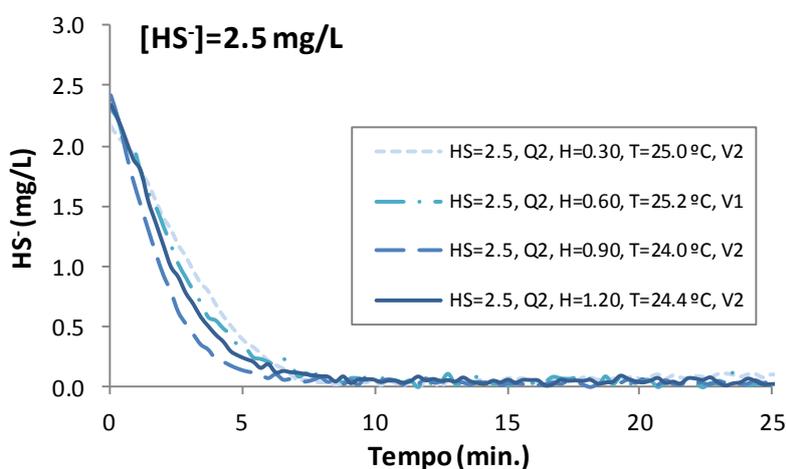


Figura 4.18 - Evolução das concentrações de HS^- na massa líquida ($\text{pH} \approx 11$) para $[\text{HS}^-]_i = 2.5 \text{ mg/L}$, $Q_2 = 0.18 \text{ L/s}$ e $h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m .

Em geral, os resultados obtidos mostram a influência mais ou menos significativa, das concentrações de oxigênio, de sulfuretos dissolvidos e do caudal, nas taxas de oxidação de sulfuretos na massa líquida. Os efeitos das concentrações de oxigênio e de sulfuretos revelam-se apenas no caso de baixas concentrações, inferiores a 1 mg/L . É importante salientar que a presença de catalisadores e actividade biológica em águas residuais pode, naturalmente, conduzir a taxas de oxidação superiores às obtidas nestes ensaios.

4.4 Ensaios de libertação de gás sulfídrico (Tipo C)

Conhecidas as taxas de rearejamento e de oxidação de sulfuretos na massa líquida, para idênticas condições experimentais, é possível estimar as taxas de libertação de gás sulfídrico para a atmosfera. Os ensaios do tipo C foram realizados com aproximadamente pH de 7. Nessas circunstâncias, os sulfuretos dissolvidos apresentam-se igualmente distribuídos sob a forma iónica de H_2S e HS^- (pH=7, $[H_2S]=[HS^-]=0.5 \times [S_D]$), tendo sido as concentrações de sulfuretos dissolvidos adicionadas, o dobro das concentrações estabelecidas para os ensaios do tipo B ($[S_D]=2.0, 5.0$ e 10.0 mg/L), de forma a serem realizados aproximadamente para as mesmas concentrações de HS^- .

Determinam-se, no âmbito dos ensaios, as evoluções temporais de HS^- no líquido, assim como do gás sulfídrico no ar (H_2S_g) nas condições hidráulicas definidas (h_q e Q). Os ensaios terminavam, assim que os sulfuretos dissolvidos iniciais na massa líquida se anulavam. Durante os ensaios, verificou-se que as perdas de H_2S_g para o exterior do sistema eram mínimas.

Os ensaios foram realizados durante o Verão, entre os meses de Agosto e Setembro de 2012, tendo sido levados a cabo cerca de 40 ensaios, com uma duração média de 25 minutos. À semelhança dos ensaios anteriores, foram efectuadas pelo menos duas réplicas para cada ensaio ($[S_D]$, h_q e Q), conforme representado no Quadro 4.5.

Quadro 4.5 - Ensaios experimentais do tipo C seleccionados para as várias concentrações de sulfuretos totais, alturas de queda e caudais.

Ensaio	$[S_D]$ (mg/L)	Q (L/s)	h_q (m)	Nº de ensaios	Identificação do ensaio (E, S_D , h_q ,Q-nº) ³	
					R1	R2
Tipo C	2.0	0.09	0.30	2	C20309-1	C20309-2
			0.60	2	C20609-1	C20609-2
			0.90	2	C20909-1	C20909-2
		0.18	0.30	2	C203018-1	C203018-2
			0.60	2	C206018-1	C206018-2
			0.90	2	C209018-1	C209018-2
	5.0	0.09	0.30	4	C50309-1	C50309-2
			0.60	3	C50609-1	C50609-2
			0.90	2	C50909-1	C50909-2
		0.18	0.30	2	C503018-1	C503018-2
			0.60	3	C506018-1	C506018-2
			0.90	2	C509018-1	C509018-2
	10.0	0.09	0.30	2	C100309-1	C100309-2
			0.60	2	C100609-1	C100609-2
			0.90	2	C100909-1	C100909-2
		0.18	0.30	2	C1003018-1	C1003018-2
			0.60	2	C1006018-1	C1006018-2
			0.90	2	C1009018-1	C1009018-2

³ E - Ensaio; S_D - sulfuretos dissolvidos (mg/L $\times 10$); h_q - altura de queda (cm); Q - caudal (L/s $\times 100$); nº - identificação da réplica escolhida.

É possível observar as diferenças registadas nas evoluções das concentrações de HS^- na massa líquida e do H_2S medido na fase gasosa, nas condições específicas dos ensaios, conforme se ilustram nas Figuras 4.19 e 4.20. De acordo com a

Figura 4.19, verificou-se nos primeiros 5 minutos de ensaio, uma redução de mais de 80% da concentração de HS^- inicial, sendo a concentração anulada ao fim de menos de 10 minutos.

Por outro lado, as concentrações de H_2S_g medidas na atmosfera variaram entre 50 e 500 ppm, sendo os valores máximos de concentração atingidos num intervalo de tempo de 1.5 a 3.5 minutos, conforme ilustra a Figura 4.20. A duração do ensaio durante o qual são registados os valores máximos de H_2S_g está directamente relacionada com a altura de queda, dado que os picos de concentração ocorrem ligeiramente mais cedo, no caso da maior altura de queda ($h_q=0.90$ m), devido possivelmente às maiores condições de turbulência.

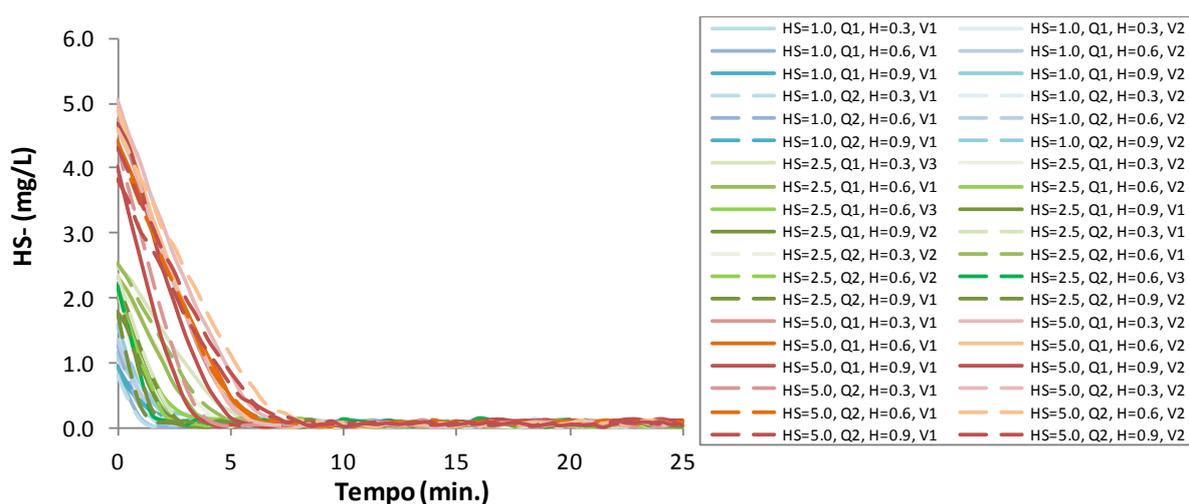


Figura 4.19 - Evolução das concentrações de HS^- na massa líquida ($\text{pH}\approx 7$) para $[\text{HS}^-]_i = 1.0, 2.5$ e 5.0 mg/L, $Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s e $h_q=0.3, 0.6$ e 0.9 m.

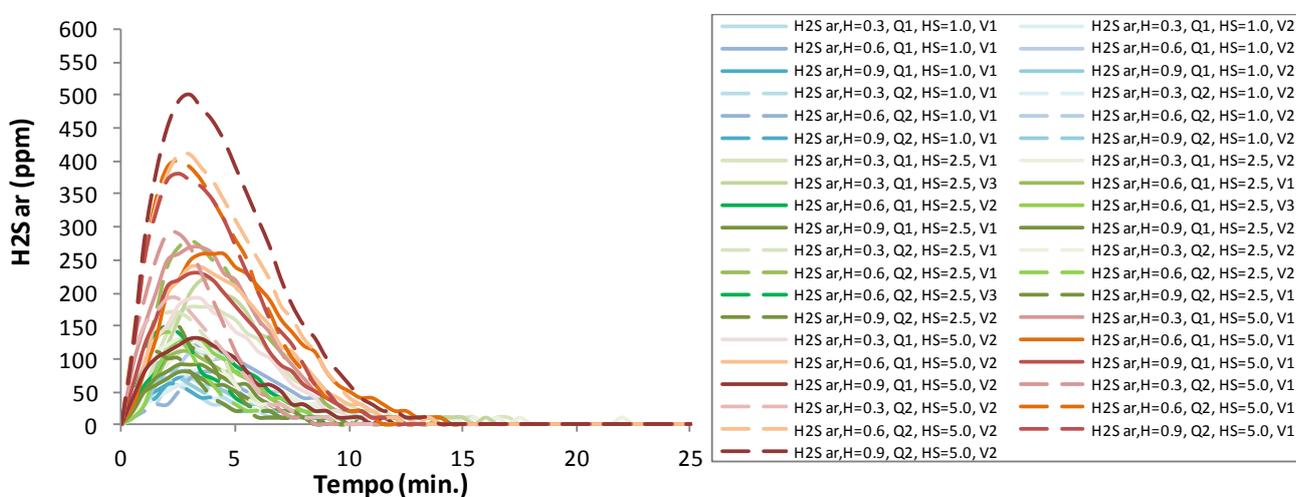


Figura 4.20 - Evolução das concentrações de H_2S na fase gasosa para $[\text{HS}^-]_i = 1.0, 2.5$ e 5.0 mg/L, $Q_1= 0.09$ L/s, $Q_2= 0.18$ L/s e $h_q=0.3, 0.6$ e 0.9 m.

Nas Figuras 4.21 e 4.22, apresentam-se as evoluções das concentrações de $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ na massa líquida e de H_2S na atmosfera da instalação, para uma concentração de sulfuretos dissolvidos de 5.0 mg/L (pH aproximadamente 7, corresponde a concentração de HS^- de aproximadamente 2.5 mg/L). Os ensaios foram estabelecidos para diferentes alturas de queda, 0.60 e 0.90 m respectivamente, e caudal de recirculação de 0.09 L/s.

As condições de turbulência são responsáveis por um maior rearejamento e oxidação mais rápida de sulfuretos, pelo que a respectiva concentração na massa líquida se reduz rapidamente, não ficando disponível para se libertar para a atmosfera. O gráfico da Figura 4.22 exemplifica esta situação, com uma concentração máxima de H_2S_g registada, para a queda ($h_q=0.9$ m), de 90 ppm, enquanto para uma altura de queda inferior ($h_q=0.6$ m) o valor máximo atingido foi de 110 ppm (Figura 4.21). Verifica-se que, para maiores alturas de queda, nem sempre se atingem as concentrações de gás sulfídrico mais elevadas. No âmbito do trabalho, estimou-se a massa de H_2S libertada.

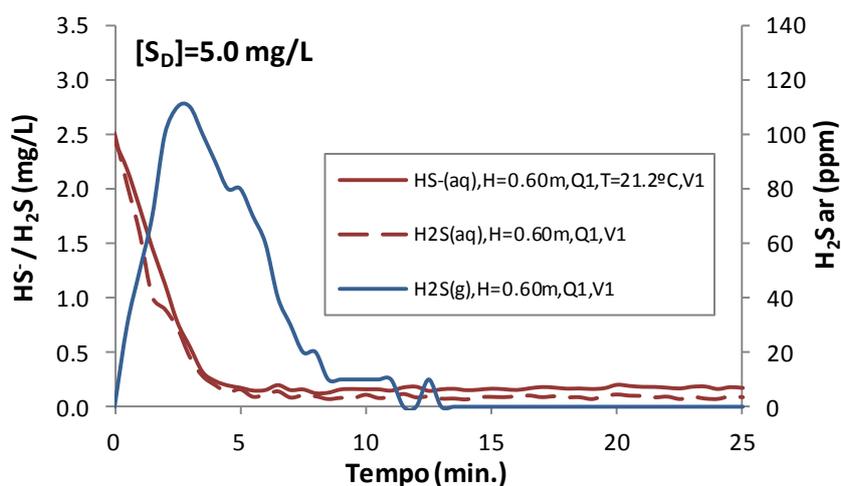


Figura 4.21 - Evolução das concentrações de $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ na massa líquida (pH \approx 7) para $[\text{HS}^-]_i = 2.5$ mg/L, $Q_1=0.09$ L/s e $h_q=0.6$ m.

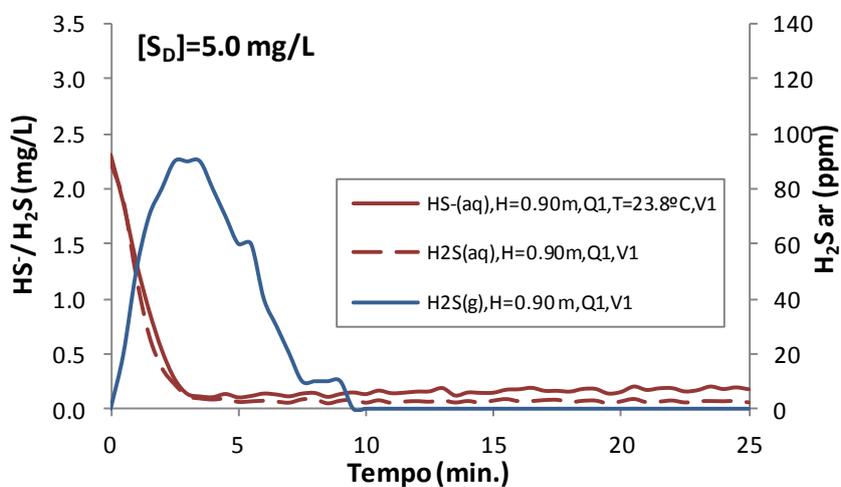


Figura 4.22 - Evolução das concentrações de $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ na massa líquida (pH \approx 7) para, $[\text{HS}^-]_i = 2.5$ mg/L, $Q_1=0.09$ L/s e $h_q=0.9$ m.

Em geral, verificou-se um decréscimo das concentrações de HS^-/H_2S , ao mesmo tempo que se verificou o incremento das concentrações de H_2S na atmosfera, o que revela emissão do H_2S através da interface líquido-ar. Após atingido o valor máximo, segue-se um decréscimo relativamente rápido da concentração de H_2S_g , até ao seu desaparecimento completo, em cerca de 10 a 15 minutos. Esta situação poderá estar relacionada com a condensação do gás nas paredes da instalação ou, com maior probabilidade face às condições dos ensaios, o regresso do gás libertado novamente ao líquido, por transferência de massa através da interface, devido ao rápido desaparecimento do H_2S dissolvido, resultado do efeito combinado da oxidação e da libertação para a atmosfera.

É de salientar que a variação do H_2S em solução foi determinada por cálculo, de acordo com a expressão (4.2), com base nas concentrações de HS^- medidas em função dos parâmetros do líquido (pH e temperatura média), sendo no início de cada ensaio estabelecidas as fracções relativas entre os iões HS^- e H_2S em solução.

$$H_2S_{sol.} = HS^- / 10^{[pH-7+0.0146 \times (T-25)]} \quad (4.2)$$

Para a maioria dos ensaios, o valor máximo medido de H_2S_g corresponde à altura de queda de 0.6 m (Figura 4.23). No entanto, quando se tem em conta o volume de ar presente no interior da estrutura da instalação, assim como o volume de ar retirado pelo detector de gás (500 ml/min), que variou de ensaio para ensaio, verificou-se que a massa total libertada ($H_2S_{lib.}$) do líquido foi sempre superior para a maior altura de queda (0.9 m), conforme ilustra a Figura 4.24.

O aumento da altura de queda resulta num maior volume de ar disponível no interior da estrutura, o que explica a situação descrita. Para a altura mínima ($h_q=0.3$ m), o volume da estrutura é aproximadamente 19.1 L e, para cada módulo intermédio inserido de 0.3 m, é adicionado aproximadamente um volume de 8.7 L, totalizando mais de 36.5 L, para a maior altura de queda ($h_q=0.9$ m).

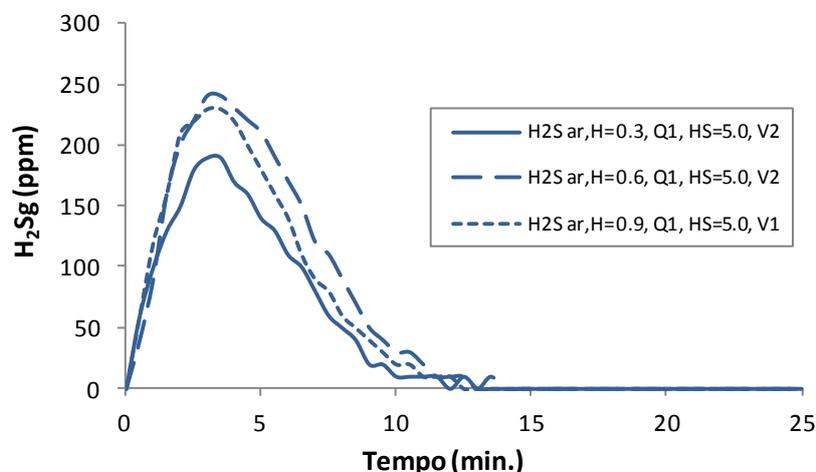


Figura 4.23 - Evolução da concentração de H_2S na atmosfera para, $[HS^-]_i = 5.0$ mg/L, $Q_1 = 0.09$ L/s e $h_q = 0.3, 0.6$ e 0.9 m.

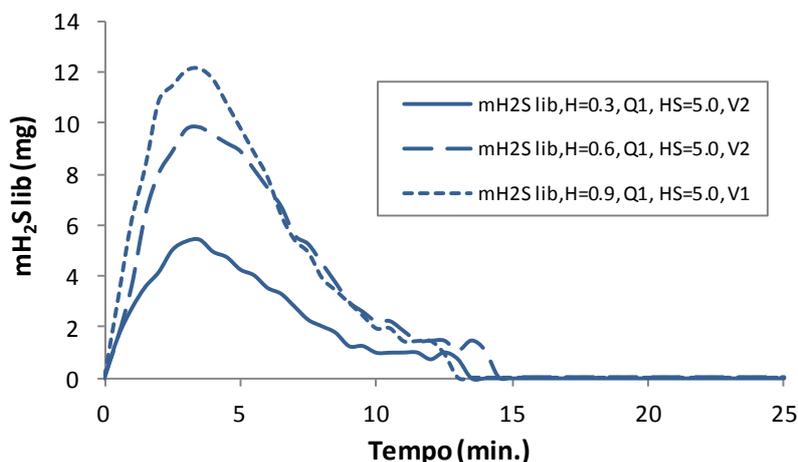


Figura 4.24 - Evolução da massa de H₂S libertada da massa líquida para [HS⁻]_i = 5.0 mg/L, Q₁=0.09 L/s e h_q= 0.3, 0.6 e 0.9 m.

A massa de H₂S libertada do líquido aumenta com a altura de queda estudada, sendo este termo contabilizado no balanço de massa e os valores calculados variam entre 2 mg (para [HS⁻]_i=1.0 mg/L, h_q=0.3 m e Q₁=0.09 L/s) e 27 mg (para [HS⁻]_i=5.0 mg/L e h_q=0.9 m, Q₂=0.18 L/s).

Na Figura 4.25, apresenta-se o valor máximo de H₂S_g (500 ppm) atingido na instalação, para a condição do ensaio ([HS⁻]_i=5.0 mg/L, h_q=0.90 m e Q₂=0.18 L/s). Quanto à relação do H₂S_g com os sulfuretos dissolvidos em solução, em condições de equilíbrio (pH=7 e T=20 °C), uma concentração de 1 g.S/m³ na fase líquida corresponde a cerca de 140 ppm de H₂S_g. Normalmente, não se medem concentrações superiores a 2 a 20% da concentração de equilíbrio em sistemas de águas residuais, devido à ventilação, condensação/oxidação e corrosão nas paredes dos colectores.

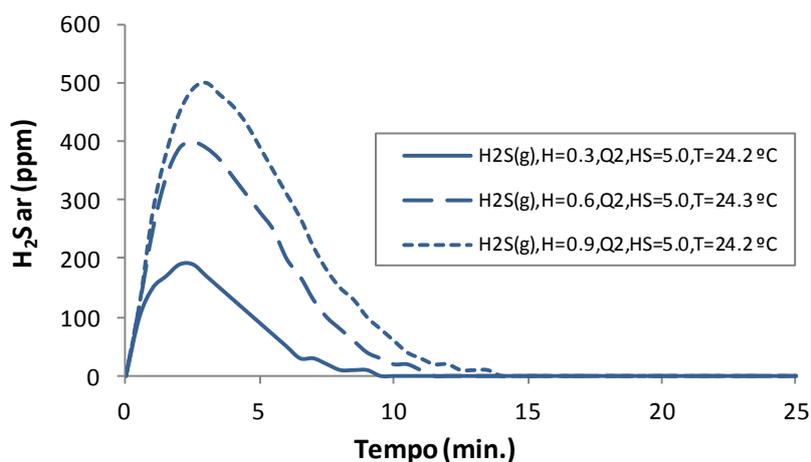


Figura 4.25 - Evolução da concentração de H₂S no ar para, [HS⁻]_i = 5.0 mg/L, Q₂ = 0.18 L/s e h_q = 0.3, 0.6 e 0.9 m.

Na Figura 4.26 apresentam-se os resultados obtidos, em termos de concentrações de HS⁻ medidas na massa líquida, para a concentração inicial de 5.0 mg/L e idêntico caudal de recirculação (0.09 L/s). Este decréscimo da concentração resulta da libertação do H₂S para a atmosfera e da oxidação na fase líquida.

