

LUÍS MIGUEL SIMÃO MADEIRA

**REUTILIZAÇÃO DE ÁGUAS RESULTANTES DA
PRODUÇÃO DE EXPLOSIVOS:
CASO DE ESTUDO EMPRESA “X”**



**UNIVERSIDADE DO ALGARVE
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

2016

LUÍS MIGUEL SIMÃO MADEIRA

**REUTILIZAÇÃO DE ÁGUAS RESULTANTES DA
PRODUÇÃO DE EXPLOSIVOS:
CASO DE ESTUDO EMPRESA “X”**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

Trabalho efetuado sob a orientação de:

Professora Doutora Maria de Fátima Nunes de Carvalho (orient. externa)

Professora Doutora Maria Margarida Ribau Teixeira (co-orient. interna)



**UNIVERSIDADE DO ALGARVE
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

2016

Declaração de autoria de trabalho

Declaro ser o autor deste trabalho, que é original e inédito. Autores e trabalhos consultados estão devidamente citados no texto e constam da listagem de referências incluída.

“Copyright” – Luís Miguel Simão Madeira, Ualg, FCT

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

Agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o apoio de algumas pessoas, às quais quero expressar os meus sinceros agradecimentos:

Aos meus pais, Élia e Ildemeno, e aos meus irmãos Cláudia e Miguel, pelo apoio, compreensão e incentivo durante a elaboração do trabalho.

À Prof.^a Doutora Adelaide Almeida e à Prof.^a Doutora Fátima Carvalho, pela sua simpatia, amizade, confiança, disponibilidade, dedicação, paciência, incentivo, ensino, exigência, partilha de conhecimentos, durante todo o trabalho.

À Prof.^a Doutora Margarida Ribau Teixeira e à Doutora Ana Rita Prazeres, pela ajuda nas comunicações e pela força e incentivo que me transmitiram para terminar a dissertação.

À empresa “X” e seus colaboradores, pelas informações prestadas sobre o efluente e pela disponibilização do efluente para realização do presente estudo.

À D. Ivone, Eng.^a Maria José Imaginário, Eng.^a Isabel e D. Mariana, pela amizade e apoio na execução das análises do efluente no laboratório.

Aos meus colegas de laboratório, Filipe Cardoso e Izabel Ferreira, pela transmissão dos seus conhecimentos técnicos em Laboratório.

À Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja, pela disponibilização do laboratório e de equipamentos necessários para a concretização do presente trabalho.

A todos os professores da Universidade do Algarve que me deram formação para poder atingir esta meta final.

A todos os que contribuíram direta ou indiretamente, na execução deste trabalho.

A todos... muito OBRIGADO

Resumo

As águas residuais resultantes da produção dos explosivos da empresa “X” caracterizam-se físico-quimicamente por conterem uma elevada carga orgânica ($5922 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) com muito reduzida biodegradabilidade ($\text{CBO}_5/\text{CQO} = 0,009$), concentrações de azoto muito elevadas ($1553,9 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ e $7233 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$) e um teor de óleos e gorduras de $285,3 \text{ mg L}^{-1}$.

Com objetivo de tratar este efluente, desenvolveu-se um sistema de tratamento, que consistiu na precipitação química em meio básico com Ca(OH)_2 , carbonatação natural e afinação em zona húmida artificial plantada com *Vetivera zizanioides*.

No processo de precipitação química estudou-se o efeito da dose de cal sobre vários parâmetros físico-químicos, tendo sido escolhida a dose de Ca(OH)_2 de $7,76 \text{ g L}^{-1}$ que eleva o pH da água a 10, resulta num efluente límpido e permite atingir remoções de CQO de 92%, óleos e gorduras de 98% e elimina totalmente a matéria orgânica azotada. O sobrenadante obtido apresenta um pH de cerca de 10 e foi neutralizado numa etapa de carbonatação com CO_2 atmosférico. Ao fim de 11 dias conseguiu-se a remoção simultânea de 61 % de NH_4^+ , que lhe confere potencialidades para ser utilizado como fertilizante em fertirrega. A etapa de precipitação produziu um precipitado abundante que sedimenta em manto para tempos de retenção hidráulica de 46 minutos com uma percentagem de lamas reduzida, 4,5 %.

Adicionalmente foi avaliada a possibilidade de tratamento por zonas húmidas artificiais com *Vetivera zizanioides* sob fluxo sub-superficial vertical, o que permitiu conhecer os processos biológicos envolvidos por análise de vários parâmetros, conhecer as melhores condições operatórias aplicadas para remover maiores cargas mássicas de azoto amoniacal e de nitratos.

Apesar de o tratamento proposto ser viável, os resultados evidenciaram que ainda há necessidade de fazer melhorias no tratamento proposto na remoção de azoto amoniacal, matéria orgânica e nitratos.