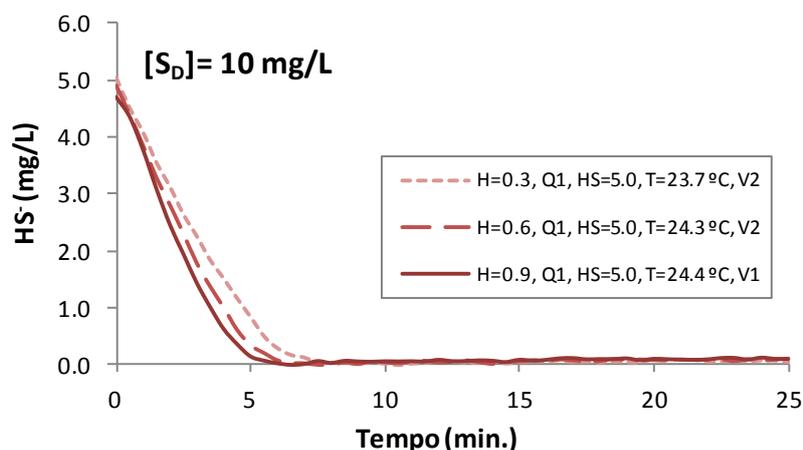


Figura 4.26 - Evolução da concentração de HS^- no líquido para, $[\text{HS}^-]_i = 5.0 \text{ mg/L}$, $Q_1 = 0.09 \text{ L/s}$ e $h_q = 0.3, 0.6$ e 0.9 m .

No que diz respeito à influência do caudal de recirculação, verificou-se um aumento das taxas de remoção de H_2S com o caudal, como apresentado na Figura 4.27. No geral, as taxas de oxidação são semelhantes para as diferentes concentrações de HS^- e altura de queda de 0.3 m , com valores de aproximadamente 31 mg/L.h para o menor caudal (Q_1), sendo as taxas de remoção cerca do dobro para o maior caudal (Q_2). Esta relação é especialmente evidente no caso de $[\text{HS}^-] = 2.5 \text{ mg/L}$ e resulta de, para iguais períodos de tempo, verificarem-se aproximadamente o dobro das quedas da massa líquida no sistema.

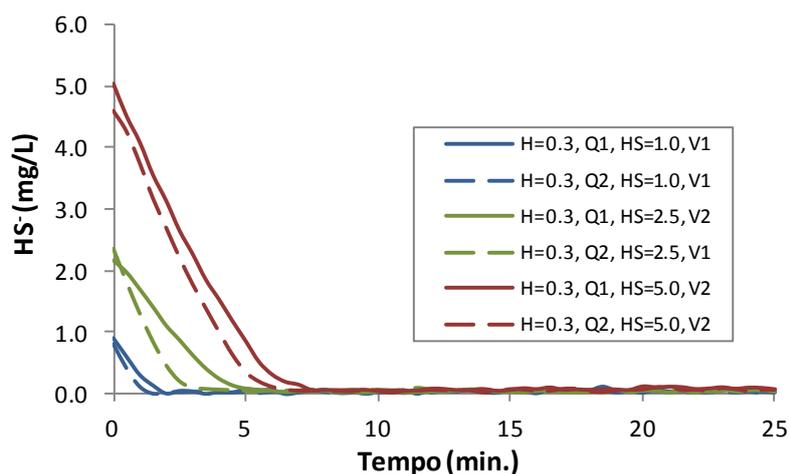


Figura 4.27 - Evolução das concentrações de HS^- no líquido ($\text{pH} \approx 7$) para $h_q = 0.3 \text{ m}$ entre $Q_1 = 0.09 \text{ L/s}$ e $Q_2 = 0.18 \text{ L/s}$ e $[\text{HS}^-]_i = 1.0, 2.5$ e 5.0 mg/L .

A Figura 4.28 exemplifica o decréscimo das concentrações de HS^- no líquido, para as três concentrações (S_D), dois caudais e altura de queda $h_q = 0.9 \text{ m}$, permitindo comparar as taxas de remoção de sulfuretos da solução obtidas nos ensaios do tipo B e do tipo C. Os resultados demonstram que a remoção dos sulfuretos nos ensaios do tipo C é aproximadamente o dobro da obtida nos ensaios do tipo B, variando com o caudal escoado, isto é, que cerca de 40 a 60% dos sulfuretos escapam para a atmosfera, sob a forma de H_2S sendo o remanescente oxidado na solução.

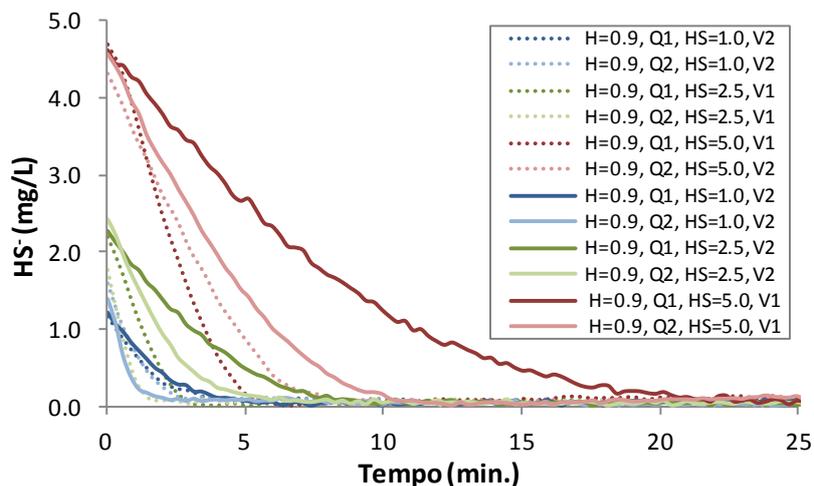


Figura 4.28 - Evolução das concentrações de HS^- no líquido para ensaios do tipo B (linha contínua) e tipo C (linha a tracejado) para, $h_q=0.9$ m entre $Q_1=0.09$ L/s e $Q_2=0.18$ L/s e $[\text{HS}^-]_i = 1.0, 2.5$ e 5.0 mg/L.

Quanto às quantidades de H_2S libertadas para a atmosfera verificou-se que, para a $h_q=0.3$ m, com o aumento do caudal, diminui o tempo de ensaio para o qual os valores máximos de $\text{H}_2\text{S}_{\text{lib}}$ são observados, conforme Figura 4.29. Para a maior altura de queda ($h_q=0.9$ m) e concentração de sulfuretos no líquido ($[\text{HS}^-]=5.0$ mg/L), não só as quantidades máximas de H_2S na fase gasosa ocorrem mais cedo, como também apresentam maiores valores em termos de massa libertada da fase líquida (ver Figura 4.30).

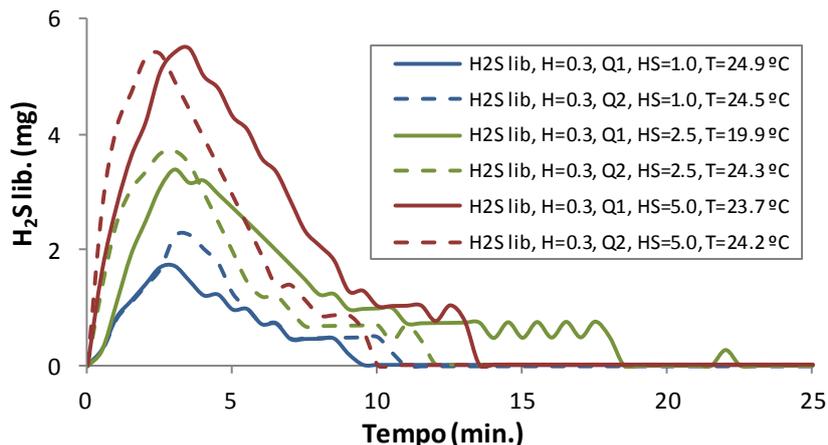


Figura 4.29 - Evolução da massa de H_2S libertada e a absorvida da atmosfera para $h_q=0.3$ m entre $Q_1=0.09$ L/s e $Q_2=0.18$ L/s e $[\text{HS}^-]_i = 1.0, 2.5$ e 5.0 mg/L.

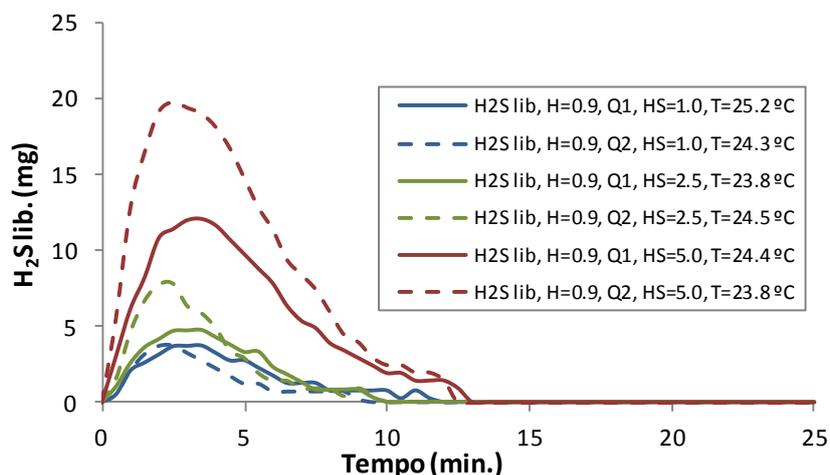


Figura 4.30 - Evolução da massa de H₂S libertada e a absorvida da atmosfera para $h_q=0.9$ m entre $Q_1=0.09$ L/s e $Q_2=0.18$ L/s e $[HS^-]_i = 1.0, 2.5$ e 5.0 mg/L.

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios do tipo B e C, conhecendo as taxas de remoção de sulfuretos na massa líquida, torna-se possível estimar a massa total de sulfureto de hidrogênio libertada para a atmosfera do sistema. A comparação entre os valores estimados e as concentrações de H₂S medidas na fase gasosa permite, de certa forma, validar os resultados.

A Figura 4.31 relaciona, a título exemplificativo, a evolução temporal das concentrações de sulfuretos iniciais entre os ensaios do tipo B e C para $[HS^-]_i = 2.5$ mg/L, $h_q=0.9$ m, em função do caudal. Nos primeiros minutos de ensaio, para o tipo B foram obtidas taxas de remoção de sulfuretos de 25 mg/L.h (Q_1) e 45 mg/L.h (Q_2), enquanto para o tipo C, os valores foram de 56 mg/L.h (Q_1) e 98 mg/L.h (Q_2). Verificou-se que as taxas de remoção são cerca do dobro nos ensaios do tipo C, para ambos os caudais, no período de ensaio referente ao primeiro minuto (ver Quadro 4.6).

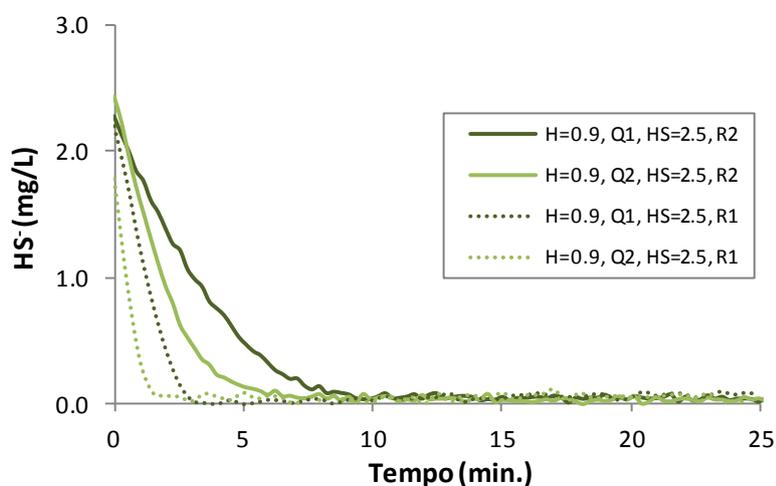


Figura 4.31 - Evolução das concentrações de HS⁻ no líquido para ensaios do tipo B (linha contínua) e tipo C (linha a tracejado) para, $h_q=0.9$ m entre $Q_1=0.09$ L/s e $Q_2=0.18$ L/s e $[HS^-]_i = 2.5$ mg/L.

Quadro 4.6 - Taxas de remoção de sulfuretos para ensaios do tipo B e C, para $[HS^-]= 2.5 \text{ mg/L}$, $h_q=0.90 \text{ m}$ e $Q_1=0.09 \text{ L/s}$, $Q_2=0.18 \text{ L/s}$.

Ensaio tipo B						Ensaio tipo C					
$Q_1=0.09 \text{ L/s}$			$Q_2= 0.18 \text{ L/s}$			$Q_1=0.09 \text{ L/s}$			$Q_2= 0.18 \text{ L/s}$		
t_i (min.)	HS^- (mg/L)	Tox. (mg/L.h)	t_i (min.)	HS^- (mg/L)	Tox. (mg/L.h)	t_i (min.)	HS^- (mg/L)	Tox. (mg/L.h)	t_i (min.)	HS^- (mg/L)	Tox. (mg/L.h)
0.0	2.3	-	0.0	2.4	-	0.0	2.2	0.0	0.0	1.8	0.0
3.1	1.0	-24.9	2.0	0.9	-45.2	1.5	0.8	-56.4	0.5	1.0	-98.5
12.2	0.1	-6.1	8.2	0.0	-8.6	5.0	0.0	-13.6	3.0	0.0	-22.3
35.1	0.0	0.0	35.1	0.0	0.0	25.0	0.1	0.2	25.0	0.0	0.0

A partir das taxas calculadas, determinaram-se as respectivas massas de remoção de H_2S , no período de ensaio (t_i), obtidas pelo produto entre as taxas de remoção e volume da instalação, para o período de tempo considerado. Deste modo os valores de massa obtidos para o maior caudal (Q_2) foram de 14.9 mg nos ensaios do tipo C, e 6.8 mg nos ensaios do tipo B. A diferença entre as massas de remoção dos ensaios B e C, corresponde assim à massa total de H_2S libertada para a atmosfera. Pelos resultados observou-se que a massa de H_2S libertada da solução, para o primeiro minuto de ensaio e maior caudal (Q_2), foi em média 60% superior ao valor determinado a partir das concentrações de H_2S medidas no ar.

É de salientar que a diferença entre massas de H_2S estimadas pelos dois métodos diminui consideravelmente, quando a duração considerada corresponde ao pico máximo de concentração, ou seja, quando o cálculo é efectuado para os primeiros 2 a 3 minutos de ensaio. Nesse caso, as massas obtidas variam entre os 8.1 mg (massa estimada com base nas medições na solução) e 7.8 mg (massa a que correspondem as concentrações de H_2S medidas no ar). Em geral, os menores valores de H_2S medidos no ar podem ser justificados, pela condensação do H_2S nas paredes da instalação e absorção na massa líquida.

Quando se comparam as taxas de remoção de sulfuretos, obtidas nos diferentes tipos de ensaios para a menor altura de queda ($h_q=0.30 \text{ m}$), nas mesmas condições de concentração ($[HS^-]=2.5 \text{ mg/L}$) e para ambos os caudais, verificou-se que as taxas de remoção de sulfuretos dos ensaios do tipo C foram cerca do triplo das obtidas nos ensaios do tipo B, conforme Figura 4.32 e Quadro 4.7.

Quadro 4.7 - Taxas de remoção de sulfuretos para ensaios do tipo B e C, para $[HS^-]= 2.5 \text{ mg/L}$, $h_q=0.30 \text{ m}$ e $Q_1=0.09 \text{ L/s}$, $Q_2=0.18 \text{ L/s}$.

Ensaio tipo B						Ensaio tipo C					
$Q_1=0.09 \text{ L/s}$			$Q_2= 0.18 \text{ L/s}$			$Q_1=0.09 \text{ L/s}$			$Q_2= 0.18 \text{ L/s}$		
t_i (min.)	HS^- (mg/L)	Tox. (mg/L.h)	t_i (min.)	HS^- (mg/L)	Tox. (mg/L.h)	t_i (min.)	HS^- (mg/L)	Tox. (mg/L.h)	t_i (min.)	HS^- (mg/L)	Tox. (mg/L.h)
0.0	2.3	-	0.0	2.2	-	0.0	2.2	0.0	0.0	2.2	0.0
8.2	1.0	-9.8	3.1	1.0	-22.9	2.5	0.9	-31.4	1.0	0.8	-83.0
21.5	0.1	-3.8	10.5	0.1	-7.4	8.0	0.0	-9.1	5.0	0.0	-11.4
35.1	0.0	-0.7	35.1	0.1	0.2	25.0	0.0	0.0	25.0	0.1	0.2

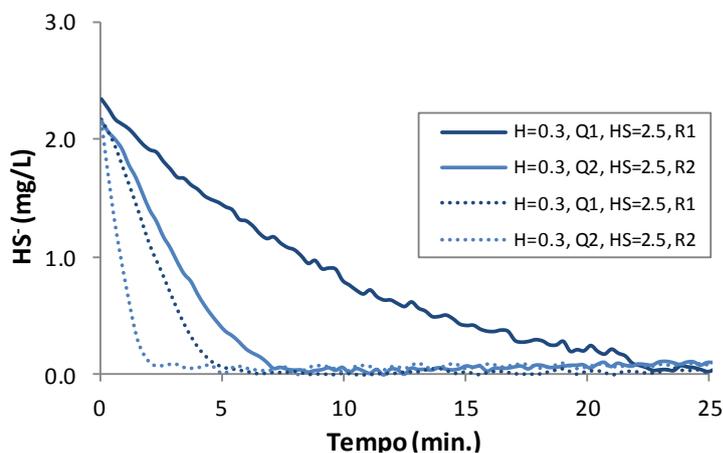


Figura 4.32 - Evolução das concentrações de HS^- no líquido para ensaios do tipo B (linha contínua) e tipo C (linha a tracejado) para, $h_q = 0.3$ m entre $Q_1 = 0.09$ L/s e $Q_2 = 0.18$ L/s e $[HS^-]_i = 2.5$ mg/L.

Nas Figuras 4.33 e 4.34, são evidenciadas as diferenças registadas nas taxas de remoção dos ensaios B e C, entre alturas de queda ($h_q = 0.3$ e 0.9 m) para cada um dos caudais analisados (Q_1 e Q_2).

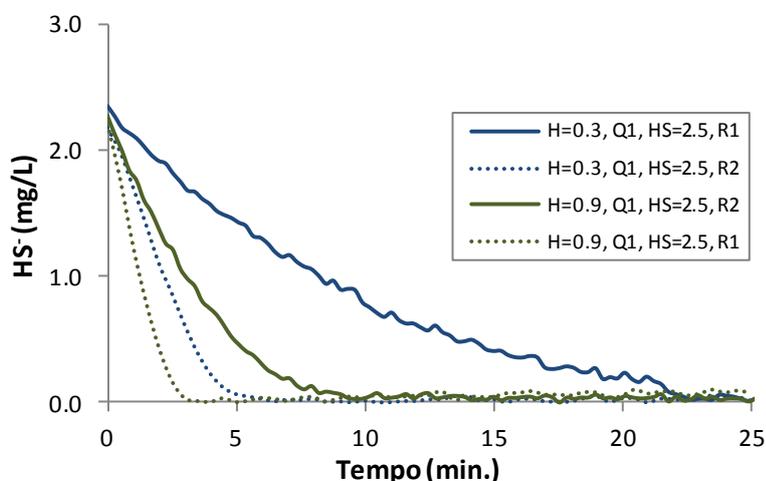


Figura 4.33 - Evolução das concentrações de HS^- no líquido para ensaios do tipo B (linha contínua) e tipo C (linha a tracejado) para $Q_1 = 0.09$ L/s entre $h_q = 0.3$ m e $h_q = 0.9$ m e $[HS^-]_i = 2.5$ mg/L.

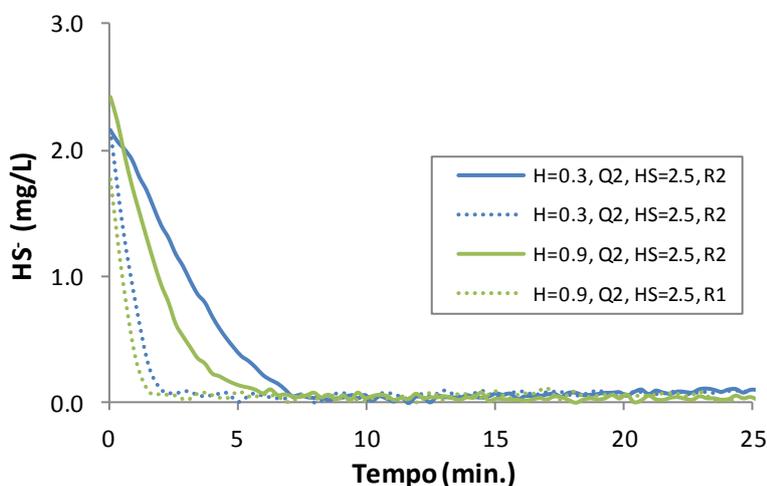


Figura 4.34 - Evolução das concentrações de HS^- no líquido para ensaios do tipo B (linha contínua) e tipo C (linha a tracejado) para $Q_2 = 0.18$ L/s entre $h_q = 0.3$ m e $h_q = 0.9$ m e $[HS^-]_i = 2.5$ mg/L.

5 SÍNTESE, CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PROSSEGUIMENTO DO ESTUDO

5.1 Conclusões

Face à reconhecida importância de sulfuretos em sistemas de águas residuais e escassez de trabalhos de índole teórico-experimental desenvolvidos sobre os efeitos de quedas, entendeu-se estudar, no âmbito desta dissertação, esse tema. Por forma a aprofundar o conhecimento no domínio da predição das concentrações de gás sulfídrico sob condições de turbulência (quedas bruscas), efectuaram-se ensaios numa instalação experimental construída no Laboratório Experimental de Hidráulica, Recursos Hídricos e Ambiente do IST, para avaliar a influência de diferentes alturas de queda e caudais.

Foram efectuados três tipos de ensaios experimentais, de que resultou a execução de mais de 130 ensaios, desenvolvidos no período entre Janeiro e Setembro de 2012, salientando-se os seguintes grupos de ensaios: tipo A ou rearejamento (sem adição de sulfuretos); tipo B ou oxidação de sulfuretos e tipo C ou libertação de gás sulfídrico, com concentrações iniciais de sulfuretos dissolvidos, entre 1.0 e 5.0 mg/L. Em todos os ensaios, procedeu-se à monitorização contínua de várias concentrações e parâmetros de qualidade (temperatura, condutividade, pH, potencial redox), na fase líquida e gasosa do interior do sistema, mediante o uso de equipamentos de medição específico.

Os resultados da investigação permitiram confirmar, no que diz respeito ao rearejamento, o facto da concentração em oxigénio aumentar significativamente com a altura de queda e o caudal escoado, em todos os grupos de ensaios. A altura de queda é o factor que maior influência exerce no rearejamento, observando-se um aumento das taxas de transferência de massa do oxigénio através da interface ar-massa líquida, com esta variável. O efeito do aumento de caudal reflecte-se no aumento do número de quedas no sistema, atingindo-se mais rapidamente a saturação de oxigénio para um menor intervalo de tempo.

É importante referir que a percentagem de saturação de oxigénio variou de forma praticamente linear com a temperatura do líquido. Para uniformizar as concentrações de saturação no final dos ensaios, considerou-se a média dos valores medidos nos últimos 5 minutos de cada ensaio. A relação entre o OD_S experimental e “teórico” (por aplicação da expressão de Butts e Evans) revelou um desvio, de cerca de 72 a 99%, pelo que os resultados provenientes da generalização desta expressão para águas de abastecimento, não parece credível.

Para além da temperatura da massa líquida, a turbulência causada pelo aumento do caudal e a altura de queda parecem também influenciar a variação das concentrações de saturação de oxigénio (OD_S). Em geral, as concentrações de saturação nos ensaios de rearejamento para o tipo A, foram superiores às saturações obtidas em relação aos restantes ensaios, registando-se taxas médias de transferência de oxigénio de, 78 mg/L.h ($Q_1=0.09$ L/s) e 98 mg/L.h ($Q_2=0.18$ mg/L), respectivamente. Os menores níveis de saturação atingidos nos ensaios do tipo B e C (com adição de sulfuretos) estão

relacionados, com a oxidação dos sulfuretos iniciais presentes em solução, uma vez que parte do oxigênio transferido para o líquido é utilizado neste processo.

Nos ensaios de oxidação (Tipo B), os resultados demonstram que mais de 75% dos sulfuretos iniciais foram oxidados nos primeiros 10 minutos de ensaio, independentemente das concentrações de HS^- e de oxigênio dissolvido. Os resultados evidenciam, em geral, que as concentrações de oxigênio e de sulfuretos dissolvidos não influenciam as taxas de oxidação de sulfuretos na massa líquida. A redução de sulfuretos parece ser mais acentuada para o maior caudal ($Q_2=0.18$ L/s), com taxas de oxidação médias de 34 mg/L.h. No entanto, a variação registada para as diferentes alturas de queda é pouco significativa, não se verificando o efeito desta variável nas taxas obtidas. Por outro lado, a influência da concentração de oxigênio dissolvido e de sulfuretos nas taxas de oxidação revelou-se sobretudo para as baixas concentrações (inferiores a 1 mg/L), sendo que acima deste valor, a oxidação não depende desses factores.

No que respeita à libertação de gás sulfídrico, os resultados obtidos apontam para concentrações máximas de H_2S na atmosfera entre 50 e 500 ppm, atingidas nos primeiros 1.5 a 3.5 minutos dos ensaios, anulando-se rapidamente as concentrações de H_2S_g ao fim de cerca de 10 minutos. O decréscimo das concentrações de H_2S no ar é atribuído, maioritariamente, ao regresso do gás libertado novamente ao líquido, por transferência de massa na interface, uma vez que se confirmou não existirem fugas de gás para o exterior do sistema (ausência de odores), nem condensação significativa nas paredes da estrutura.

Na maioria dos ensaios, os valores máximos de H_2S_g medidos corresponderam a uma altura de queda de 0.60 m. No entanto, quando se tem em conta o volume de ar presente no interior da instalação, assim como o volume de ar retirado pelo detector de gás, a massa total libertada de H_2S , foi sempre superior para a maior altura de queda ($h_q=0.9$ m). Deste modo, a massa total libertada do líquido aumentou com a altura de queda variando entre 2 e 27 mg. Esta diferença na variação dos valores observados é explicada pelas diferentes concentrações de HS^- presentes inicialmente no líquido.

O efeito do caudal também influenciou as quantidades de H_2S_g emitidas na fase gasosa, uma vez que para maiores caudais diminui o intervalo de tempo para o qual as concentrações máximas de H_2S são atingidas, para além de aumentar, em média, os valores medidos. No que se refere à concentração de HS^- presente em solução, os resultados não demonstraram uma influência significativa da altura de queda, sendo o decréscimo das concentrações de sulfuretos no líquido consequência da libertação de H_2S para a atmosfera e da oxidação na fase líquida.

As taxas de remoção nos ensaios tipo C, foram aproximadamente duas a três vezes as taxas de remoção obtidas nos ensaios de oxidação (tipo B). De acordo com as taxas calculadas, foi possível estimar a massa total libertada de H_2S para a atmosfera do sistema, com valores que variaram entre 3 e 34 mg. A comparação entre os valores estimados e as concentrações de H_2S medidas no ar, permitem concluir que estes últimos valores, são em geral menores, devido à condensação do H_2S nas paredes da instalação e absorção na massa líquida.

5.2 Sugestões para prosseguimento do estudo

A interpretação dos resultados é bastante complexa, e requer análise e cálculos adicionais. Para trabalho futuro, sugere-se tentar obter uma expressão analítica que relacione a taxa de libertação de gás sulfídrico em quedas (H_2S_{lib}), com a concentração de sulfureto de hidrogénio na massa líquida (H_2S), e parâmetros físicos, como a altura de queda e caudal de recirculação (h_q , Q). Essa expressão ou modelo deve ser calibrada em instalação protótipo, que disponham de quedas, sendo relevante para o projecto de infraestruturas deste tipo.

Tendo em vista a predição das concentrações de gás sulfídrico em condições de turbulência, é clara a necessidade de mais investigação experimental, de forma a melhorar o conhecimento deste processo. Em particular, sugerem-se os seguintes tópicos para investigação experimental:

- Continuação dos ensaios experimentais para uma gama mais alargada de valores de altura de queda e caudal;
- Avaliar a influência de outros parâmetros físicos, como a influência da altura de água a jusante da queda;
- Proceder aos ensaios para outros tipos de queda, isto é, quedas suaves e quedas guiadas;
- Proceder a ensaios de “calibração” e “validação” em instalações reais, que disponham de quedas e onde o escoamento de águas residuais se processe em condições de septicidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, C.; BUTLER, D.; MATOS, J.S. (2000). *In-Sewer Biodegradation Study at the Costa do Estoril Interceptor System*. Urban Water, Elsevier, 2, 327-334, Londres.
- AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS (ASCE) (1989). *Sulfide in wastewater. Collection and Treatment Systems*. ASCE Manual N°69, United States.
- AVERY, S.T.; NOVAK, P. (1978). *Oxygen Transfer at Hydraulic Structures*. Journal of the Hydraulics Division, ASCE N°104 pp. 1521-1540.
- BOON, A.G.; LISTER, A.R. (1974). *Formation of Sulphide in Rising Main Sewers and its Prevention by Injection of Oxygen*. Proceedings of the 7th International Conference of IAWPR. Great Britain: Pergamon Press, p.289-300.
- CHANSON, H. (2002). *The Hydraulics of Stepped chutes and spillways*. Balkema, Rotterdam, Netherlands.
- CORREIA, M. (2002). *Sistemas Públicos de Saneamento de Águas Residuais Urbanas*. IDICT, Lisboa.
- FERREIRA, S. (1998). *Aplicação de Modelação Matemática no Controlo de Septicidade em Sistemas de Drenagem de Águas Residuais*. Dissertação de Mestrado em Hidráulica e Recursos Hídricos. Lisboa IST.
- GOSTELOW, P.; PARSONS, S.A.; STUETZ, R.M. (2001). *Odour Measurements for Sewage Treatment Works*. Water Research Vol.35, N° 3, pp. 579-597.
- HVITVED-JACOBSEN, T. (2002). *Sewer processes: Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer networks*. ISBN, Florida, USA: CRC Press.
- HVITVED-JACOBSEN, T.; VOLLERTSEN, J.; TANAKA, N. (2000). *An Integrated aerobic/anaerobic approach for prediction of Sulfide formation in Sewer*. Water Science Technology, N° 41, 6, pp. 107-115.
- HVITVED-JACOBSEN, T.; VOLLERTSEN, J.; MATOS, J.S. (2002). *The Sewer as a bioreactor - a dry weather approach*. Water Science & Technology, 45(3), 11-24.
- IPCS (2000). *Hydrogen Sulfide - CAS#7783-06-4*. International Programme on Chemical Safety (IPCS) and European Commission.
- JENSEN, H. (2008). *Hydrogen Sulfide induced concrete corrosions of sewer networks*. Ph.D. thesis. Aalborg University, Aalborg. GOSTELOW, P.; PARSONS, S.A.; STUETZ, R.M. (2001). *Odour Measurements for Sewage Treatment Works*. Water Research Vol.35, N° 3, pp. 579-597.
- KIM, J.; WALTERS, R.W. (2001). *Oxygen Transfer at Low Drop Weirs*. Journal of Environmental Engineering, ASCE N°127, 7, pp. 604-610.
- LABOCHA, M.; CORSI, R.L.; ZYTNER, R.G. (1996). *Parameters influencing Oxygen uptake at clarifier Weirs*. Water Environmental Research, N°68 pp. 988-994.
- LAHAV, O.; SAGIV, A.; FRIEDLER, E. (2006). *A different approach for Prediction $H_2S_{(g)}$ emission rates in gravity sewers*. Water Research, 40(2), 259-266.
- LISS, P.S.; SLATER, P.G. (1974). *Flux of gases across the air-sea interface*. Nature, 247, 181-184.
- MACKAY, D.; LEINONEN, P.J. (1975). *Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere*. Environmental Science & Technology, 9(13), 1178-1180.

- MATIAS, N.M. MATOS, J.S.; MOURATO, S.; FERREIRA, F. (2010). *Hydrogen Sulfide Gas Emission in Vertical Drops*. 6th International Conference on Sewer Processes and Networks (SPN6), Surfers Paradise, Australia.
- MATOS, J.S. (1992). *Aerobiose e Septicidade em Sistemas de Drenagem de Águas Residuais*. Ph.D. Instituto Superior Técnico, IST, Lisboa.
- MATOS, J.S.; AIRES, C.M. (1995). *Mathematical Modelling of Sulphides and Hydrogen Sulfide Gas Build-up in the Costa do Estoril Sewerage System*. *Water Science & Technology*, 31(7), 255-261.
- MATOS, J.S.; SOUSA, E.R. (1996). *Prediction of dissolved oxygen concentrations along sanitary sewers*. *Water Science & Technology*, 34(5-6), 525-532.
- METCALF & EDDY (2003). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. 4th Edition, McGraw-Hill, NY.
- MICHIELS, A.; SALGAONKAR, J. (1997). *A Computer model for Estimation of Atmospheric Hydrogen Sulfide concentrations in Sanitary Sewers*. Vol.1, pp 39-50.
- MOURATO, S.; MATOS, J.S.; ALMEIDA, M.C.; HVITVED-JACOBSEN, T. (2003). *Modelling in-sewer pollutant degradation processes in the Costa do Estoril sewer system*. *Water Science & Technology*, 47(4), 93-100.
- NAKASONE, H. (1987). *Study of Aeration at Weirs and Cascades*. *Journal of Environmental Engineering*, ASCE N°113 pp. 64-81.
- NIELSEN, A.H.; HVITVED-JACOBSEN, T.; VOLLERTSEN, J. (2005). *Kinetics and Stoichiometry of Sulfide Oxidation by Sewer Biofilms*. *Water Research*, Vol. 39, 4119-4125.
- NIELSEN, A.H.; VOLLERTSEN, J.; JENSEN, H.S.; MADSEN, H.I.; HVITVED-JACOBSEN, T. (2008). *Aerobic and Anaerobic transformations of sulfide in a sewer system - field study and model simulations*. *Water Environment Research*, 80(1), 16-25.
- PESCOD, M.B.; PRICE, A.C. (1982). *Major Factors in Sewer Ventilation*. *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 54, N° 4.
- POMEROY, R.D.; LOFY, R.J. (1972). *Feasibility Study on In-Sewer Treatment Methods*. NTIS n°PB-271445, U.S EPA, Cincinnati, OH.
- POMEROY, R.D.; PARKHURST, J.D. (1972). *Self Purification in Sewers*. *Proceedings of the 6th International Conference of IAWPRC*. Pergamon Press, p. 291-308.
- SHARMA, K.; DE HAAS, D.W.; CORRIE, S.; KELLER, J.; YUAN, Z. (2008). *Predicting Hydrogen Sulfide Formation in Sewers: a New Model*. *Journal of the Australian Water Association*.
- SMITH, J.H.; BOMBERGER, D.C.; HAYNES, D.L. (1980). *Prediction of the volatilization rates of high-volatility chemicals from natural water bodies*. *Environmental Science & Technology*, 14(11), 1332-1337.
- SOARES, A. (2003). *Rearejamento em Quedas em Colectores de Águas Residuais*. Dissertação de Mestrado, FCTUC, Coimbra.
- STEUDEL, R. (2000). *The Chemical Sulfur Cycle*. In Lens, P. N. L. & Hulshoffpol, L. (Eds.), *Environmental technologies to treat sulfur pollution: principles and engineering* (pp. 1-31). London, Great Britain: IWA Publishing.
- THISTLETHWAYTE, D.B. (1972). *The Control of Sulfides in Sewerage Systems*. Sidney: Butterworths.

- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (1975). *Process Design Manual for Sulfide Control in Sanitary Sewerage Systems*. Washington D.C.: USA, Environmental Protection Agency, Technology Transfer, Vol.74.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (1985). *Design Manual: Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plants*. Center for Environmental Research Information, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Vol. EPA/625/1-85/018.
- VOLLERTSEN, J.; NIELSEN, A.H.; JENSEN, H.S.; HVITVED-JACOBSEN, T. (2008). *Modeling the formation and fate of odorous substances in collection systems*. *Water Environment Research*, 80(2), 118-126.
- WATER ENVIRONMENT RESEARCH FOUNDATION (WERF) (2007). *Minimization of Odors and Corrosion in Collection Systems Phase 1*. Final Report, IWA Publishing.
- WATSON, C.C.; WALTERS, R.W.; HOGAN, S.A. (1998). *Aeration Performance of Low Drop Weirs*. *Journal of Hydraulic Engineering*, ASCE N°124, 1, pp. 65-71.
- WEF/ASCE (1995). *Odor Control in Wastewater Treatment Plants*. Waster Environmental Federation (WEF) Manual of Practice n° 22; American Society of Civil Engineers (ASCE) Manuals and Reports on Engineering Practice n° 82, USA.
- YANG, W.; VOLLERTSEN, J.; HVITVED-JACOBSEN, T. (2004). *Anoxic sulfide oxidation in wastewater of sewer networks*. *Water Science & Technology*, 52(3), 191-199.
- YONGSIRI, C. (2004). *Emission and Fate of Hydrogen Sulfide in Sewer Networks*. Ph.D. Dissertation. Section of Environmental Engineering, Aalborg University, Aalborg.
- YONGSIRI, C.; HVITVED-JACOBSEN, T.; VOLLERTSEN, J.; TANAKA, N. (2003). *Introducing the emission process of Hydrogen Sulfide to a sewer process model (WATS)*. *Water Science & Technology*, 47(4), 85-92.
- YONGSIRI, C.; VOLLERTSEN, J.; HVITVED-JACOBSEN, T. (2004a). *Effect of temperature on air-water transfer of hydrogen sulfide*. *Journal of Environmental Engineering*, 130(1), 104-109.
- YONGSIRI, C.; VOLLERTSEN, J.; RASMUSSEN, M.; HVITVED-JACOBSEN, T. (2004c). *Air-water transfer of hydrogen sulfide: an approach for application in sewer networks*. *Water Environment Research*, 76(1), 81-88.
- ZHANG, L.; SCHRYVER, P.; GUSSEME, B.; MUYNCK, W.; BOON, N.; VERSTRAETE, W. (2008). *Chemical and Biological Technologies for Hydrogen Sulfide Emission Control in Sewer Systems: A review*. *Water Research* 42, 1-12.

ANEXO 1

Considerações a ter no manuseamento dos
equipamentos de medição

A1.1 Considerações iniciais

No presente anexo pretende-se enumerar algumas considerações a ter no manuseamento dos equipamentos de medição, nomeadamente YSI 556 MPS, espectrofotómetro (SCAN) e GASDATA, com o intuito de minimizar os erros no âmbito da realização dos ensaios experimentais.

A1.2 Cuidados a ter no manuseamento das sondas YSI

- 1) Manter a esponja presente no copo protector do eléctrodo de pH sempre húmido com água, mesmo quando a sonda não está a ser utilizada.
- 2) Antes da calibração do sensor de oxigénio dissolvido, verificar o estado da membrana presente no sensor. Caso não esteja em condições, deve proceder-se à sua substituição e renovar a solução de electrólito (KCl).
- 3) Proceder a calibrações semanais, de acordo com as especificações apresentadas no manual de utilização do equipamento.
- 4) Durante a calibração do sensor de oxigénio dissolvido deve deixar-se o copo protector do sensor mal enroscado, para que este sensor fique sujeito à pressão atmosférica.
- 5) Se os registos das sondas traduzirem erros de leitura, sem qualquer justificação em termos de procedimento, verificar se os eléctrodos de prata e ouro do sensor de OD necessitam de polimento e em seguida lavar com água destilada.
- 6) Antes de efectuar os ensaios, verificar se o aparelho tem memória disponível para registar os dados, criar um novo ficheiro de dados e definir o periodo de medição automático.

A1.3 Cuidados a ter no manuseamento da SCAN

- 1) Antes de iniciar os ensaios, proceder à calibração da sonda, com a medição inicial de uma amostra de água destilada, de forma a verificar se os valores de absorvância medidos para o parâmetro de HS^- , estão próximos de zero, ou seja entre -2.0 e 2.0 abs.
- 2) Caso o espectro de absorvância obtido na calibração esteja fora do intervalo (-2.0 – 2.0 abs), deve proceder-se à limpeza da sonda com água e detergente, para retirar qualquer película que possa existir na lente de medição.
- 3) Após o final de cada ensaio lavar sempre a sonda com água, evitando a acumulação de sujidade e a ocorrência de possíveis interferências nos resultados.
- 4) Definir o periodo de medição automático, antes da realização de cada ensaio.

A1.4 Cuidados a ter no manuseamento do GASDATA

- 1) Antes de se iniciar a amostragem do gás sulfídrico, fazer uma medição com ar limpo, para prevenir a potencial mistura de gases reactivos no equipamento.
- 2) Efectuar o autozero diariamente, tendo em atenção que no máximo só devem ser feitos dois por dia, de acordo com as instruções do equipamento.
- 3) Após a realização do autozero, ou outro tipo de calibração, deixar o equipamento estabilizar durante aproximadamente 10 minutos, antes de qualquer medição.
- 4) Verificar o estado dos filtros presentes no equipamento, semanalmente. Os filtros devem encontrar-se secos e sem qualquer vestígio de sujidade ou partículas. Caso não estejam em condições, deve proceder-se à sua substituição imediata, evitando danos no equipamento.
- 5) Antes de efectuar os ensaios, verificar se o aparelho apresenta a bateria carregada para registar as medições e criar novo ficheiro de dados.

ANEXO 2

Resultados Ensaaios do Tipo A (Rearejamento)

A2.1 Considerações iniciais

No presente anexo são apresentados todos os resultados experimentais obtidos nos ensaios de rearejamento, para as várias condições hidráulicas. Os quadros A2.1 a A2.16 sintetizam os valores medidos para os parâmetros de qualidade do líquido, assim como os valores das concentrações de saturação experimentais e teóricas de oxigénio. São também apresentados os resultados dos ensaios adicionais realizados para valores de temperatura média entre 16 e 28 °C, nos Quadros A2.17 a A2.19.

Para as condições hidráulicas estabelecidas são identificados em todos os quadros, as voltas ou réplicas seleccionadas, a que correspondem os melhores resultados (assinalados a verde), sendo ainda ilustrada graficamente a evolução temporal dos valores obtidos, em cada ensaio. Os valores extremos de condutividade eléctrica são assinalados a vermelho, nos Quadros A2.1, A2.5 e A2.9.

A2.2 Resultados

Quadro A2.1 - Valores dos parâmetros de qualidade medidos no líquido, para $h_q=0.3$ m e $Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s.

Identificação ensaio	Data	Nº voltas	Temp. (°C)			Cond. (mS/cm)		pH		ORP (mV)	
			inicial	final	média	inicial	final	inicial	final	inicial	final
Q₁=0.09 L/s											
A309-1	06-01-2012	1ª volta	15.6	16.4	16.0	0.84	0.84	8.1	7.8	-176	-11
A309-2	06-01-2012	2ª volta	13.9	14.6	14.2	0.40	0.40	8.3	7.8	-125	173
A309-3	06-01-2012	3ª volta	14.5	15.1	14.8	0.62	0.62	8.2	7.8	-127	111
A309-4	06-01-2012	4ª volta	10.8	11.4	11.1	0.35	0.36	8.4	7.9	-94	276
A309-5	06-01-2012	5ª volta	11.2	12.0	10.1	0.61	0.61	8.2	7.8	-110	220
Q₂=0.18 L/s											
A3018-1	18-01-2012	1ª volta	12.5	13.4	12.9	0.69	0.69	8.2	7.9	-120	163
A3018-2	19-01-2012	2ª volta	12.9	13.8	13.3	0.92	0.93	7.9	7.7	-130	130
A3018-3	19-01-2012	3ª volta	12.1	12.8	12.4	0.80	0.81	7.9	7.7	-101	324
A3018-4	19-01-2012	4ª volta	11.2	12.2	11.7	1122	1128	8.0	7.6	-120	230
		Mín.	10.8	11.4	10.1	0.35	0.36	7.9	7.6	-176	-11
		Máx.	15.6	16.4	16.0	0.92	0.93	8.4	7.9	-94	324

Quadro A2.2 - Valores das concentrações de oxigénio dissolvido medidos, para $h_q=0.3$ m e $Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s.