Palavras-chave: Explosivos, Precipitação química básica, carbonatação natural, Zonas húmidas artificiais, *Vetivera zizanioides*.

Abstract

Wastewater from the production of explosives company "X" characterize be physico-chemically to contain a high organic load ($5922 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) with very limited biodegradability ($\text{BOD}_5 / \text{COD} = 0,009$), very high nitrogen concentrations ($1553.9 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$ and $7233 \text{ mg NO}_3 \text{ L}^{-1}$) and a content of oils and fats 285.3 mg L^{-1} .

In order to treat this effluent has developed a system of treatment, which consisted of basic chemical precipitation with Ca(OH)_2 , natural carbonation and artificial wetland planted with *Vetivera zizanioides*.

In the chemical precipitation process, we studied the effect of the lime dose on various physical-chemical parameters being chosen dose of Ca(OH)_2 7.76 g L^{-1} that increases the water pH to 10, results in a clear effluent and allows to achieve removals of COD of 92%, oils and fats of 98% and totally eliminates the nitrogenous organic matter. The supernatant obtained has a pH of about 10 and neutralized by a carbonation step with atmospheric CO_2 . At the end of 11 days the simultaneous removal of 61% of NH_4^+ was achieved, which gives it potential to be used as fertilizer in fertigation. The precipitation step produced an abundant precipitate that settles in mantle for hydraulic retention times of 46 minutes with a small percentage of sludge, 4.5%.

Additionally, it was evaluated the possibility of treatment by artificial wetlands with *Vetivera zizanioides* under vertical subsurface flow, which allowed us to know the biological processes involved in analyzing various parameters, know the best operating conditions applied to remove larger mass loads of ammonia nitrogen and nitrates.

Although the proposed treatment be feasible, the results showed that there is a need to make improvements in the treatment proposed in the removal of ammonia nitrogen, organic matter and nitrates.

Keywords: Explosives, basic chemical precipitation, natural carbonation, artificial wetlands, *Vetiveria zizanioides*,

Índice

1. Introdução	1
1.1 Enquadramento e justificação do tema	1
1.2 Objetivo do trabalho	2
1.2.1 Objetivo geral.....	2
1.2.2 Objetivos específicos	2
1.3 Estrutura da dissertação	3
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1 Indústria de Explosivos, os seus Efluentes e Tratamentos	4
2.1.1 Importância da indústria de explosivos na sociedade	4
2.1.2 Tipos de explosivos e a sua classificação.....	5
2.1.3 Composição e fabricação de explosivos ANFO e emulsão.....	6
2.1.4 Geração e caracterização de ARIEXP de ANFO e emulsão	7
2.1.5 Tratamento e reutilização de ARIEXP de ANFO e emulsão	8
2.1.6 Efeitos da ARIEXP no ambiente e na saúde pública	13
2.2 Operações e processos unitários utilizados neste estudo	14
2.2.1 Precipitação química básica com Ca(OH)_2	14
2.2.1.1 Formação de precipitados de carbonato e de hidróxido pela aplicação de Ca(OH)_2	16
2.2.1.2 Remoção de azoto amoniacal com Ca(OH)_2	17
2.2.2 Sedimentação de lamas geradas por aplicação do Ca(OH)_2	19
2.2.3 Processo de carbonatação.....	21
2.2.4 Afinação do efluente em zonas húmidas artificiais.....	24
2.2.4.1 Princípios teóricos, as suas vantagens, limitações e aplicações	24
2.2.4.2 Principais componentes das ZHA e sua classificação	25
2.2.4.2.1 Regime hidráulico	25
2.2.4.2.2 Plantas	31
2.2.4.2.2.1 <i>Vetiveria zizanioides</i>	32
2.2.4.2.3 Material de enchimento	33
2.2.4.2.4 Comunidades de microrganismos.....	34
2.2.4.3 Mecanismos de remoção/transformação de poluentes em ZHA	35
2.2.4.4 Mecanismos de remoção/transformação de azoto em ZHA	36
3. Materiais e Métodos	43
3.1 Caracterização físico-química da ARIEXP	43
3.2 Unidade experimental desenvolvida.....	44
3.3 Ensaio de precipitação química básica e de sedimentação	45