Identificação ensaio	Nº voltas	OD (mg/L)				OD _s (mg/L)	
		Inicial	10 min.	Final	Máx.	OD _{S teo}	OD/OD _{S teo}
Q₁=0.09 L/s							
A309-1	1ª volta	0.08	6.74	8.63	8.65	9.7	89%
A309-2	2ª volta	0.08	7.68	9.40	9.41	10.1	93%
A309-3	3ª volta	0.08	7.45	9.01	9.08	10.0	91%
A309-4	4ª volta	0.08	8.02	10.22	10.28	10.9	94%
A309-5	5ª volta	0.09	8.05	10.11	10.13	10.8	94%
Q₂=0.18 L/s							
A3018-1	1ª volta	0.08	9.17	9.73	9.78	10.4	94%
A3018-2	2ª volta	0.08	8.88	9.79	9.81	10.3	95%
A3018-3	3ª volta	0.08	9.25	10.13	10.15	10.6	96%
A3018-4	4ª volta	0.08	8.99	9.96	10.00	10.7	93%
	Mín.	0.08	6.74	8.63	8.65	9.7	89%
	Máx.	0.09	9.25	10.22	10.28	10.9	96%

Quadro A2.3 - Evolução dos parâmetros de qualidade e concentração de OD para o ensaio selecionado A309-5.

Tempo (min.)	Temp. (°C)	Cond. (mS/cm)	OD (mg/L)	pH	pHmV (mV)	ORP (mV)	OD/OD _s (%)
0.0	11.23	0.61	0.09	8.17	-68.50	-110.0	0.9%
0.5	11.23	0.61	0.32	8.04	-60.90	-106.0	3.2%
1.0	11.24	0.62	0.76	7.84	-50.00	-102.0	7.5%
1.5	11.24	0.62	1.24	7.87	-52.00	-97.0	12.2%
2.0	11.25	0.62	1.89	7.85	-50.80	-93.0	18.7%
2.5	11.26	0.62	2.59	8.00	-58.80	-89.0	25.6%
3.0	11.27	0.61	3.12	7.95	-56.10	-85.0	30.8%
3.5	11.28	0.62	3.69	7.96	-56.80	-80.0	36.4%
4.0	11.29	0.62	4.20	7.86	-51.60	-75.0	41.5%
4.5	11.30	0.61	4.73	7.96	-56.80	-71.0	46.7%
5.0	11.31	0.61	5.19	7.91	-54.30	-66.0	51.2%
5.5	11.32	0.62	5.55	7.88	-52.50	-60.0	54.8%
6.0	11.33	0.62	5.94	7.80	-47.90	-55.0	58.6%
6.5	11.34	0.61	6.27	7.76	-45.90	-49.0	61.9%
7.0	11.35	0.61	6.59	7.90	-53.30	-42.0	65.1%
7.5	11.36	0.62	6.82	7.80	-47.90	-36.0	67.3%
8.0	11.37	0.62	7.11	7.82	-49.00	-30.0	70.2%
8.5	11.38	0.61	7.36	7.82	-49.10	-24.0	72.7%
9.0	11.39	0.61	7.61	7.72	-43.70	-17.0	75.1%
9.5	11.40	0.61	7.84	7.71	-43.10	-11.0	77.4%
10.0	11.41	0.62	8.05	7.81	-48.40	-4.0	79.5%
10.5	11.42	0.61	8.18	7.86	-51.40	3.0	80.8%
11.0	11.43	0.61	8.35	7.74	-45.00	10.0	82.4%
11.5	11.44	0.61	8.48	7.75	-45.40	17.0	83.7%
12.0	11.46	0.61	8.65	7.73	-44.10	24.0	85.4%
12.5	11.47	0.61	8.78	7.74	-44.80	31.0	86.7%
13.0	11.48	0.61	8.86	7.81	-48.60	37.0	87.5%
13.5	11.49	0.61	8.98	7.82	-49.30	44.0	88.6%
14.0	11.50	0.61	9.09	7.88	-52.20	51.0	89.7%
14.5	11.51	0.61	9.16	7.71	-43.00	57.0	90.4%
15.0	11.52	0.61	9.23	7.67	-41.10	64.0	91.1%
15.5	11.53	0.61	9.35	7.72	-43.60	70.0	92.3%
16.0	11.55	0.61	9.43	7.79	-47.30	76.0	93.1%
16.5	11.56	0.61	9.50	7.73	-44.10	82.0	93.8%
17.0	11.57	0.61	9.54	7.67	-41.10	89.0	94.2%
17.5	11.58	0.61	9.57	7.66	-40.50	95.0	94.5%
18.0	11.59	0.61	9.64	7.69	-42.00	101.0	95.2%
18.5	11.60	0.61	9.65	7.75	-45.40	107.0	95.3%
19.0	11.61	0.61	9.65	7.81	-48.80	113.0	95.3%
19.5	11.62	0.61	9.73	7.82	-49.10	118.0	96.1%
20.0	11.63	0.61	9.77	7.84	-50.00	124.0	96.4%
20.5	11.64	0.61	9.79	7.66	-40.60	129.0	96.6%
21.0	11.66	0.61	9.81	7.71	-43.40	134.0	96.8%
21.5	11.67	0.61	9.86	7.69	-42.30	139.0	97.3%
22.0	11.68	0.61	9.84	7.63	-38.90	144.0	97.1%
22.5	11.69	0.61	9.87	7.67	-41.20	148.0	97.4%
23.0	11.70	0.61	9.96	7.62	-38.50	152.0	98.3%
23.5	11.71	0.61	9.99	7.62	-38.20	157.0	98.6%
24.0	11.72	0.61	9.98	7.70	-42.70	161.0	98.5%
24.5	11.73	0.61	9.96	7.84	-50.20	165.0	98.3%
25.0	11.75	0.61	9.98	7.72	-44.00	169.0	98.5%
25.5	11.76	0.61	10.01	7.62	-38.00	173.0	98.8%

26.0	11.77	0.61	10.03	7.62	-38.00	176.0	99.0%
26.5	11.77	0.61	10.01	7.74	-45.00	179.0	98.8%
27.0	11.79	0.61	10.03	7.82	-49.50	183.0	99.0%
27.5	11.80	0.62	10.02	7.59	-36.60	186.0	98.9%
28.0	11.80	0.61	10.05	7.81	-48.90	189.0	99.2%
28.5	11.82	0.61	10.05	7.66	-40.60	192.0	99.2%
29.0	11.83	0.61	10.06	7.77	-46.60	194.0	99.3%
29.5	11.84	0.61	10.05	7.62	-38.20	198.0	99.2%
30.0	11.85	0.61	10.08	7.70	-42.80	200.0	99.5%
30.5	11.86	0.61	10.09	7.78	-47.20	202.0	99.6%
31.0	11.87	0.61	10.12	7.62	-38.50	205.0	99.9%
31.5	11.88	0.61	10.12	7.61	-38.00	207.0	99.9%
32.0	11.89	0.61	10.12	7.60	-37.00	209.0	99.9%
32.5	11.91	0.61	10.12	7.85	-50.70	211.0	99.9%
33.0	11.92	0.61	10.12	7.72	-43.60	213.0	99.9%
33.5	11.93	0.61	10.11	7.61	-37.50	214.0	99.8%
34.0	11.94	0.61	10.11	7.64	-39.40	216.0	99.8%
34.5	11.95	0.61	10.12	7.67	-41.00	218.0	99.9%
35.0	11.96	0.61	10.11	7.76	-45.90	220.0	99.8%

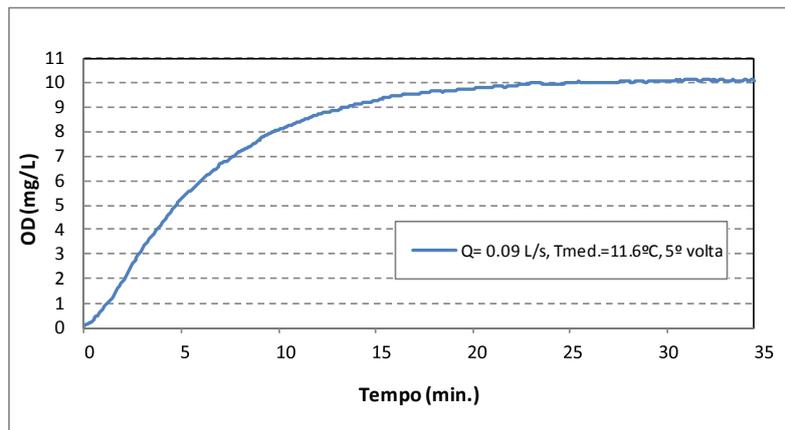


Figura A2.1 - Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido, para o ensaio selecionado A309-5.

Quadro A2.4 - Evolução dos parâmetros de qualidade e concentração de OD para o ensaio A3018-3.

Tempo (min.)	Temp. (°C)	Cond. (mS/cm)	OD (mg/L)	pH	pHmV (mV)	ORP (mV)	OD/OD _s (%)
0.0	12.09	0.802	0.08	7.92	-54.50	-101.0	0.8%
0.5	12.10	0.803	0.29	8.02	-60.50	-93.0	2.9%
1.0	12.11	0.804	0.86	7.75	-45.20	-54.0	8.5%
1.5	12.12	0.804	1.68	7.59	-36.90	38.0	16.6%
2.0	12.13	0.804	2.55	7.73	-44.00	154.0	25.1%
2.5	12.13	0.804	3.54	7.70	-42.80	245.0	34.9%
3.0	12.14	0.804	4.31	7.58	-36.30	298.0	42.5%
3.5	12.14	0.804	4.98	7.68	-41.40	328.0	49.1%
4.0	12.15	0.804	5.64	7.41	-26.70	345.0	55.6%
4.5	12.16	0.806	6.30	7.62	-38.40	355.0	62.1%
5.0	12.17	0.804	6.77	7.64	-39.20	362.0	66.7%
5.5	12.18	0.800	7.25	7.41	-27.00	366.0	71.4%
6.0	12.19	0.805	7.65	7.45	-28.70	369.0	75.4%
6.5	12.20	0.800	7.97	7.58	-36.10	370.0	78.5%
7.0	12.20	0.801	8.21	7.68	-41.40	371.0	80.9%

7.5	12.21	0.799	8.46	7.68	-41.60	371.0	83.3%
8.0	12.22	0.803	8.65	7.56	-34.90	371.0	85.2%
8.5	12.23	0.799	8.87	7.61	-38.00	371.0	87.4%
9.0	12.24	0.802	9.01	7.68	-41.70	370.0	88.8%
9.5	12.25	0.804	9.13	7.44	-28.60	369.0	90.0%
10.0	12.26	0.805	9.25	7.52	-32.50	368.0	91.1%
10.5	12.27	0.802	9.35	7.48	-30.90	367.0	92.1%
11.0	12.28	0.803	9.43	7.59	-36.90	366.0	92.9%
11.5	12.29	0.803	9.54	7.60	-37.30	365.0	94.0%
12.0	12.30	0.803	9.58	7.50	-31.90	363.0	94.4%
12.5	12.31	0.803	9.67	7.57	-35.40	362.0	95.3%
13.0	12.32	0.803	9.72	7.45	-29.10	361.0	95.8%
13.5	12.33	0.804	9.79	7.54	-33.90	360.0	96.5%
14.0	12.34	0.803	9.81	7.54	-33.90	358.0	96.7%
14.5	12.35	0.804	9.88	7.45	-29.20	357.0	97.3%
15.0	12.36	0.804	9.91	7.61	-37.80	356.0	97.6%
15.5	12.37	0.803	9.95	7.55	-34.40	355.0	98.0%
16.0	12.38	0.803	9.98	7.55	-34.50	354.0	98.3%
16.5	12.39	0.803	10.00	7.56	-35.00	353.0	98.5%
17.0	12.40	0.803	10.00	7.54	-34.00	351.0	98.5%
17.5	12.41	0.800	10.02	7.47	-30.00	350.0	98.7%
18.0	12.42	0.804	10.03	7.61	-37.80	349.0	98.8%
18.5	12.43	0.803	10.07	7.49	-31.40	348.0	99.2%
19.0	12.44	0.804	10.07	7.58	-35.90	347.0	99.2%
19.5	12.45	0.803	10.10	7.59	-36.60	346.0	99.5%
20.0	12.46	0.803	10.11	7.51	-32.50	345.0	99.6%
20.5	12.47	0.803	10.11	7.51	-32.10	344.0	99.6%
21.0	12.48	0.803	10.11	7.55	-34.40	343.0	99.6%
21.5	12.49	0.802	10.09	7.60	-37.40	342.0	99.4%
22.0	12.50	0.802	10.11	7.57	-35.80	341.0	99.6%
22.5	12.51	0.803	10.13	7.58	-36.20	340.0	99.8%
23.0	12.52	0.803	10.12	7.63	-39.10	340.0	99.7%
23.5	12.53	0.803	10.10	7.59	-36.70	339.0	99.5%
24.0	12.54	0.801	10.12	7.54	-34.00	338.0	99.7%
24.5	12.55	0.804	10.14	7.65	-40.20	337.0	99.9%
25.0	12.56	0.803	10.12	7.60	-37.00	336.0	99.7%
25.5	12.57	0.802	10.13	7.56	-35.20	335.0	99.8%
26.0	12.58	0.803	10.14	7.60	-37.40	335.0	99.9%
26.5	12.59	0.803	10.12	7.65	-40.00	334.0	99.7%
27.0	12.61	0.803	10.11	7.60	-37.10	333.0	99.6%
27.5	12.61	0.805	10.12	7.60	-37.30	333.0	99.7%
28.0	12.62	0.803	10.14	7.65	-39.80	332.0	99.9%
28.5	12.63	0.802	10.14	7.57	-35.40	331.0	99.9%
29.0	12.65	0.803	10.12	7.52	-33.00	331.0	99.7%
29.5	12.65	0.802	10.13	7.54	-34.00	330.0	99.8%
30.0	12.66	0.802	10.11	7.63	-39.10	329.0	99.6%
30.5	12.67	0.803	10.13	7.53	-33.20	329.0	99.8%
31.0	12.68	0.805	10.14	7.63	-38.60	328.0	99.9%
31.5	12.70	0.804	10.12	7.62	-38.10	327.0	99.7%
32.0	12.70	0.804	10.13	7.49	-31.50	326.0	99.8%
32.5	12.71	0.803	10.12	7.62	-38.60	327.0	99.7%
33.0	12.72	0.804	10.11	7.61	-37.60	326.0	99.6%
33.5	12.73	0.803	10.12	7.55	-34.50	325.0	99.7%
34.0	12.74	0.802	10.12	7.62	-38.10	325.0	99.7%
34.5	12.75	0.805	10.12	7.52	-33.00	324.0	99.7%
35.0	12.75	0.806	10.13	7.66	-37.90	324.0	99.8%

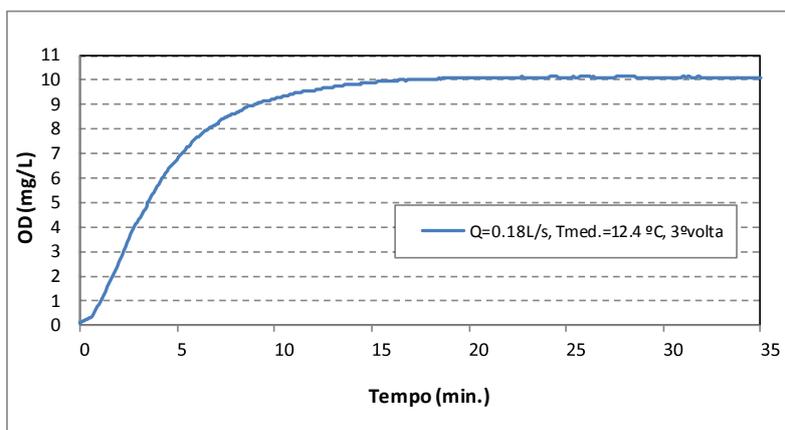


Figura A2.2 - Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no líquido, para o ensaio A3018-3.

Quadro A2.5 - Valores dos parâmetros de qualidade medidos no líquido, para $h_q=0.6$ m e $Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s.

Identificação ensaio	Data	Nº voltas	Temp. (°C)			Cond. (mS/cm)		pH		ORP (mV)	
			inicial	final	média	inicial	final	inicial	final	inicial	final
$Q_1=0.09$ L/s											
A609-1	30-01-2012	1ª volta	13.1	13.8	13.4	0.37	0.37	8.3	8.0	-114	219
A609-2	30-01-2012	2ª volta	13.9	14.6	14.2	0.62	0.63	8.2	7.5	-118	245
A609-3	01-02-2012	3ª volta	14.0	14.7	14.3	0.59	0.60	8.4	7.7	-130	151
$Q_2=0.18$ L/s											
A6018-1	31-01-2012	1ª volta	12.5	13.3	12.9	0.90	0.90	7.8	7.5	-128	202
A6018-2	31-01-2012	2ª volta	13.5	14.3	13.9	1207	1209	8.1	7.7	-131	111
A6018-3	01-02-2012	3ª volta	13.1	13.9	13.5	0.38	0.39	8.3	7.7	-108	294
		Mín.	12.5	13.3	12.9	0.37	0.37	7.8	7.5	-131	111
		Máx.	14.0	14.7	14.3	0.90	0.90	8.4	8.0	-108	294

Quadro A2.6 - Valores das concentrações de oxigênio dissolvido medidos, para $h_q=0.6$ m e $Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s.

Identificação ensaio	Nº voltas	OD (mg/L)				OD _s (mg/L)	
		Inicial	10 min.	Final	Máx.	OD _{s teo}	OD/OD _{s teo}
$Q_1=0.09$ L/s							
A609-1	1ª volta	0.09	8.36	9.79	9.80	10.3	95%
A609-2	2ª volta	0.08	8.48	9.56	9.59	10.1	95%
A609-3	3ª volta	0.08	8.54	9.52	9.57	10.1	95%
$Q_2=0.18$ L/s							
A6018-1	1ª volta	0.10	9.33	9.87	9.92	10.4	95%
A6018-2	2ª volta	0.09	9.26	9.59	9.65	10.2	95%
A6018-3	3ª volta	0.09	9.56	9.89	9.91	10.3	96%
	Mín.	0.09	9.26	9.59	9.65	10.2	95%
	Máx.	0.10	9.56	9.89	9.92	10.4	96%

Quadro A2.7 - Evolução dos parâmetros de qualidade e concentração de OD para o ensaio A609-3.

Tempo (min.)	Temp. (°C)	Cond. (mS/cm)	OD (mg/L)	pH	pHmV (mV)	ORP (mV)	OD/OD _s (%)
0.0	14.00	0.594	0.08	8.39	-82.00	-130.0	0.8%
0.5	14.01	0.596	0.33	8.19	-68.10	-122.0	3.4%
1.0	14.02	0.597	0.80	7.88	-52.70	-117.0	8.4%
1.5	14.03	0.598	1.59	7.90	-54.00	-111.0	16.6%
2.0	14.03	0.596	2.44	8.04	-61.70	-105.0	25.5%
2.5	14.04	0.598	3.13	7.83	-49.90	-100.0	32.7%
3.0	14.05	0.597	3.78	8.05	-62.30	-93.0	39.5%
3.5	14.06	0.597	4.44	7.87	-52.20	-88.0	46.4%
4.0	14.06	0.598	5.00	7.82	-49.70	-82.0	52.2%
4.5	14.07	0.597	5.50	7.79	-47.90	-76.0	57.5%
5.0	14.08	0.599	5.93	8.01	-60.00	-70.0	62.0%
5.5	14.09	0.596	6.39	8.02	-60.60	-65.0	66.8%
6.0	14.10	0.595	6.75	7.74	-45.00	-59.0	70.5%
6.5	14.11	0.596	7.11	7.96	-57.10	-54.0	74.3%
7.0	14.12	0.596	7.39	7.99	-58.70	-48.0	77.2%
7.5	14.13	0.596	7.64	7.87	-52.20	-43.0	79.8%
8.0	14.14	0.597	7.85	7.83	-50.30	-38.0	82.0%
8.5	14.15	0.597	8.03	7.75	-45.50	-32.0	83.9%
9.0	14.16	0.596	8.21	7.75	-45.70	-26.0	85.8%
9.5	14.17	0.595	8.40	7.84	-50.70	-21.0	87.8%
10.0	14.18	0.596	8.54	7.90	-53.90	-16.0	89.2%
10.5	14.20	0.595	8.66	7.92	-55.30	-10.0	90.5%
11.0	14.20	0.596	8.74	7.93	-55.90	-5.0	91.3%
11.5	14.21	0.596	8.83	7.89	-53.70	0.0	92.3%
12.0	14.23	0.595	8.94	7.87	-52.60	5.0	93.4%
12.5	14.24	0.595	9.01	7.88	-52.80	10.0	94.1%
13.0	14.25	0.596	9.07	7.85	-51.00	15.0	94.8%
13.5	14.26	0.597	9.14	7.85	-51.10	21.0	95.5%
14.0	14.27	0.597	9.20	7.93	-55.60	26.0	96.1%
14.5	14.28	0.597	9.24	7.90	-54.20	30.0	96.6%
15.0	14.29	0.597	9.29	7.73	-44.70	35.0	97.1%
15.5	14.30	0.597	9.30	7.83	-50.10	40.0	97.2%
16.0	14.31	0.596	9.35	7.64	-39.90	44.0	97.7%
16.5	14.33	0.596	9.37	7.77	-46.70	48.0	97.9%
17.0	14.33	0.595	9.42	7.84	-50.60	53.0	98.4%
17.5	14.35	0.596	9.42	7.92	-55.10	57.0	98.4%
18.0	14.36	0.595	9.45	7.66	-40.60	61.0	98.7%
18.5	14.37	0.596	9.47	7.82	-49.60	65.0	99.0%
19.0	14.38	0.597	9.48	7.68	-42.00	69.0	99.1%
19.5	14.39	0.597	9.49	7.83	-49.90	73.0	99.2%
20.0	14.40	0.596	9.50	7.89	-53.30	77.0	99.3%
20.5	14.41	0.596	9.51	7.71	-43.70	80.0	99.4%
21.0	14.42	0.596	9.50	7.95	-57.00	84.0	99.3%
21.5	14.43	0.596	9.54	7.91	-54.70	87.0	99.7%
22.0	14.45	0.596	9.53	7.76	-46.10	90.0	99.6%
22.5	14.46	0.596	9.54	7.69	-42.60	94.0	99.7%
23.0	14.47	0.596	9.54	7.62	-38.80	97.0	99.7%
23.5	14.48	0.597	9.55	7.89	-53.30	100.0	99.8%
24.0	14.49	0.595	9.55	7.69	-42.50	103.0	99.8%
24.5	14.49	0.595	9.55	7.84	-50.60	106.0	99.8%
25.0	14.51	0.596	9.54	7.87	-52.30	109.0	99.7%
25.5	14.52	0.598	9.55	7.64	-39.60	112.0	99.8%

26.0	14.52	0.597	9.55	7.78	-47.60	115.0	99.8%
26.5	14.54	0.597	9.55	7.82	-49.80	117.0	99.8%
27.0	14.55	0.597	9.56	7.66	-40.70	120.0	99.9%
27.5	14.56	0.599	9.56	7.92	-55.30	122.0	99.9%
28.0	14.57	0.597	9.56	7.87	-52.20	125.0	99.9%
28.5	14.58	0.594	9.55	7.94	-56.50	127.0	99.8%
29.0	14.59	0.598	9.55	7.82	-49.60	129.0	99.8%
29.5	14.60	0.595	9.55	7.89	-53.30	131.0	99.8%
30.0	14.62	0.594	9.55	7.97	-57.80	133.0	99.8%
30.5	14.62	0.597	9.55	7.85	-51.50	135.0	99.8%
31.0	14.63	0.597	9.55	7.64	-39.80	137.0	99.8%
31.5	14.64	0.597	9.53	7.90	-54.30	140.0	99.6%
32.0	14.65	0.597	9.53	7.71	-43.70	141.0	99.6%
32.5	14.67	0.596	9.53	7.62	-38.90	143.0	99.6%
33.0	14.68	0.596	9.54	7.61	-38.10	145.0	99.7%
33.5	14.69	0.597	9.53	7.66	-41.10	146.0	99.6%
34.0	14.70	0.597	9.52	7.91	-54.80	148.0	99.5%
34.5	14.71	0.595	9.52	7.86	-51.90	150.0	99.5%
35.0	14.72	0.598	9.52	7.74	-45.10	151.0	99.5%

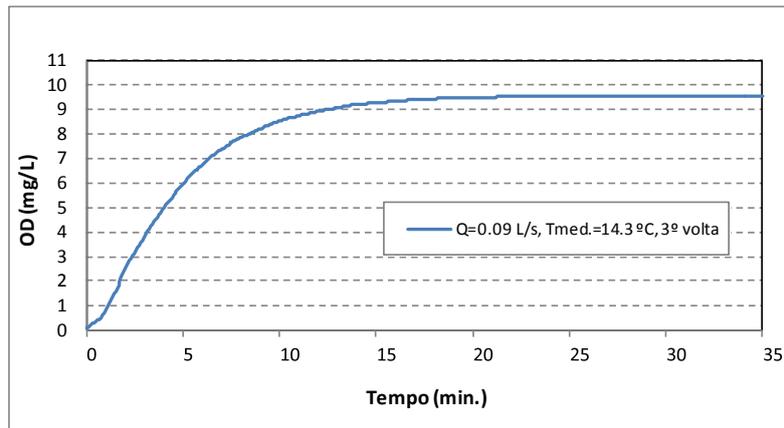


Figura A2.3 - Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no líquido, para o ensaio A609-3.

Quadro A2.8 - Evolução dos parâmetros de qualidade e concentração de OD para o ensaio A6018-1.

Tempo (min.)	Temp. (°C)	Cond. (mS/cm)	OD (mg/L)	pH	pHmV (mV)	ORP (mV)	OD/OD _s (%)
0.0	12.46	0.898	0.10	7.83	-49.40	-128.0	1.0%
0.5	12.46	0.900	0.32	7.67	-41.00	-117.0	3.2%
1.0	12.48	0.900	1.03	7.68	-41.50	-108.0	10.4%
1.5	12.49	0.897	2.28	7.71	-43.30	-98.0	23.0%
2.0	12.50	0.901	3.30	7.64	-39.50	-89.0	33.3%
2.5	12.50	0.900	4.40	7.81	-49.00	-79.0	44.4%
3.0	12.52	0.900	5.18	7.67	-41.20	-68.0	52.2%
3.5	12.52	0.900	5.91	7.82	-49.10	-56.0	59.6%
4.0	12.53	0.900	6.57	7.58	-36.00	-45.0	66.2%
4.5	12.55	0.900	7.09	7.86	-51.60	-33.0	71.5%
5.0	12.56	0.899	7.57	7.58	-35.90	-22.0	76.3%
5.5	12.56	0.901	7.92	7.73	-44.50	-10.0	79.8%
6.0	12.58	0.899	8.15	7.64	-39.60	1.0	82.2%
6.5	12.59	0.901	8.37	7.50	-31.60	12.0	84.4%
7.0	12.60	0.899	8.57	7.78	-47.40	22.0	86.4%

7.5	12.61	0.899	8.74	7.53	-33.60	31.0	88.1%
8.0	12.62	0.900	8.88	7.77	-46.80	40.0	89.5%
8.5	12.64	0.899	9.03	7.49	-31.10	48.0	91.0%
9.0	12.65	0.900	9.13	7.65	-40.20	56.0	92.0%
9.5	12.66	0.900	9.22	7.81	-48.80	64.0	92.9%
10.0	12.67	0.900	9.33	7.51	-32.00	71.0	94.1%
10.5	12.68	0.900	9.40	7.48	-30.80	78.0	94.8%
11.0	12.70	0.900	9.46	7.74	-44.70	85.0	95.4%
11.5	12.71	0.899	9.52	7.78	-47.30	91.0	96.0%
12.0	12.73	0.900	9.56	7.55	-34.20	97.0	96.4%
12.5	12.73	0.900	9.65	7.65	-39.80	102.0	97.3%
13.0	12.75	0.899	9.67	7.60	-37.10	107.0	97.5%
13.5	12.76	0.901	9.71	7.68	-41.60	112.0	97.9%
14.0	12.78	0.900	9.72	7.59	-36.50	117.0	98.0%
14.5	12.79	0.900	9.75	7.61	-37.60	121.0	98.3%
15.0	12.80	0.900	9.76	7.64	-39.20	126.0	98.4%
15.5	12.81	0.900	9.79	7.56	-34.90	130.0	98.7%
16.0	12.83	0.900	9.80	7.74	-44.90	134.0	98.8%
16.5	12.84	0.901	9.82	7.54	-33.70	138.0	99.0%
17.0	12.85	0.900	9.82	7.53	-33.30	141.0	99.0%
17.5	12.86	0.900	9.84	7.67	-41.30	145.0	99.2%
18.0	12.88	0.900	9.82	7.67	-41.00	148.0	99.0%
18.5	12.89	0.901	9.84	7.74	-44.80	151.0	99.2%
19.0	12.90	0.900	9.85	7.60	-37.30	154.0	99.3%
19.5	12.91	0.900	9.87	7.58	-36.20	157.0	99.5%
20.0	12.93	0.900	9.89	7.72	-43.70	160.0	99.7%
20.5	12.94	0.901	9.90	7.48	-30.50	162.0	99.8%
21.0	12.95	0.899	9.90	7.74	-45.20	165.0	99.8%
21.5	12.97	0.900	9.89	7.61	-37.80	167.0	99.7%
22.0	12.98	0.900	9.91	7.57	-35.50	169.0	99.9%
22.5	12.99	0.900	9.89	7.57	-35.80	172.0	99.7%
23.0	13.00	0.900	9.89	7.65	-40.00	174.0	99.7%
23.5	13.02	0.900	9.88	7.70	-42.70	175.0	99.6%
24.0	13.03	0.900	9.91	7.70	-42.60	177.0	99.9%
24.5	13.04	0.900	9.92	7.62	-38.20	179.0	100.0%
25.0	13.05	0.901	9.91	7.50	-31.60	181.0	99.9%
25.5	13.07	0.900	9.91	7.48	-30.90	182.0	99.9%
26.0	13.08	0.902	9.91	7.54	-34.20	183.0	99.9%
26.5	13.09	0.899	9.90	7.59	-36.90	185.0	99.8%
27.0	13.11	0.900	9.90	7.52	-32.90	186.0	99.8%
27.5	13.12	0.900	9.90	7.54	-34.20	188.0	99.8%
28.0	13.13	0.900	9.91	7.64	-39.70	189.0	99.9%
28.5	13.14	0.900	9.90	7.67	-40.90	190.0	99.8%
29.0	13.15	0.900	9.90	7.62	-38.50	192.0	99.8%
29.5	13.17	0.900	9.90	7.70	-42.80	193.0	99.8%
30.0	13.18	0.902	9.88	7.64	-39.70	194.0	99.6%
30.5	13.19	0.901	9.89	7.73	-44.60	195.0	99.7%
31.0	13.20	0.902	9.91	7.49	-31.00	196.0	99.9%
31.5	13.21	0.902	9.90	7.54	-34.10	197.0	99.8%
32.0	13.23	0.901	9.90	7.63	-38.70	197.0	99.8%
32.5	13.24	0.901	9.89	7.65	-40.30	198.0	99.7%
33.0	13.25	0.902	9.89	7.65	-39.90	199.0	99.7%
33.5	13.26	0.902	9.89	7.72	-43.70	200.0	99.7%
34.0	13.28	0.902	9.90	7.61	-37.90	200.0	99.8%
34.5	13.29	0.901	9.89	7.52	-32.90	201.0	99.7%
35.0	13.30	0.901	9.87	7.50	-31.90	202.0	99.5%

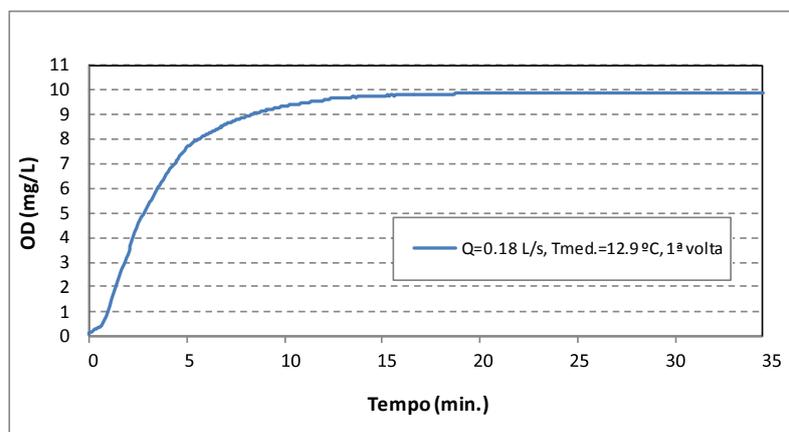


Figura A2.4 - Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no líquido, para o ensaio selecionada A6018-1.

Quadro A2.9 - Valores dos parâmetros de qualidade medidos no líquido, para $h_0=0.9$ m e $Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s.

Identificação ensaio	Data	Nº voltas	Temp. (°C)			Cond. (mS/cm)		pH		ORP (mV)	
			inicial	final	média	inicial	final	inicial	final	inicial	final
$Q_1=0.09$ L/s											
A909-1	10-01-2012	1ª volta	13.2	13.9	13.5	2309	2326	8.2	7.9	-157	27
A909-2	11-01-2012	2ª volta	13.8	14.3	14.0	0.44	0.43	8.2	7.9	-96	75
A909-3	25-01-2012	3ª volta	14.1	14.7	14.4	0.37	0.38	8.3	8.0	-126	83
A909-4	25-01-2012	4ª volta	15.5	15.9	15.7	0.56	0.55	8.1	7.7	-116	204
$Q_2=0.18$ L/s											
A9018-1	22-12-2011	1ª volta	14.4	15.3	14.9	0.95	0.95	11.1	11.4	-642	-279
A9018-2	27-12-2011	2ª volta	12.5	14.6	13.6	1543	1576	11.7	11.6	-623	-269
A9018-3	09-01-2012	3ª volta	14.2	15.2	14.7	1874	1892	8.1	7.9	-98	22
A9018-4	26-01-2012	4ª volta	14.4	15.3	14.8	0.39	0.40	8.3	7.9	-120	283
A9018-5	26-01-2012	5ª volta	15.3	16.0	15.6	0.58	0.58	8.2	7.8	-116	247
		Mín.	12.5	13.9	13.5	0.37	0.38	8.1	7.7	-642	-279
		Máx.	15.5	16.0	15.7	0.95	0.95	11.7	11.6	-96	283

Quadro A2.10 - Valores das concentrações de oxigênio dissolvido medidos, para $h_0=0.9$ m e $Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s.

Identificação ensaio	Nº voltas	OD (mg/L)				OD _s (mg/L)	
		Inicial	10 min.	Final	Máx.	OD _{S teo}	OD/OD _{S teo}
$Q_1=0.09$ L/s							
A909-1	1ª volta	0.08	8.90	9.54	9.63	10.3	94%
A909-2	2ª volta	0.08	9.35	9.90	9.92	10.2	97%
A909-3	3ª volta	0.08	8.83	9.58	9.65	10.1	96%
A909-4	4ª volta	0.08	8.80	9.37	9.43	9.8	96%
$Q_2=0.18$ L/s							
A9018-1	1ª volta	0.08	7.86	9.03	9.08	10.0	91%
A9018-2	2ª volta	0.18	6.49	9.18	9.42	10.1	93%
A9018-3	3ª volta	0.08	9.24	9.21	9.35	10.0	94%
A9018-4	4ª volta	0.08	9.36	9.49	9.54	10.0	96%
A9018-5	5ª volta	0.08	9.38	9.42	9.49	9.8	97%
	Mín.	0.08	6.49	9.03	9.08	9.8	91%
	Máx.	0.18	9.38	9.90	9.92	10.3	97%

Quadro A2.11 - Evolução dos parâmetros de qualidade e concentração de OD para o ensaio A909-3.

Tempo (min.)	Temp. (°C)	Cond. (mS/cm)	OD (mg/L)	pH	pHmV (mV)	ORP (mV)	OD/OD _s (%)
0.0	14.06	0.372	0.08	8.30	-75.70	-126.0	0.8%
0.5	14.07	0.374	0.65	8.11	-65.80	-115.0	6.7%
1.0	14.08	0.376	1.62	8.19	-70.10	-108.0	16.8%
1.5	14.08	0.376	2.47	8.06	-62.60	-106.0	25.6%
2.0	14.10	0.376	3.20	8.06	-63.00	-98.0	33.2%
2.5	14.10	0.376	4.09	8.04	-61.50	-89.0	42.4%
3.0	14.11	0.375	4.84	8.15	-67.90	-82.0	50.2%
3.5	14.12	0.375	5.38	8.00	-59.30	-74.0	55.8%
4.0	14.13	0.375	5.84	8.02	-60.40	-66.0	60.5%
4.5	14.14	0.375	6.28	7.97	-57.90	-58.0	65.1%
5.0	14.15	0.371	6.69	7.94	-56.10	-51.0	69.3%
5.5	14.16	0.373	7.06	7.82	-49.80	-45.0	73.2%
6.0	14.17	0.376	7.36	7.90	-54.10	-38.0	76.3%
6.5	14.18	0.375	7.64	7.91	-54.50	-31.0	79.2%
7.0	14.20	0.375	7.87	8.09	-64.80	-24.0	81.6%
7.5	14.21	0.375	8.13	7.91	-54.60	-19.0	84.2%
8.0	14.22	0.375	8.29	8.04	-61.80	-13.0	85.9%
8.5	14.23	0.375	8.45	7.85	-51.10	-8.0	87.6%
9.0	14.24	0.375	8.62	8.07	-63.60	-3.0	89.3%
9.5	14.25	0.375	8.74	7.81	-49.20	1.0	90.6%
10.0	14.26	0.376	8.83	8.08	-63.90	6.0	91.5%
10.5	14.27	0.375	8.94	7.85	-51.40	10.0	92.6%
11.0	14.29	0.373	9.05	8.08	-64.00	14.0	93.8%
11.5	14.30	0.373	9.14	7.81	-49.20	17.0	94.7%
12.0	14.31	0.375	9.21	7.76	-46.50	21.0	95.4%
12.5	14.32	0.376	9.22	7.99	-58.90	25.0	95.5%
13.0	14.33	0.373	9.26	7.89	-53.30	28.0	96.0%
13.5	14.34	0.376	9.28	7.78	-47.10	31.0	96.2%
14.0	14.36	0.375	9.32	8.04	-61.70	34.0	96.6%
14.5	14.37	0.375	9.40	7.84	-50.70	37.0	97.4%
15.0	14.38	0.375	9.44	8.06	-62.90	39.0	97.8%
15.5	14.39	0.376	9.43	7.99	-59.20	42.0	97.7%
16.0	14.40	0.375	9.47	7.80	-48.60	44.0	98.1%
16.5	14.41	0.375	9.47	8.01	-60.20	47.0	98.1%
17.0	14.42	0.376	9.50	7.92	-55.30	49.0	98.4%
17.5	14.43	0.375	9.53	7.94	-56.50	51.0	98.8%
18.0	14.44	0.375	9.53	8.05	-62.10	53.0	98.8%
18.5	14.46	0.375	9.54	7.80	-48.40	55.0	98.9%
19.0	14.47	0.375	9.54	7.87	-52.60	57.0	98.9%
19.5	14.48	0.375	9.55	7.91	-54.50	59.0	99.0%
20.0	14.49	0.375	9.56	8.03	-61.20	61.0	99.1%
20.5	14.50	0.376	9.58	7.80	-48.50	62.0	99.3%
21.0	14.51	0.375	9.57	7.87	-52.60	63.0	99.2%
21.5	14.52	0.375	9.57	8.01	-59.90	65.0	99.2%
22.0	14.53	0.375	9.60	8.00	-59.60	67.0	99.5%
22.5	14.54	0.376	9.62	7.85	-51.60	68.0	99.7%
23.0	14.56	0.377	9.65	8.09	-64.30	69.0	100.0%
23.5	14.57	0.375	9.64	7.81	-49.10	70.0	99.9%
24.0	14.58	0.373	9.64	7.96	-57.50	72.0	99.9%
24.5	14.59	0.375	9.63	7.98	-58.40	73.0	99.8%
25.0	14.60	0.378	9.58	7.85	-51.40	74.0	99.3%
25.5	14.61	0.376	9.59	7.79	-47.80	75.0	99.4%

26.0	14.62	0.374	9.62	7.96	-57.30	76.0	99.7%
26.5	14.64	0.376	9.62	7.96	-57.50	77.0	99.7%
27.0	14.64	0.375	9.62	7.78	-47.70	78.0	99.7%
27.5	14.65	0.373	9.60	8.08	-63.90	79.0	99.5%
28.0	14.67	0.376	9.61	7.80	-48.50	79.0	99.6%
28.5	14.68	0.374	9.59	7.77	-47.20	80.0	99.4%
29.0	14.69	0.376	9.60	8.06	-63.20	81.0	99.5%
29.5	14.70	0.369	9.58	8.10	-65.00	82.0	99.3%
30.0	14.70	0.376	9.58	7.95	-59.00	83.0	99.3%

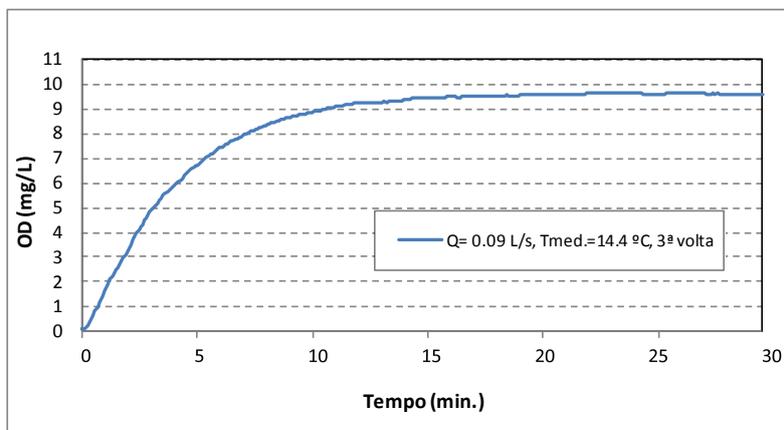


Figura A2.5 - Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no líquido, para o ensaio A909-3.

Quadro A2.12 - Evolução dos parâmetros de qualidade e concentração de OD para o ensaio A9018-4.

Tempo (min.)	Temp. (°C)	Cond. (mS/cm)	OD (mg/L)	pH	pHmV (mV)	ORP (mV)	OD/OD _s (%)
0.0	14.39	0.390	0.08	8.30	-73.90	-120.0	0.8%
0.5	14.40	0.397	0.60	7.90	-54.00	-84.0	6.3%
1.0	14.41	0.398	1.89	7.96	-57.60	4.0	19.8%
1.5	14.42	0.401	3.43	7.93	-55.50	80.0	36.0%
2.0	14.43	0.399	4.61	7.94	-56.10	144.0	48.3%
2.5	14.44	0.396	5.46	7.76	-46.40	194.0	57.2%
3.0	14.45	0.397	6.22	7.78	-47.50	227.0	65.2%
3.5	14.47	0.398	6.86	7.88	-52.90	251.0	71.9%
4.0	14.48	0.396	7.37	7.87	-52.40	269.0	77.3%
4.5	14.49	0.397	7.79	7.79	-47.80	281.0	81.7%
5.0	14.50	0.398	8.09	7.73	-44.50	289.0	84.8%
5.5	14.52	0.397	8.37	7.71	-43.30	295.0	87.7%
6.0	14.53	0.396	8.61	7.92	-55.30	299.0	90.3%
6.5	14.54	0.396	8.80	7.93	-55.90	302.0	92.2%
7.0	14.56	0.397	8.93	7.93	-55.60	305.0	93.6%
7.5	14.57	0.397	9.03	7.93	-55.50	306.0	94.7%
8.0	14.59	0.398	9.12	7.86	-52.10	307.0	95.6%
8.5	14.60	0.396	9.21	7.71	-43.60	308.0	96.5%
9.0	14.62	0.396	9.28	7.68	-42.00	308.0	97.3%
9.5	14.63	0.396	9.32	7.91	-54.60	309.0	97.7%
10.0	14.65	0.394	9.36	7.85	-51.40	308.0	98.1%
10.5	14.66	0.397	9.39	7.92	-55.20	308.0	98.4%
11.0	14.68	0.397	9.41	7.85	-51.20	308.0	98.6%
11.5	14.69	0.398	9.46	7.91	-54.70	307.0	99.2%

12.0	14.70	0.398	9.47	7.91	-54.40	307.0	99.3%
12.5	14.72	0.395	9.50	7.94	-56.50	306.0	99.6%
13.0	14.74	0.396	9.50	7.86	-51.90	306.0	99.6%
13.5	14.75	0.400	9.51	7.65	-40.20	305.0	99.7%
14.0	14.77	0.396	9.51	7.69	-42.60	304.0	99.7%
14.5	14.79	0.398	9.50	7.90	-54.00	304.0	99.6%
15.0	14.80	0.391	9.50	7.95	-56.70	303.0	99.6%
15.5	14.81	0.393	9.51	7.95	-56.90	302.0	99.7%
16.0	14.83	0.396	9.52	7.87	-52.30	302.0	99.8%
16.5	14.85	0.398	9.52	7.69	-42.70	301.0	99.8%
17.0	14.86	0.397	9.53	7.76	-46.60	300.0	99.9%
17.5	14.88	0.395	9.53	7.93	-55.60	300.0	99.9%
18.0	14.90	0.397	9.53	7.92	-55.10	299.0	99.9%
18.5	14.91	0.399	9.51	7.69	-42.40	298.0	99.7%
19.0	14.92	0.398	9.52	7.91	-54.80	297.0	99.8%
19.5	14.94	0.400	9.52	7.94	-56.40	297.0	99.8%
20.0	14.96	0.397	9.53	7.72	-44.00	296.0	99.9%
20.5	14.97	0.397	9.52	7.67	-41.60	295.0	99.8%
21.0	14.99	0.392	9.51	7.80	-48.80	294.0	99.7%
21.5	15.00	0.400	9.51	7.88	-52.90	294.0	99.7%
22.0	15.02	0.394	9.51	7.93	-55.90	293.0	99.7%
22.5	15.03	0.397	9.51	7.96	-57.60	293.0	99.7%
23.0	15.05	0.397	9.51	7.97	-58.20	292.0	99.7%
23.5	15.06	0.396	9.52	7.96	-57.40	291.0	99.8%
24.0	15.08	0.396	9.52	7.72	-44.00	290.0	99.8%
24.5	15.09	0.395	9.51	7.69	-42.50	290.0	99.7%
25.0	15.11	0.397	9.52	7.72	-44.40	289.0	99.8%
25.5	15.12	0.398	9.49	7.86	-52.00	288.0	99.5%
26.0	15.14	0.397	9.50	7.86	-52.00	288.0	99.6%
26.5	15.15	0.397	9.51	7.91	-54.80	287.0	99.7%
27.0	15.17	0.397	9.51	7.92	-55.30	286.0	99.7%
27.5	15.18	0.397	9.50	7.88	-52.80	286.0	99.6%
28.0	15.20	0.397	9.51	7.90	-54.40	286.0	99.7%
28.5	15.21	0.397	9.50	7.85	-51.60	285.0	99.6%
29.0	15.23	0.397	9.49	7.80	-48.40	284.0	99.5%
29.5	15.24	0.397	9.50	7.78	-47.30	284.0	99.6%
30.0	15.26	0.397	9.49	7.89	-53.50	283.0	99.5%

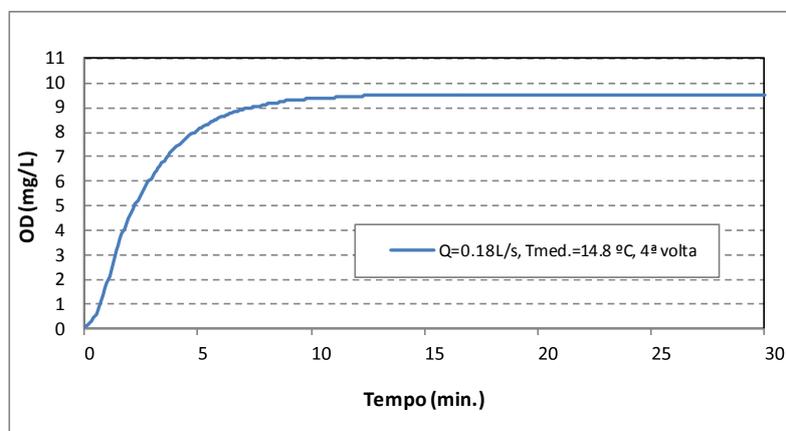


Figura A2.6 - Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no líquido, para o ensaio A9018-4.

Quadro A2.13 - Valores dos parâmetros de qualidade medidos no líquido, para $h_q=1.2$ m e $Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s.

Identificação ensaio	Data	Nº voltas	Temp. (°C)			Cond. (mS/cm)		pH		ORP (mV)	
			inicial	final	média	inicial	final	inicial	final	inicial	final
$Q_1=0.09$ L/s											
A1209-1	12-01-2012	1ª volta	12.9	13.9	13.4	0.70	0.71	8.5	7.8	-135	60
A1209-2	13-01-2012	2ª volta	13.1	14.1	13.5	0.87	0.87	8.2	8.0	-109	124
$Q_2=0.18$ L/s											
A12018-1	13-01-2012	1ª volta	14.4	15.2	14.8	0.43	0.43	8.1	7.9	45	173
A12018-2	16-01-2012	2ª volta	13.1	14.3	13.7	0.66	0.66	8.3	7.6	-123	159
A12018-3	16-01-2012	3ª volta	14.3	15.1	14.7	0.47	0.47	8.3	7.7	-127	202
		Mín.	12.9	13.9	13.4	0.43	0.43	8.1	7.6	-135	60
		Máx.	14.4	15.2	14.8	0.87	0.87	8.5	8.0	45	202

Quadro A2.14 - Valores das concentrações de oxigénio dissolvido medidos, para $h_q=1.2$ m e $Q_1=0.09$ L/s, $Q_2=0.18$ L/s.

Identificação ensaio	Nº voltas	OD (mg/L)				OD _s (mg/L)		
		Inicial	10 min.	Final	Máx.	OD _{S teo}	OD/OD _{S teo}	
$Q_1=0.09$ L/s								
A1209-1	1ª volta	0.08	9.15	9.92	9.96	10.3	97%	
A1209-2	2ª volta	0.09	9.69	9.98	10.09	10.2	98%	
$Q_2=0.18$ L/s								
A12018-1	1ª volta	0.08	9.54	9.80	9.88	10.0	99%	
A12018-2	2ª volta	0.09	9.68	9.81	9.92	10.2	97%	
A12018-3	3ª volta	0.08	9.35	9.55	9.62	10.0	96%	
		Mín.	0.08	9.15	9.55	9.62	10.0	96%
		Máx.	0.09	9.69	9.98	10.09	10.3	99%

Quadro A2.15 - Evolução dos parâmetros de qualidade e concentração de OD para o ensaio A1209-2.

Tempo (min.)	Temp. (°C)	Cond. (mS/cm)	OD (mg/L)	pH	pHmV (mV)	ORP (mV)	OD/OD _s (%)
0.0	13.06	0.874	0.09	8.16	-67.9	-109.0	0.9%
0.5	13.07	0.876	0.36	7.80	-48.4	-94.0	3.6%
1.0	13.08	0.874	1.59	7.68	-41.6	-45.0	15.8%
1.5	13.09	0.874	2.39	7.59	-36.6	6.0	23.7%
2.0	13.10	0.876	3.32	7.56	-35.2	50.0	32.9%
2.5	13.11	0.874	4.29	7.54	-33.8	78.0	42.5%
3.0	13.12	0.874	4.97	7.58	-36.2	100.0	49.3%
3.5	13.14	0.874	5.61	7.95	-56.4	120.0	55.6%
4.0	13.14	0.875	6.22	7.66	-40.5	130.0	61.6%
4.5	13.16	0.876	6.78	7.52	-32.7	137.0	67.2%
5.0	13.17	0.871	7.25	7.51	-32.6	143.0	71.9%
5.5	13.19	0.874	7.58	7.87	-52.0	149.0	75.1%
6.0	13.20	0.874	7.92	7.74	-44.8	152.0	78.5%
6.5	13.21	0.872	8.39	7.67	-41.0	154.0	83.2%
7.0	13.23	0.873	8.74	7.95	-56.8	156.0	86.6%
7.5	13.24	0.875	8.92	7.83	-49.9	156.0	88.4%
8.0	13.26	0.874	9.04	7.85	-51.0	157.0	89.6%
8.5	13.27	0.874	9.25	7.88	-52.6	157.0	91.7%
9.0	13.29	0.874	9.37	7.82	-49.5	157.0	92.9%
9.5	13.30	0.872	9.51	7.88	-53.0	158.0	94.3%
10.0	13.32	0.874	9.69	7.69	-42.1	157.0	96.0%
10.5	13.33	0.874	9.76	7.75	-45.5	157.0	96.7%

11.0	13.35	0.873	9.78	7.87	-52.3	157.0	96.9%
11.5	13.36	0.874	9.80	7.86	-51.8	156.0	97.1%
12.0	13.38	0.874	9.85	7.79	-48.0	155.0	97.6%
12.5	13.39	0.874	9.87	7.94	-55.9	155.0	97.8%
13.0	13.41	0.873	9.90	7.59	-37.0	154.0	98.1%
13.5	13.43	0.873	9.96	7.59	-36.8	153.0	98.7%
14.0	13.44	0.872	9.96	7.66	-40.5	152.0	98.7%
14.5	13.45	0.873	9.95	7.96	-57.0	152.0	98.6%
15.0	13.47	0.873	9.99	7.67	-41.5	151.0	99.0%
15.5	13.48	0.873	9.99	7.63	-39.2	150.0	99.0%
16.0	13.50	0.874	9.99	7.60	-37.1	149.0	99.0%
16.5	13.52	0.873	10.02	7.59	-36.9	148.0	99.3%
17.0	13.53	0.872	10.01	7.68	-42.0	148.0	99.2%
17.5	13.55	0.872	10.04	7.72	-44.2	146.0	99.5%
18.0	13.56	0.872	10.04	7.96	-57.3	145.0	99.5%
18.5	13.58	0.871	10.05	7.74	-45.1	144.0	99.6%
19.0	13.59	0.874	10.04	7.74	-45.1	144.0	99.5%
19.5	13.61	0.874	10.06	7.64	-39.5	143.0	99.7%
20.0	13.62	0.875	10.05	7.61	-38.1	142.0	99.6%
20.5	13.64	0.873	10.05	7.72	-43.8	141.0	99.6%
21.0	13.66	0.874	10.06	7.74	-44.9	141.0	99.7%
21.5	13.67	0.872	10.05	8.03	-60.9	140.0	99.6%
22.0	13.68	0.871	10.04	7.86	-51.6	139.0	99.5%
22.5	13.69	0.874	10.08	7.74	-45.2	139.0	99.9%
23.0	13.71	0.871	10.05	7.65	-39.9	138.0	99.6%
23.5	13.73	0.875	10.07	7.97	-58.0	138.0	99.8%
24.0	13.74	0.872	10.03	7.98	-58.3	137.0	99.4%
24.5	13.76	0.875	10.05	7.65	-40.2	136.0	99.6%
25.0	13.77	0.873	10.03	8.01	-60.0	136.0	99.4%
25.5	13.78	0.871	10.03	8.05	-62.3	135.0	99.4%
26.0	13.80	0.872	10.04	7.98	-58.4	134.0	99.5%
26.5	13.81	0.871	10.06	7.98	-58.1	134.0	99.7%
27.0	13.83	0.875	10.03	7.81	-49.1	133.0	99.4%
27.5	13.85	0.874	10.03	7.63	-39.2	132.0	99.4%
28.0	13.86	0.873	10.04	7.73	-44.3	132.0	99.5%
28.5	13.87	0.874	10.03	7.97	-57.6	131.0	99.4%
29.0	13.89	0.871	10.02	8.05	-62.2	131.0	99.3%
29.5	13.91	0.873	10.05	8.07	-63.4	130.0	99.6%
30.0	13.92	0.876	10.04	8.07	-63.2	130.0	99.5%
30.5	13.93	0.871	10.02	7.86	-51.8	129.0	99.3%
31.0	13.94	0.874	10.01	7.74	-45.2	128.0	99.2%
31.5	13.96	0.87	9.96	7.64	-39.5	127.0	98.7%
32.0	13.97	0.872	10.00	7.90	-53.8	127.0	99.1%
32.5	13.99	0.871	10.01	7.92	-55.3	126.0	99.2%
33.0	14.00	0.872	10.01	7.89	-53.7	126.0	99.2%
33.5	14.02	0.872	10.01	7.74	-45.1	125.0	99.2%
34.0	14.03	0.872	10.01	8.01	-59.9	125.0	99.2%
34.5	14.05	0.872	9.98	7.83	-50.3	124.0	98.9%
35.0	14.06	0.873	9.98	7.99	-59.1	124.0	98.9%

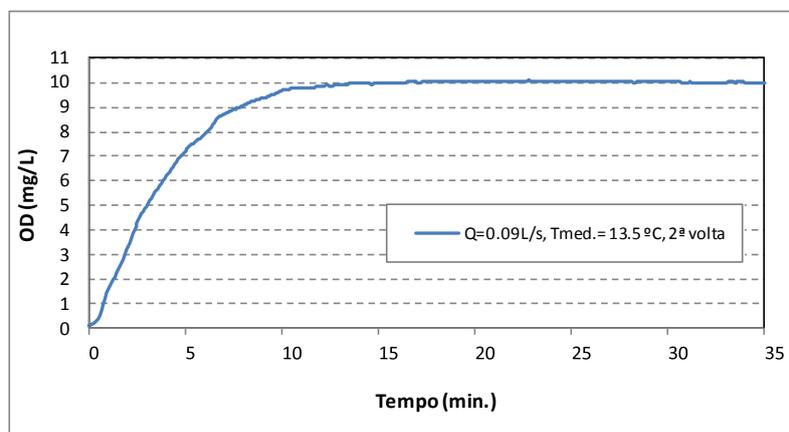


Figura A2.7 - Evolução temporal da concentração de oxigênio dissolvido no líquido, para o ensaio A1209-2.

Quadro A2.16 - Evolução dos parâmetros de qualidade e concentração de OD para o ensaio A12018-2.

Tempo (min.)	Temp. (°C)	Cond. (mS/cm)	OD (mg/L)	pH	pHmV (mV)	ORP (mV)	OD/OD _s (%)
0.0	13.06	0.656	0.09	8.29	-60.10	-123.0	0.9%
0.5	13.06	0.659	0.53	8.07	-63.30	-104.0	5.3%
1.0	13.08	0.661	1.70	7.64	-39.60	-66.0	17.1%
1.5	13.10	0.660	3.14	7.88	-52.90	-21.0	31.7%
2.0	13.12	0.660	4.45	7.51	-32.40	27.0	44.9%
2.5	13.14	0.661	5.51	7.83	-50.10	63.0	55.5%
3.0	13.15	0.660	6.26	7.59	-36.50	89.0	63.1%
3.5	13.17	0.661	6.87	7.73	-44.30	110.0	69.3%
4.0	13.19	0.660	7.47	7.61	-37.80	125.0	75.3%
4.5	13.20	0.660	8.00	7.68	-41.70	137.0	80.6%
5.0	13.22	0.660	8.35	7.66	-40.60	147.0	84.2%
5.5	13.24	0.659	8.57	7.66	-40.50	154.0	86.4%
6.0	13.26	0.660	8.83	7.58	-36.20	159.0	89.0%
6.5	13.27	0.659	8.99	7.57	-35.80	164.0	90.6%
7.0	13.29	0.660	9.11	7.68	-41.50	168.0	91.8%
7.5	13.31	0.658	9.26	7.61	-37.70	171.0	93.3%
8.0	13.32	0.658	9.36	7.56	-35.20	173.0	94.4%
8.5	13.34	0.659	9.47	7.60	-37.40	176.0	95.5%
9.0	13.36	0.659	9.56	7.68	-41.80	177.0	96.4%
9.5	13.38	0.659	9.63	7.80	-48.30	179.0	97.1%
10.0	13.40	0.659	9.68	7.77	-46.80	180.0	97.6%
10.5	13.42	0.658	9.73	7.75	-45.40	181.0	98.1%
11.0	13.44	0.659	9.78	7.67	-41.40	181.0	98.6%
11.5	13.45	0.658	9.79	7.72	-44.10	182.0	98.7%
12.0	13.47	0.659	9.80	7.64	-39.60	182.0	98.8%
12.5	13.49	0.660	9.81	7.64	-39.60	182.0	98.9%
13.0	13.50	0.659	9.83	7.73	-44.30	182.0	99.1%
13.5	13.53	0.659	9.86	7.74	-45.20	182.0	99.4%
14.0	13.54	0.659	9.89	7.60	-37.10	182.0	99.7%
14.5	13.56	0.658	9.89	7.67	-41.00	182.0	99.7%
15.0	13.58	0.659	9.89	7.71	-43.20	182.0	99.7%
15.5	13.60	0.659	9.89	7.60	-37.10	181.0	99.7%
16.0	13.61	0.659	9.90	7.68	-41.80	181.0	99.8%
16.5	13.63	0.659	9.89	7.70	-42.80	181.0	99.7%
17.0	13.65	0.659	9.90	7.63	-38.80	181.0	99.8%

17.5	13.67	0.659	9.90	7.65	-40.10	180.0	99.8%
18.0	13.69	0.659	9.91	7.71	-43.50	180.0	99.9%
18.5	13.70	0.659	9.92	7.63	-39.20	179.0	100.0%
19.0	13.72	0.659	9.92	7.61	-37.80	179.0	100.0%
19.5	13.74	0.659	9.91	7.58	-36.40	178.0	99.9%
20.0	13.76	0.659	9.91	7.64	-39.40	178.0	99.9%
20.5	13.78	0.659	9.90	7.60	-37.20	177.0	99.8%
21.0	13.80	0.658	9.91	7.64	-39.70	177.0	99.9%
21.5	13.81	0.658	9.90	7.82	-49.40	176.0	99.8%
22.0	13.83	0.659	9.91	7.60	-37.10	175.0	99.9%
22.5	13.84	0.659	9.91	7.49	-31.20	175.0	99.9%
23.0	13.86	0.657	9.89	7.60	-37.30	174.0	99.7%
23.5	13.88	0.664	9.89	7.67	-41.00	174.0	99.7%
24.0	13.90	0.659	9.89	7.52	-33.00	173.0	99.7%
24.5	13.92	0.658	9.91	7.76	-46.00	173.0	99.9%
25.0	13.93	0.659	9.90	7.89	-53.30	173.0	99.8%
25.5	13.95	0.656	9.89	7.57	-35.90	172.0	99.7%
26.0	13.97	0.658	9.89	7.69	-42.60	171.0	99.7%
26.5	13.98	0.659	9.89	7.84	-50.40	166.0	99.7%
27.0	14.00	0.658	9.89	7.57	-35.90	167.0	99.7%
27.5	14.02	0.658	9.88	7.88	-52.70	167.0	99.6%
28.0	14.04	0.659	9.87	7.54	-34.00	166.0	99.5%
28.5	14.05	0.658	9.87	7.88	-53.10	166.0	99.5%
29.0	14.06	0.659	9.87	7.49	-31.60	166.0	99.5%
29.5	14.08	0.657	9.86	7.59	-36.60	165.0	99.4%
30.0	14.10	0.659	9.85	7.80	-48.30	165.0	99.3%
30.5	14.12	0.659	9.86	7.59	-37.10	164.0	99.4%
31.0	14.13	0.659	9.87	7.72	-44.00	164.0	99.5%
31.5	14.15	0.659	9.86	7.83	-50.20	163.0	99.4%
32.0	14.17	0.658	9.81	7.65	-40.20	163.0	98.9%
32.5	14.18	0.660	9.80	7.84	-50.90	162.0	98.8%
33.0	14.20	0.659	9.81	7.63	-38.90	162.0	98.9%
33.5	14.21	0.660	9.81	7.81	-48.90	161.0	98.9%
34.0	14.23	0.658	9.82	7.67	-41.60	161.0	99.0%
34.5	14.24	0.659	9.81	7.83	-50.20	160.0	98.9%
35.0	14.25	0.660	9.81	7.59	-37.10	159.0	98.9%

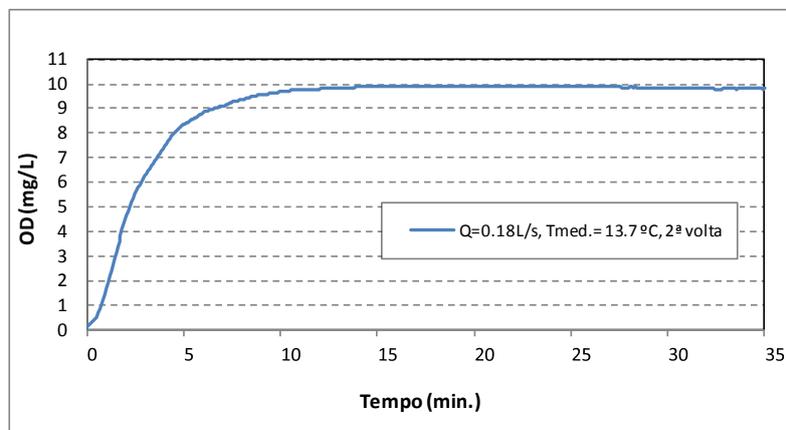


Figura A2.8 - Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no líquido, para o ensaio A12018-2.

Quadro A2.17 - Valores dos parâmetros de qualidade nos ensaios realizados com diferentes temperaturas (16, 20, 24 e 28 °C), para $h_q=0.3$ m e $Q_1=0.09$ L/s.

Temp. ensaio (°C)	Data	Nº voltas	Temp. (°C)			Cond. (mS/cm)		pH			ORP (mV)	
			inicial	final	média	inicial	final	inicial	final	média	inicial	final
16	08-02-2013	1ª volta	16.2	20.8	16.6	0.38	0.38	7.9	7.6	7.7	-81	13
	22-02-2013	2ª volta	16.1	16.2	16.0	0.39	0.39	8.0	7.5	7.5	-119	13
20	22-02-2013	1ª volta	20.2	19.8	19.8	0.40	0.40	8.0	7.6	7.5	-44	15
	11-02-2013	2ª volta	20.6	20.1	20.2	0.39	0.38	7.7	7.5	7.5	-83	6
24	12-02-2013	1ª volta	24.0	22.7	23.0	0.36	0.36	7.9	7.6	7.7	-117	-20
	12-02-2013	2ª volta	24.0	24.4	24.9	0.38	0.37	7.7	7.6	7.6	-28	-15
28	12-02-2013	1ª volta	27.9	25.8	26.5	0.32	0.32	7.6	7.7	7.6	-42	-25
	13-02-2013	2ª volta	30.2	27.1	27.9	0.36	0.36	7.9	7.6	7.6	-84	-27
		Mín.	16.1	16.2	16.0	0.32	0.32	7.6	7.5	7.5	-119	-27
		Máx.	30.2	27.1	27.9	0.40	0.40	8.0	7.7	7.7	-28	15

Quadro A2.18 - Valores das concentrações de oxigénio dissolvido, nos ensaios realizados com diferentes temperaturas (16, 20, 24 e 28 °C), para $h_q=0.3$ m e $Q_1=0.09$ L/s.

Temp. ensaio (°C)	Nº voltas	OD (mg/L)					OD _s (mg/L)	
		Inicial	5 min.	Final	média (25-Fim)	Máx.	OD _{5 teo}	OD _{med./OD_{5 teo}}
16	1ª volta	0.08	4.19	8.07	8.02	8.12	8.9	90%
	2ª volta	0.67	4.24	7.78	8.02	8.40	9.8	82%
20	1ª volta	0.33	3.66	7.48	7.46	7.52	9.1	82%
	2ª volta	0.30	4.40	7.32	7.62	7.80	9.0	85%
24	1ª volta	0.13	4.42	6.79	6.93	7.12	8.6	81%
	2ª volta	0.18	3.30	6.58	6.60	6.90	8.3	80%
28	1ª volta	1.91	4.63	6.74	6.44	6.79	8.0	80%
	2ª volta	0.15	4.19	6.46	6.26	6.35	7.9	80%
	Mín.	0.08	3.30	6.46	6.26	6.35	7.9	80%
	Máx.	1.91	4.63	8.07	8.02	8.40	9.8	90%

Quadro A2.19 - Evolução dos parâmetros de qualidade e concentração de OD, para o ensaio correspondente a T=20 °C, 2ª volta e $h_q=0.3$ m e $Q_1=0.09$ L/s.

Tempo (min.)	Temp. (°C)	Cond. (mS/cm)	OD (mg/L)	pH	pH (mV)	P. Redox (mV)	OD/OD _{med} (%)
0.0	20.64	0.386	0.30	7.72	-73.40	-83.0	3.9%
0.5	20.45	0.385	0.58	7.78	-76.50	-76.0	7.6%
1.0	20.37	0.385	0.64	7.72	-73.30	-62.0	8.4%
1.5	20.34	0.386	1.64	7.57	-66.00	-52.0	21.5%
2.0	20.31	0.385	1.99	7.65	-69.80	-44.0	26.1%
2.5	20.29	0.384	2.27	7.48	-61.20	-37.0	29.8%
3.0	20.28	0.384	3.27	7.56	-65.40	-30.0	42.9%
3.5	20.26	0.383	3.69	7.55	-64.90	-26.0	48.5%
4.0	20.25	0.384	3.88	7.65	-69.60	-22.0	50.9%
4.5	20.24	0.385	4.13	7.60	-67.50	-18.0	54.2%
5.0	20.23	0.384	4.40	7.58	-66.40	-16.0	57.8%
5.5	20.22	0.385	4.63	7.59	-66.90	-13.0	60.8%
6.0	20.21	0.384	4.71	7.52	-63.10	-10.0	61.8%
6.5	20.20	0.384	5.14	7.44	-59.10	-9.0	67.5%
7.0	20.19	0.384	5.61	7.58	-66.20	-6.0	73.7%
7.5	20.19	0.384	5.42	7.43	-58.60	-5.0	71.2%
8.0	20.18	0.383	6.12	7.53	-63.60	-4.0	80.4%

8.5	20.17	0.384	5.70	7.43	-59.00	-2.0	74.8%
9.0	20.17	0.385	6.10	7.40	-57.10	-1.0	80.1%
9.5	20.16	0.385	6.40	7.57	-65.80	-1.0	84.0%
10.0	20.16	0.385	6.07	7.41	-57.60	0.0	79.7%
10.5	20.16	0.385	6.73	7.46	-60.20	1.0	88.4%
11.0	20.15	0.383	6.73	7.54	-64.50	2.0	88.4%
11.5	20.15	0.384	6.36	7.43	-58.90	3.0	83.5%
12.0	20.15	0.384	7.10	7.56	-65.10	3.0	93.2%
12.5	20.14	0.383	7.14	7.39	-56.80	4.0	93.8%
13.0	20.14	0.376	7.03	7.34	-54.50	4.0	92.3%
13.5	20.14	0.386	7.38	7.42	-58.40	4.0	96.9%
14.0	20.13	0.384	6.83	7.51	-62.60	5.0	89.7%
14.5	20.13	0.384	7.38	7.46	-60.30	5.0	96.9%
15.0	20.13	0.384	7.37	7.45	-59.80	5.0	96.8%
15.5	20.13	0.385	7.01	7.44	-59.30	6.0	92.0%
16.0	20.13	0.383	7.16	7.40	-57.40	6.0	94.0%
16.5	20.13	0.384	7.22	7.48	-61.40	6.0	94.8%
17.0	20.13	0.386	7.39	7.43	-58.90	7.0	97.0%
17.5	20.12	0.386	7.19	7.47	-60.80	7.0	94.4%
18.0	20.12	0.384	7.15	7.41	-57.80	7.0	93.9%
18.5	20.12	0.385	7.30	7.47	-60.90	7.0	95.9%
19.0	20.12	0.384	7.54	7.46	-60.20	7.0	99.0%
19.5	20.12	0.385	7.22	7.42	-58.30	7.0	94.8%
20.0	20.12	0.384	7.53	7.48	-61.30	7.0	98.9%
20.5	20.12	0.383	7.59	7.49	-61.90	7.0	99.7%
21.0	20.12	0.385	7.42	7.50	-62.20	7.0	97.4%
21.5	20.12	0.384	7.28	7.41	-57.70	7.0	95.6%
22.0	20.12	0.385	7.58	7.47	-60.60	7.0	99.5%
22.5	20.12	0.384	7.73	7.50	-62.40	7.0	101.5%
23.0	20.12	0.385	7.52	7.50	-62.20	7.0	98.7%
23.5	20.12	0.383	7.27	7.43	-58.80	7.0	95.5%
24.0	20.12	0.384	7.31	7.44	-59.50	7.0	96.0%
24.5	20.12	0.385	7.52	7.52	-63.30	7.0	98.7%
25.0	20.12	0.384	7.63	7.37	-55.80	7.0	100.2%
25.5	20.12	0.385	7.82	7.52	-63.40	7.0	102.7%
26.0	20.12	0.386	7.60	7.55	-64.90	7.0	99.8%
26.5	20.12	0.381	7.50	7.41	-58.00	7.0	98.5%
27.0	20.12	0.382	7.80	7.42	-58.50	7.0	102.4%
27.5	20.13	0.382	7.89	7.53	-63.80	7.0	103.6%
28.0	20.13	0.384	7.61	7.56	-65.10	7.0	99.9%
28.5	20.13	0.392	7.40	7.50	-62.30	7.0	97.2%
29.0	20.13	0.385	7.87	7.51	-62.60	7.0	103.3%
29.5	20.13	0.384	7.77	7.55	-64.90	7.0	102.0%
30.0	20.13	0.388	7.76	7.56	-65.20	7.0	101.9%
30.5	20.13	0.384	7.80	7.53	-64.00	7.0	102.4%
31.0	20.13	0.386	7.61	7.34	-54.10	6.0	99.9%
31.5	20.13	0.384	7.56	7.34	-54.10	6.0	99.3%
32.0	20.13	0.385	7.45	7.33	-53.90	6.0	97.8%
32.5	20.13	0.383	7.41	7.49	-61.80	6.0	97.3%
33.0	20.13	0.376	7.73	7.56	-65.40	6.0	101.5%
33.5	20.13	0.385	7.64	7.53	-63.90	6.0	100.3%
34.0	20.13	0.389	7.50	7.34	-54.40	6.0	98.5%
34.5	20.13	0.382	7.39	7.33	-54.00	6.0	97.0%
35.0	20.14	0.384	7.62	7.52	-63.40	6.0	100.1%

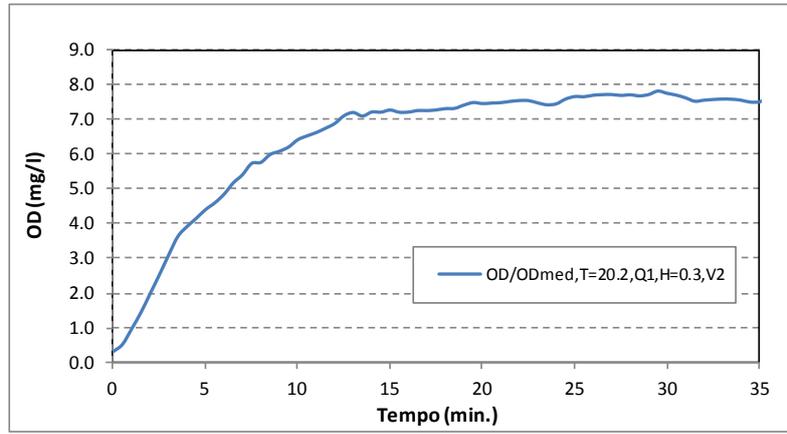


Figura A2.9 - Evolução temporal da concentração de oxigénio dissolvido no líquido, para o ensaio correspondente a $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2ª volta e $h_q=0.3\text{ m}$ e $Q_1=0.09\text{ L/s}$.

ANEXO 3

Resultados Ensaaios do Tipo B (Oxidação de HS⁻)

A3.1 Considerações iniciais

No presente anexo são apresentados todos os resultados experimentais obtidos nos ensaios de oxidação, para várias concentrações iniciais de sulfuretos dissolvidos [S_D] e diferentes condições hidráulicas. Os Quadros A3.1 a A3.6 sintetizam os valores medidos para os parâmetros de qualidade do líquido, assim como os valores das concentrações de oxigénio e concentrações de sulfuretos dissolvidos (HS^-) na massa líquida.

Os valores extremos de condutividade são assinalados a vermelho, nos Quadros A3.1, A3.3 e A3.5.

A3.2 Resultados

Quadro A3.1 - Valores medidos dos parâmetros de qualidade no líquido, para [S_D] = 1.0 mg/L, os dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

Identificação ensaio	Data	h_q (m)	Temp. (°C)			Cond. (mS/cm)		pH			ORP (mV)	
			inicial	final	média	inicial	final	inicial	final	média	inicial	final
$Q_1 = 0.09$ L/s												
1ª Volta												
B10309-1	22-05-2012	0.3	19.1	20.1	19.6	0.70	0.65	10.8	10.8	10.8	-567	-252
B10609-1	13-07-2012	0.6	22.4	23.2	22.8	1512	1472	11.6	11.5	11.6	-441	-300
B10909-1	11-07-2012	0.9	22.6	23.3	22.9	0.66	0.61	10.7	10.6	10.7	-488	-223
B101209-1	16-03-2012	1.2	16.8	18.0	17.4	0.86	0.82	11.4	11.3	11.3	-418	-102
2ª Volta												
B10309-2	22-05-2012	0.3	20.6	21.5	21.1	0.90	0.87	11.1	11.0	11.1	-606	-278
B10609-2	23-05-2012	0.6	21.0	22.0	21.5	0.81	0.77	11.0	10.9	11.0	-441	-288
B10909-2	24-05-2012	0.9	22.2	23.3	22.8	0.90	0.85	11.0	11.0	11.0	-524	-272
$Q_2 = 0.18$ L/s												
1ª Volta												
B103018-1	12-07-2012	0.3	22.1	23.4	22.7	1361	1349	11.4	11.5	11.5	-487	-278
B106018-1	13-07-2012	0.6	22.1	23.5	22.8	1602	1576	11.7	11.6	11.6	-454	-287
B109018-1	13-07-2012	0.9	22.9	24.0	23.5	1473	1435	11.6	11.5	11.5	-439	-316
2ª Volta												
B103018-2	02-07-2012	0.3	21.9	23.2	22.6	0.58	0.53	10.7	10.6	10.7	-476	-243
B106018-2	02-07-2012	0.6	22.8	24.0	23.5	0.62	0.57	10.8	10.6	10.7	-493	-231
B109018-2	03-07-2012	0.9	22.4	23.6	23.0	0.58	0.52	10.8	10.6	10.7	-478	-238
B1012018-2	03-07-2012	1.2	22.9	24.5	23.8	0.59	0.54	10.8	10.6	10.6	-463	-228
		Min.	16.8	18.0	17.4	0.58	0.52	10.7	10.6	10.6	-606	-316
		Máx.	22.9	24.5	23.8	0.90	0.87	11.7	11.6	11.6	-418	-102

Quadro A3.2 - Valores medidos das concentrações de oxigénio dissolvido e sulfuretos na massa líquida, para $[S_D] = 1.0$ mg/L, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

[HS] = 1.0 mg/L										
Identificação ensaio	Conc. OD (mg/L)				Conc. OD ₅ (mg/L)		Conc. HS ⁻ (mg/L)			
	Inicial	10 min.	Final	Máx.	OD ₅ teo	OD/OD ₅ teo	Inicial	10 min.	Final	Máx.
Q₁=0.09 L/s										
1ª Volta										
B10309-1	0.35	5.32	6.98	7.06	9.0	78%	1.36	0.02	0.01	1.36
B10609-1	0.53	6.48	6.67	6.78	8.5	80%	1.23	0.68	0.33	1.25
B10909-1	0.30	6.36	7.00	7.03	8.5	83%	1.10	0.11	0.12	1.10
B101209-1	0.15	8.46	8.47	8.65	9.4	92%	0.35	0.16	0.08	0.35
2ª Volta										
B10309-2	0.26	5.30	6.57	6.65	8.7	76%	1.02	0.14	0.05	1.02
B10609-2	0.44	6.04	6.85	6.92	8.7	80%	1.31	0.96	0.75	1.32
B10909-2	0.38	6.12	6.31	6.46	8.4	76%	1.26	0.04	0.09	1.26
Q₂=0.18 L/s										
1ª Volta										
B103018-1	0.47	6.66	7.09	7.13	8.4	85%	1.22	0.41	0.27	1.22
B106018-1	0.39	6.73	6.57	6.80	8.4	81%	1.08	0.49	0.33	1.08
B109018-1	0.41	6.68	6.56	6.71	8.3	80%	1.19	0.82	0.42	1.19
2ª Volta										
B103018-2	0.63	6.27	6.81	6.93	8.5	82%	1.23	0.04	0.02	1.23
B106018-2	0.57	6.88	7.12	7.24	8.3	87%	1.16	0.04	0.03	1.16
B109018-2	0.53	7.25	7.54	7.64	8.4	91%	1.38	0.01	0.02	1.38
B1012018-2	0.34	6.74	6.94	7.00	8.2	85%	1.35	0.00	0.00	1.35
Mín.	0.15	5.30	6.31	6.46	8.25	76%	0.35	0.00	0.00	0.35
Máx.	0.63	8.46	8.47	8.65	9.40	92%	1.38	0.96	0.75	1.38

Quadro A3.3 - Valores medidos dos parâmetros de qualidade no líquido, para $[S_D] = 2.5$ mg/L, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

Identificação ensaio	Data	h _q (m)	Temp. (°C)			Cond. (mS/cm)		pH			ORP (mV)	
			inicial	final	média	inicial	final	inicial	final	média	inicial	final
Q₁=0.09 L/s												
1ª Volta												
B25309-1	17-07-2012	0.3	24.7	25.9	25.3	1858	1824	11.7	11.6	11.6	-532	-304
B25609-1	20-07-2012	0.6	25.2	26.2	25.7	0.83	0.78	11.1	11.0	11.1	-515	-254
B25909-1	09-03-2012	0.9	16.5	17.3	16.9	0.79	0.74	11.5	11.3	11.4	-485	-241
B251209-1	16-03-2012	1.2	16.6	17.7	17.1	0.90	0.85	11.5	11.4	11.4	-528	-245
2ª Volta												
B25309-2	08-03-2012	0.3	15.6	16.3	15.9	0.47	0.42	11.0	10.7	10.9	-361	13
B25609-2	08-03-2012	0.6	14.3	15.5	14.9	0.58	0.54	11.0	11.1	11.1	-369	-191
B25909-2	09-03-2012	0.9	17.1	18.0	17.5	0.66	0.63	11.2	11.2	11.3	-564	-219
Q₂=0.18 L/s												
1ª Volta												
B253018-1	18-07-2012	0.3	25.8	27.2	26.5	1681	1649	11.6	11.5	11.5	-543	-277
B256018-1	20-03-2012	0.6	16.0	16.9	16.4	0.72	0.68	11.3	11.3	11.3	-505	-246
B259018-1	18-07-2012	0.9	26.7	28.3	27.5	2098	2049	11.7	11.6	11.6	-541	-282
2ª Volta												
B253018-2	29-06-2012	0.3	24.5	25.5	25.0	0.65	0.62	10.5	10.5	10.5	-506	-290
B256018-2	29-06-2012	0.6	24.8	25.7	25.2	0.71	0.66	10.7	10.7	10.6	-507	-272
B259018-2	04-07-2012	0.9	23.4	24.6	24.0	0.68	0.63	10.9	10.7	10.8	-541	-242
B2512018-2	04-07-2012	1.2	23.8	24.9	24.4	0.69	0.63	11.0	10.8	10.8	-523	-246
		Mín.	14.3	15.5	14.9	0.47	0.42	10.5	10.5	10.5	-564	-304
		Máx.	26.7	28.3	27.5	0.90	0.85	11.7	11.6	11.6	-361	13

Quadro A3.4 - Valores medidos das concentrações de oxigénio dissolvido e sulfuretos na massa líquida, para $[S_D] = 2.5 \text{ mg/L}$, os dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09 \text{ L/s}$, $Q_2 = 0.18 \text{ L/s}$) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

[HS] = 2.5 mg/L										
Identificação ensaio	Conc. OD (mg/L)				Conc. OD _s (mg/L)		Conc. HS ⁻ (mg/L)			
	Inicial	10 min.	Final	Máx.	OD _{s teo}	OD/OD _{s teo}	Inicial	10 min.	Final	Máx.
Q₁=0.09 L/s										
1ª Volta										
B25309-1	0.32	5.46	5.91	6.10	8.0	76%	2.53	0.98	0.18	2.53
B25609-1	0.28	5.35	5.76	5.99	8.0	75%	2.59	0.34	0.34	2.59
B25909-1	0.50	7.68	8.64	8.68	9.5	91%	2.91	0.51	0.51	2.91
B251209-1	0.17	8.18	8.17	8.45	9.5	89%	2.31	0.78	0.67	2.31
2ª Volta										
B25309-2	0.19	7.80	8.74	8.83	9.8	91%	2.71	1.19	0.44	2.71
B25609-2	0.24	8.69	9.08	9.21	9.9	93%	2.01	0.28	0.19	2.01
B25909-2	0.19	7.52	8.56	8.59	9.4	91%	2.68	0.43	0.45	2.68
Q₂=0.18 L/s										
1ª Volta										
B253018-1	0.37	5.72	5.84	5.97	7.8	76%	2.26	0.50	0.25	2.26
B256018-1	0.20	8.53	8.74	8.84	9.6	92%	2.29	0.78	0.50	2.29
B259018-1	0.27	5.88	5.98	6.03	7.7	79%	2.53	0.43	0.17	2.53
2ª Volta										
B253018-2	0.47	5.95	6.18	6.24	8.1	77%	2.35	0.26	0.32	2.35
B256018-2	0.62	5.84	6.33	6.33	8.1	78%	2.77	0.14	0.13	2.77
B259018-2	0.41	6.87	6.96	7.05	8.2	86%	2.65	0.26	0.25	2.65
B2512018-2	0.38	6.52	6.79	6.89	8.2	84%	2.51	0.24	0.22	2.51
Mín.	0.17	5.35	5.76	5.97	7.68	75%	2.01	0.14	0.13	2.01
Máx.	0.62	8.69	9.08	9.21	9.93	93%	2.91	1.19	0.67	2.91

Quadro A3.5 - Valores medidos dos parâmetros de qualidade no líquido, para $[S_D] = 5.0 \text{ mg/L}$, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09 \text{ L/s}$, $Q_2 = 0.18 \text{ L/s}$) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

Identificação ensaio	Data	h _q (m)	Temp. (°C)			Cond. (mS/cm)		pH			ORP (mV)	
			inicial	final	média	inicial	final	inicial	final	média	inicial	final
Q₁=0.09 L/s												
1ª Volta												
B50309-1	20-07-2012	0.3	24.6	25.6	25.1	0.65	0.63	10.9	10.9	10.9	-538	-265
B50609-1	13-03-2012	0.6	16.3	17.3	16.8	0.91	0.89	11.3	11.4	11.4	-518	-270
B50909-1	20-07-2012	0.9	23.2	24.2	23.7	1108	1079	11.2	11.3	11.3	-546	-277
2ª Volta												
B50309-2	06-07-2012	0.3	23.0	23.9	23.4	0.71	0.69	11.0	10.9	11.0	-573	-261
B50609-2	06-07-2012	0.6	22.2	23.2	22.7	0.69	0.67	11.0	11.1	11.0	-592	-266
B50909-2	05-07-2012	0.9	22.8	23.5	23.2	0.78	0.75	11.0	11.0	11.1	-492	-272
Q₂=0.18 L/s												
1ª Volta												
B503018-1	24-04-2012	0.3	16.8	17.7	17.3	0.64	0.62	10.9	11.1	11.0	-590	-284
B506018-1	10-07-2012	0.6	22.8	23.8	23.2	0.69	0.66	11.1	11.0	11.0	-567	-269
B509018-1	02-05-2012	0.9	17.0	18.1	17.6	0.66	0.63	11.1	11.0	11.0	-599	-272
B5012018-1	10-07-2012	1.2	22.9	24.0	23.4	0.80	0.75	11.0	11.1	11.1	-545	-265
2ª Volta												
B503018-2	17-07-2012	0.3	25.4	26.8	26.2	1728	1706	11.6	11.5	11.6	-567	-313
B506018-2	18-05-2012	0.6	22.9	23.7	23.3	1064	1032	11.5	11.4	11.4	-631	-307
B509018-2	05-07-2012	0.9	23.1	24.1	23.5	0.72	0.66	10.8	10.6	10.7	-585	-235
		Mín.	16.3	17.3	16.8	0.64	0.62	10.8	10.6	10.7	-631	-313
		Máx.	25.4	26.8	26.2	0.91	0.89	11.6	11.5	11.6	-492	-235

Quadro A3.6 - Valores medidos das concentrações de oxigénio dissolvido e sulfuretos na massa líquida, para $[S_D] = 5.0$ mg/L, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

[HS] = 5.0 mg/L										
Identificação ensaio	Conc. OD (mg/L)				Conc. OD _s (mg/L)		Conc. HS ⁻ (mg/L)			
	Inicial	10 min.	Final	Máx.	OD _{S teo}	OD/OD _{S teo}	Inicial	10 min.	Final	Máx.
Q₁ = 0.09 L/s										
1ª Volta										
B50309-1	0.30	5.26	5.78	5.85	8.1	72%	5.25	0.85	0.40	5.25
B50609-1	0.26	7.19	8.30	8.34	9.6	87%	5.23	1.97	0.99	5.23
B50909-1	0.49	6.17	6.47	6.57	8.3	79%	5.18	1.80	0.55	5.18
2ª Volta										
B50309-2	0.42	4.61	6.48	6.60	8.4	79%	5.27	0.71	0.53	5.27
B50609-2	0.47	6.52	7.51	7.54	8.5	89%	5.22	1.50	0.42	5.22
B50909-2	0.62	6.27	6.55	6.71	8.4	80%	5.28	0.91	0.60	5.28
Q₂ = 0.18 L/s										
1ª Volta										
B503018-1	0.36	6.70	7.89	8.00	9.5	85%	5.16	1.07	0.40	5.16
B506018-1	0.74	6.99	7.12	7.24	8.4	86%	5.17	0.90	0.54	5.17
B509018-1	0.34	6.64	7.16	7.26	9.4	77%	5.30	0.88	0.86	5.30
B5012018-1	0.32	5.97	6.69	6.75	8.3	81%	5.28	1.03	0.53	5.28
2ª Volta										
B503018-2	0.23	5.91	5.98	6.07	7.9	77%	4.94	2.53	0.53	4.94
B506018-2	0.38	6.25	6.29	6.49	8.4	77%	5.38	1.21	0.57	5.38
B509018-2	0.55	6.15	7.33	7.37	8.3	89%	5.26	0.22	0.10	5.26
Mín.	0.23	4.61	5.78	5.85	7.89	72%	4.94	0.22	0.10	4.94
Máx.	0.74	7.19	8.30	8.34	9.55	89%	5.38	2.53	0.99	5.38

ANEXO 4

Resultados Ensaaios do Tipo C (Libertação de gás sulfídrico)

A4.1 Considerações iniciais

Em anexo são apresentados os resultados experimentais obtidos nos ensaios de libertação de gás sulfídrico, para várias concentrações iniciais de sulfuretos dissolvidos [S_D] e diferentes condições hidráulicas. Os Quadros A4.1 a A4.9 sintetizam os valores medidos para os parâmetros de qualidade do líquido, das concentrações de oxigénio e de sulfuretos dissolvidos (HS^- e H_2S) na fase líquida, assim como das concentrações de gás sulfídrico e respectiva massa libertada na fase gasosa.

A4.2 Resultados

Quadro A4.1 - Valores medidos dos parâmetros de qualidade no líquido, para [S_D] = 2.0 mg/L, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

Identificação ensaio	Data	h_q (m)	Temp. (°C)			Cond. (mS/cm)		pH			ORP (mV)	
			inicial	final	média	inicial	final	inicial	final	média	inicial	final
$Q_1 = 0.09$ L/s												
1ª Volta												
C10309-1	06-09-2012	0.3	24.7	25.3	25.0	0.574	0.58	6.9	7.2	7.1	-446	-138
C10609-1	15-05-2012	0.6	21.5	22.5	22.0	0.454	0.465	6.6	7.2	7.0	-453	-127
C10909-1	06-09-2012	0.9	25.1	25.4	25.2	0.620	0.630	6.8	7.1	7.0	-416	-154
2ª Volta												
C10309-2	22-08-2012	0.3	24.6	25.2	24.9	0.412	0.434	7.0	7.3	7.2	-564	-147
C10609-2	22-08-2012	0.6	24.7	25.3	25.0	0.445	0.459	7.0	7.3	7.2	-558	-136
C10909-2	23-08-2012	0.9	24.4	24.9	24.6	0.449	0.461	7.0	7.4	7.3	-551	-139
$Q_2 = 0.18$ L/s												
1ª Volta												
C103018-1	23-08-2012	0.3	24.6	25.2	24.9	0.488	0.507	7.0	7.5	7.3	-528	-110
C106018-1	27-08-2012	0.6	23.5	24.3	23.9	0.520	0.543	7.1	7.2	7.2	-478	-82
C109018-1	24-08-2012	0.9	24.2	24.9	24.5	0.417	0.437	6.9	7.3	7.2	-443	-105
2ª Volta												
C103018-2	24-08-2012	0.3	24.2	24.8	24.5	0.443	0.459	7.0	7.3	7.2	-480	-128
C106018-2	24-08-2012	0.6	24.6	25.2	24.9	0.459	0.477	7.1	7.3	7.3	-461	-113
C109018-2	27-08-2012	0.9	23.9	24.7	24.3	0.499	0.520	7.1	7.2	7.2	-446	-92
		Mín.	21.5	22.5	22.0	0.412	0.434	6.6	7.1	7.0	-564	-154
		Máx.	25.1	25.4	25.2	0.620	0.630	7.1	7.5	7.3	-416	-82

Quadro A4.2 - Valores medidos das concentrações de oxigénio dissolvido e sulfuretos na massa líquida para $[S_D] = 2.0$ mg/L, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

[HS⁻] = 1.0 mg/L											
Identificação ensaio	OD (mg/L)			OD _s (mg/L)		HS ⁻ (mg/L)			H ₂ S _{liq.} (mg/L)		
	Inicial	Final	Máx.	OD _{s teo}	OD/OD _{s teo}	Inicial	5 min.	Final	Inicial	5 min.	Final
Q₁=0.09 L/s											
1ª Volta											
C10309-1	0.47	6.12	6.13	8.1	75%	1.38	0.55	0.50	1.63	0.52	0.31
C10609-1	0.66	6.90	6.95	8.6	81%	0.97	0.03	0.05	2.68	0.04	0.04
C10909-1	0.46	6.41	6.42	8.1	79%	1.41	0.70	0.63	2.22	0.83	0.51
2ª Volta											
C10309-2	0.49	5.91	5.91	8.1	73%	1.13	0.27	0.13	1.20	0.22	0.07
C10609-2	0.26	6.29	6.33	8.1	78%	1.19	0.22	0.15	1.35	0.18	0.08
C10909-2	0.46	6.35	6.35	8.2	77%	1.28	0.17	0.16	1.34	0.11	0.06
Q₂=0.18 L/s											
1ª Volta											
C103018-1	0.34	6.06	6.08	8.1	75%	1.05	0.27	0.26	1.19	0.19	0.09
C106018-1	0.58	6.30	6.41	8.3	77%	1.45	0.21	0.19	1.33	0.16	0.12
C109018-1	0.54	6.53	6.55	8.2	80%	1.09	0.27	0.18	1.51	0.21	0.09
2ª Volta											
C103018-2	0.61	6.26	6.27	8.2	76%	1.47	0.21	0.17	1.41	0.11	0.09
C106018-2	0.87	6.34	6.42	8.1	79%	1.50	0.24	0.16	1.13	0.15	0.08
C109018-2	0.70	6.30	6.39	8.2	78%	1.72	0.22	0.14	1.42	0.17	0.08
Mín.	0.26	5.91	5.91	8.1	73%	0.97	0.03	0.05	1.13	0.04	0.04
Máx.	0.87	6.90	6.95	8.6	81%	1.72	0.70	0.63	2.68	0.83	0.51

Quadro A4.3 - Valores medidos das concentrações de gás sulfídrico no ar e respectiva massa libertada, para $[S_D] = 2.0$ mg/L, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

[HS⁻] = 1.0 mg/L											
Identificação ensaio	H ₂ S _g (ppm)			H ₂ S _g (g)			H ₂ S _{lib.} (g)			S _D (mg/L)	HS ⁻ /H ₂ S (-)
	1 min.	5 min.	Máx.	1 min.	5 min.	Máx.	1 min.	5 min.	Máx.		
Q₁=0.09 L/s											
1ª Volta											
C10309-1	30	20*	60	0.8	0.5	1.6	0.8	0.7	1.7	3.01	0.46/0.54
C10609-1	50	100	120	2.0	3.9	4.7	2.0	4.2	4.9	3.65	0.27/0.73
C10909-1	40	50	70	2.0	2.5	3.6	2.0	2.7	3.7	3.63	0.39/0.61
2ª Volta											
C10309-2	30	30*	60	0.8	0.8	1.6	0.8	1.0	1.7	2.33	0.48/0.52
C10609-2	30	80	110	1.2	3.2	4.3	1.2	3.4	4.5	2.54	0.47/0.53
C10909-2	30	40	80	1.6	2.1	4.1	1.6	2.3	4.2	2.62	0.49/0.51
Q₂=0.18 L/s											
1ª Volta											
C103018-1	20	30	70	0.5	0.8	1.9	0.5	0.9	1.9	2.24	0.47/0.53
C106018-1	20	60	80	0.8	2.3	3.1	0.8	2.5	3.2	2.77	0.52/0.48
C109018-1	30	20*	60	1.5	1.0	3.0	1.5	1.1	3.1	2.61	0.42/0.58
2ª Volta											
C103018-2	30	40	80	0.8	1.1	2.2	0.8	1.3	2.3	2.87	0.51/0.49
C106018-2	40	90	120	1.6	3.5	4.7	1.6	3.8	4.8	2.62	0.57/0.43
C109018-2	40	20*	70	2.1	1.0	3.6	2.1	1.2	3.7	3.14	0.55/0.45
Mín.	20	30	60	0.5	0.5	1.6	0.5	0.7	1.7		
Máx.	50	100	120	2.1	3.9	4.7	2.1	4.2	4.9		

* Resultado não fiável.

Quadro A4.4 - Valores medidos dos parâmetros de qualidade no líquido, para $[S_D] = 5.0$ mg/L, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

Identificação ensaio	Data	h_q (m)	Temp. (°C)			Cond. (mS/cm)		pH			ORP (mV)	
			inicial	final	média	inicial	final	inicial	final	média	inicial	final
$Q_1 = 0.09$ L/s												
1ª Volta												
C25309-1	11-04-2012	0.3	16.6	17.3	16.9	0.646	0.678	7.0	7.2	7.1	-404	-130
C25609-1	10-05-2012	0.6	20.8	21.6	21.2	0.557	0.566	7.1	7.3	7.3	-531	-129
C25909-1	15-05-2012	0.9	23.3	24.3	23.8	0.438	0.448	7.0	7.5	7.3	-507	-116
2ª Volta												
C25309-2	16-05-2012	0.3	24.1	25.0	24.6	0.484	0.494	7.0	7.1	7.0	-538	-128
C25609-2	28-08-2012	0.6	24.2	24.9	24.6	0.515	0.529	7.3	7.4	7.4	-525	-135
C25909-2	28-08-2012	0.9	24.2	24.9	24.6	0.538	0.557	7.0	7.3	7.2	-565	-129
$Q_2 = 0.18$ L/s												
1ª Volta												
C253018-1	28-08-2012	0.3	24.3	25.2	24.8	0.564	0.586	7.0	7.2	7.0	-554	-147
C256018-1	17-05-2012	0.6	24.2	25.0	24.6	0.476	0.481	6.8	7.2	7.1	-504	-114
C259018-1	31-08-2012	0.9	23.9	24.9	24.5	0.509	0.523	6.8	6.9	6.9	-521	-135
2ª Volta												
C253018-2	30-08-2012	0.3	24.0	24.7	24.3	0.585	0.602	6.9	7.1	7.0	-486	-137
C256018-2	31-08-2012	0.6	23.4	24.5	24.0	0.522	0.538	6.8	6.9	6.8	-494	-136
C259018-2	03-09-2012	0.9	24.2	25.1	24.7	0.544	0.565	6.7	6.7	6.7	-510	-149
		Mín.	16.6	17.3	16.9	0.438	0.448	6.7	6.7	6.7	-565	-149
		Máx.	24.3	25.2	24.8	0.646	0.678	7.3	7.5	7.4	-404	-114

Quadro A4.5 - Valores medidos das concentrações de oxigénio dissolvido e sulfuretos na massa líquida, para $[S_D] = 5.0$ mg/L, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

$[HS^-] = 2.5$ mg/L												
Identificação ensaio	OD (mg/L)			OD _s (mg/L)		HS ⁻ (mg/L)			H ₂ S _{liq.} (mg/L)			
	Inicial	Final	Máx.	OD _{S teo}	OD/OD _{S teo}	Inicial	5 min.	Final	Inicial	5 min.	Final	
$Q_1 = 0.09$ L/s												
1ª Volta												
C25309-1	0.38	7.50	7.52	9.6	79%	2.06	0.85	0.21	2.74	1.00	0.16	
C25609-1	0.20	6.31	6.33	8.7	73%	2.44	0.17	0.17	2.51	0.16	0.09	
C25909-1	0.66	6.61	6.62	8.3	80%	2.31	0.10	0.18	2.23	0.06	0.06	
2ª Volta												
C25309-2	0.28	6.00	6.00	8.2	73%	2.69	0.45	0.27	2.97	0.67	0.21	
C25609-2	0.33	6.00	6.09	8.2	74%	2.35	0.23	0.25	1.16	0.13	0.11	
C25909-2	0.39	6.24	6.24	8.2	76%	2.38	0.35	0.34	2.75	0.26	0.22	
$Q_2 = 0.18$ L/s												
1ª Volta												
C253018-1	0.34	6.20	6.20	8.2	76%	2.61	0.28	0.30	2.86	0.32	0.21	
C256018-1	0.29	6.43	6.49	8.2	79%	2.57	0.12	0.05	4.19	0.12	0.03	
C259018-1	0.25	6.67	6.70	8.2	82%	2.35	0.66	0.59	3.77	0.94	0.68	
2ª Volta												
C253018-2	0.36	6.63	6.63	8.2	81%	2.52	0.37	0.44	3.36	0.61	0.37	
C256018-2	0.38	6.59	6.64	8.3	80%	2.68	0.56	0.58	4.47	1.06	0.84	
C259018-2	0.45	6.22	6.28	8.2	77%	2.32	0.62	0.59	5.22	1.51	1.22	
	Mín.	0.20	6.00	6.00	8.2	73%	2.06	0.10	0.05	1.16	0.06	0.03
	Máx.	0.66	7.50	7.52	9.6	82%	2.69	0.85	5.22	1.51	1.22	

Quadro A4.6 - Valores medidos das concentrações de gás sulfídrico no ar e respectiva massa libertada, para $[S_D] = 5.0$ mg/L, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

[HS⁻] = 2.5 mg/L											
Identificação ensaio	H ₂ S _g (ppm)			H ₂ S _g (g)			H ₂ S _{lib.} (g)			S _D (mg/L)	HS ⁻ /H ₂ S (-)
	1 min.	5 min.	Máx.	1 min.	5 min.	Máx.	1 min.	5 min.	Máx.		
Q₁=0.09 L/s											
1ª Volta											
C25309-1	50	160	180	1.4	4.4	4.9	1.4	4.8	5.3	4.80	0.43/0.57
C25609-1	50	80	110	2.0	3.1	4.3	2.0	3.4	4.5	4.95	0.49/0.51
C25909-1	50	60	90	2.6	3.1	4.6	2.6	3.3	4.8	4.54	0.51/0.49
2ª Volta											
C25309-2	50	190	220	1.4	5.1	6.0	1.4	5.6	6.3	5.65	0.48/0.52
C25609-2	60	90	130	2.4	3.5	5.1	2.4	3.9	5.3	3.51	0.67/0.33
C25909-2	50	50*	80	2.6	2.6	4.1	2.6	2.8	4.3	5.13	0.46/0.54
Q₂=0.18 L/s											
1ª Volta											
C253018-1	120	60*	170	3.2	1.6	4.5	3.2	2.0	4.7	5.47	0.48/0.52
C256018-1	100	210	280	3.9	8.1	10.8	3.9	8.8	11.2	6.76	0.38/0.62
C259018-1	90	50*	150	4.6	2.5	7.6	4.6	2.9	7.8	6.12	0.38/0.62
2ª Volta											
C253018-2	90	60*	130	2.4	1.6	3.5	2.5	2.0	3.7	5.87	0.43/0.57
C256018-2	110	40*	150	4.3	1.6	5.9	4.4	1.9	6.0	7.14	0.37/0.63
C259018-2	90	20*	110	4.6	1.0	5.7	4.7	1.3	5.7	7.54	0.31/0.69
Mín.	50	60	80	1.4	1.0	3.5	1.4	1.3	3.7		
Máx.	120	210	280	4.6	8.1	10.8	4.7	8.8	11.2		

* Resultado não fiável.

Quadro A4.7 - Valores medidos dos parâmetros de qualidade no líquido, para $[S_D] = 10.0$ mg/L, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

Identificação ensaio	Data	h _q (m)	Temp. (°C)			Cond. (mS/cm)		pH			ORP (mV)	
			inicial	final	média	inicial	final	inicial	final	média	inicial	final
Q₁=0.09 L/s												
1ª Volta												
C50309-1	29-08-2012	0.3	23.8	24.4	24.1	0.613	0.633	6.9	7.0	6.9	-553	-146
C50609-1	29-08-2012	0.6	23.6	24.3	23.9	0.511	0.529	6.9	7.0	6.9	-523	-148
C50909-1	29-08-2012	0.9	24.0	24.7	24.4	0.558	0.576	6.9	7.2	7.1	-463	-138
2ª Volta												
C50309-2	29-08-2012	0.3	23.3	24.1	23.7	0.493	0.504	7.0	7.6	7.4	-532	-142
C50609-2	29-08-2012	0.6	23.9	24.7	24.3	0.485	0.500	7.0	7.3	7.1	-534	-142
C50909-2	30-08-2012	0.9	23.5	24.1	23.8	0.589	0.608	6.9	7.2	7.1	-457	-141
Q₂=0.18 L/s												
1ª Volta												
C503018-1	30-08-2012	0.3	24.0	24.7	24.3	0.597	0.612	6.9	6.9	6.8	-547	-142
C506018-1	30-08-2012	0.6	23.8	24.8	24.3	0.578	0.594	6.9	7.1	7.0	-510	-145
C509018-1	31-08-2012	0.9	23.5	24.2	23.8	0.701	0.719	6.8	7.1	7.0	-546	-155
2ª Volta												
C503018-2	30-08-2012	0.3	23.8	24.6	24.2	0.547	0.560	6.9	7.2	7.1	-527	-141
C506018-2	30-08-2012	0.6	23.9	24.8	24.4	0.643	0.657	6.9	7.1	7.1	-532	-148
C509018-2	31-08-2012	0.9	23.7	24.6	24.2	0.678	0.702	6.9	7.2	7.1	-532	-143
		Mín.	23.3	24.1	23.7	0.485	0.500	6.8	6.9	6.8	-553	-155
		Máx.	24.0	24.8	24.4	0.701	0.719	7.0	7.6	7.4	-457	-138

Quadro A4.8 - Valores medidos das concentrações de oxigénio dissolvido e sulfuretos na massa líquida para $[S_D] = 10.0$ mg/L, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

[HS⁻] = 5.0 mg/L											
Identificação ensaio	OD (mg/L)			OD _s (mg/L)		HS ⁻ (mg/L)			H ₂ S _{liq.} (mg/L)		
	Inicial	Final	Máx.	OD _{s teo}	OD/OD _{s teo}	Inicial	5 min.	Final	Inicial	5 min.	Final
Q₁ = 0.09 L/s											
1ª Volta											
C50309-1	0.42	5.91	5.93	8.3	72%	5.30	0.93	0.58	7.11	1.39	0.67
C50609-1	0.34	6.56	6.56	8.3	79%	4.93	0.99	0.55	6.66	1.33	0.55
C50909-1	0.59	6.58	6.63	8.2	81%	5.37	0.83	0.78	6.68	0.85	0.50
2ª Volta											
C50309-2	0.45	6.25	6.27	8.3	75%	5.55	1.34	0.55	5.87	0.59	0.13
C50609-2	0.31	6.43	6.50	8.2	79%	5.55	0.98	0.75	5.89	0.84	0.43
C50909-2	0.58	6.98	6.98	8.3	84%	4.73	0.73	0.78	6.40	0.80	0.46
Q₂ = 0.18 L/s											
1ª Volta											
C503018-1	0.35	6.68	6.72	8.2	82%	5.03	0.67	0.70	6.86	1.15	6.86
C506018-1	0.28	6.68	6.76	8.2	82%	5.30	1.38	0.95	6.94	1.42	6.94
C509018-1	0.30	6.68	6.70	8.3	81%	4.87	1.70	1.07	7.42	1.82	7.42
2ª Volta											
C503018-2	0.26	6.51	6.51	8.2	79%	5.27	1.01	0.73	6.45	1.07	0.47
C506018-2	0.18	6.46	6.50	8.2	79%	5.64	2.15	1.07	6.71	1.81	0.88
C509018-2	0.21	6.62	6.64	8.2	81%	5.37	1.90	1.07	7.93	2.02	0.69
Mín.	0.18	5.91	5.93	8.2	72%	4.73	0.67	0.55	5.87	0.59	0.13
Máx.	0.59	6.98	6.98	8.3	84%	5.64	2.15	1.07	7.93	2.02	7.42

Quadro A4.9 - Valores medidos das concentrações de gás sulfídrico no ar e respectiva massa libertada, para $[S_D] = 10.0$ mg/L, dois caudais de recirculação ($Q_1 = 0.09$ L/s, $Q_2 = 0.18$ L/s) e todas as alturas de queda ($h_q = 0.3, 0.6, 0.9$ e 1.2 m).

[HS⁻] = 5.0 mg/L											
Identificação ensaio	H ₂ S _g (ppm)			H ₂ S _g (g)			H ₂ S _{lib.} (g)			S _D (mg/L)	HS ⁻ /H ₂ S (-)
	1 min.	5 min.	Máx.	1 min.	5 min.	Máx.	1 min.	5 min.	Máx.		
Q₁ = 0.09 L/s											
1ª Volta											
C50309-1	150	220	270	4.0	5.9	7.2	4.1	6.6	7.7	12.41	0.43/0.57
C50609-1	80	240	260	3.1	9.3	10.1	3.1	10.0	10.7	11.59	0.43/0.57
C50909-1	120	180	230	6.1	9.2	11.7	6.2	9.8	12.1	12.04	0.45/0.55
2ª Volta											
C50309-2	100	140	190	2.7	3.8	5.1	2.7	4.3	5.5	11.42	0.49/0.51
C50609-2	90	210	240	3.5	8.3	9.5	3.6	8.9	9.8	11.45	0.49/0.51
C50909-2	80	100	130	4.1	5.2	6.7	4.2	5.5	6.9	11.12	0.42/0.58
Q₂ = 0.18 L/s											
1ª Volta											
C503018-1	190	110*	290	5.1	2.9	7.7	5.1	3.6	8.1	11.89	0.42/0.58
C506018-1	250	280	400	9.7	10.8	15.5	9.8	11.9	16.0	12.24	0.43/0.57
C509018-1	250	270	380	12.7	13.8	19.4	12.8	14.8	19.8	12.29	0.4/0.6
2ª Volta											
C503018-2	150	90*	190	4.0	2.4	5.1	4.1	2.9	5.4	11.73	0.45/0.55
C506018-2	250	310	410	9.8	12.2	16.1	9.9	13.3	16.7	12.34	0.46/0.54
C509018-2	280	390	500	14.4	20.1	25.8	14.5	21.5	26.5	13.30	0.4/0.6
Mín.	80	100	130	2.7	2.4	5.1	2.7	2.9	5.4		
Máx.	280	390	500	14.4	20.1	25.8	14.5	21.5	26.5		

* Resultado não fiável.