3.3.1 Estudo das condições experimentais de precipitação química e de sedimentação.....	45
3.3.2 Caracterização da água residual pré-tratada por precipitação química básica	46
3.4 Ensaio de carbonatação com CO ₂ atmosférico	46
3.4.1 Estudo das condições experimentais de carbonatação natural	46
3.4.2 Caracterização da água residual pré-tratada por precipitação química básica e seguida por carbonatação natural	47
3.5 Ensaio de afinação da ARIEXP tratada por precipitação química básica com Ca(OH) ₂ e carbonatação natural em ZHA	47
3.5.1 Descrição da instalação de ZHA	47
3.5.2 Metodologia aplicada para preparar o efluente a tratar por afinação em ZHA	48
3.5.3 Manutenção do sistema e monitorização dos parâmetros físico-químicos	51
3.6 Metodologia Analítica	51
4. Resultados e Discussão	53
4.1 Caracterização físico-química da ARIEXP	53
4.2 Estudo do tratamento da ARIEXP pelo processo de precipitação química básica com Ca(OH) ₂	58
4.2.1 Efeito da dose de Ca(OH) ₂ aplicada sobre o pH e a condutividade elétrica.....	58
4.2.2 Efeito da dose de Ca(OH) ₂ aplicada sobre a [Mg ²⁺], [Ca ²⁺], [OH ⁻], [CO ₃ ²⁻] e [HCO ₃ ⁻] na solução	60
4.2.3 Efeito da dose de Ca(OH) ₂ aplicada na remoção da matéria orgânica, azoto amoniacal e hidrocarbonetos totais, e na produção de lamas	65
4.2.4 Efeito da dose de Ca(OH) ₂ aplicada na sedimentabilidade das lamas.....	68
4.2.5 Efeito da dose de Ca(OH) ₂ aplicada sobre a evolução do pH e índice Langelier ao longo do tempo.....	71
4.2.6 Seleção da dose de Ca(OH) ₂ aplicar e caracterização físico-química da ARIEXP tratada por precipitação química com dose Ca(OH) ₂ selecionada.....	73
4.3 Estudo das reações de carbonatação com o CO ₂ atmosférico.....	74
4.3.1 Estudos do abaixamento de pH e sequestro de CO ₂ atmosférico.....	75
4.3.2 Evolução da [Mg ²⁺], [Ca ²⁺], [OH ⁻], [CO ₃ ²⁻] e [HCO ₃ ⁻] durante a carbonatação.....	76
4.3.3 Estudos de remoção de amónia durante as reações de carbonatação com o CO ₂ atmosférico.	80
4.3.4 Caracterização físico-química da água residual tratada após as reações de carbonatação com o CO ₂ atmosférico	82
4.4. Afinação do efluente em ZHA.....	83
4.4.2 Estudo da remoção da CQO e da transformação dos compostos de azoto no leito com <i>Vetiveria zizanioides</i>	84
4.4.2.1 Sem aplicação da taxa de inundação e da adição de sacarose	85
4.4.2.2 Com aplicação da taxa de inundação e da adição de sacarose	95
5. Considerações finais e perspetivas de investigação futura	105
6. Referências bibliográficas	109

Anexos	120
Anexo I – Descrição do fluxograma do processo produtivo de nitrato de amónio, ANFO e Emulsão.	121
Anexo II – Descrição dos métodos analíticos	126
Anexo III – Expressões utilizadas nos modelos de cálculo de alcalinidade de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos	138
Anexo IV – Resultados obtidos experimentalmente na caracterização físico-química da ARIEXP... 145	
Anexo V – Resultados obtidos experimentalmente no processo de Precipitação	147
Anexo VI – Resultados obtidos experimentalmente na operação de Sedimentação	155
Anexo VII – Resultados obtidos experimentalmente no processo de Carbonatação com CO ₂ atmosférico	159
Anexo VIII – Resultados obtidos experimentalmente no processo de afinação do efluente em ZHA 169	
Anexo IX – Publicações	173

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Distribuição espacial das instalações de fabrico e armazenagem de produtos explosivos em Portugal Continental.	5
Figura 2.2 – Classificação dos explosivos quanto ao seu poder detonante	6
Figura 2.3 – Sistema de gestão da água numa indústria de produção de explosivos de emulsão de nitrato de amónio.	11
Figura 2.4 – Predominância da espécie amoniacal na solução a diferentes valores de pH a 25°C.	18
Figura 2.5 – Representação esquemática e gráfica da evolução da altura da interface sólido-líquido ao longo do tempo, numa coluna de sedimentação.	20
Figura 2.6 – Esquema de um processo de carbonatação num sistema de amaciamento por: A) adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, B) adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em excesso.	22
Figura 2.7 – ZHA com sistema: A) de fluxo superficial; B) de fluxo sub-superficial; C) de fluxo sub-superficial vertical; D) de fluxo sub-superficial horizontal.	26
Figura 2.8 – ZHA com sistema híbrido (FSSH + FSSV) com recirculação (se necessário).	30
Figura 2.9 – Fotografia da planta <i>Vetiveria zizanioides</i> .	32
Figura 2.10 - Fotografia da Leca (<i>Light-expanded clay aggregates</i>).	34
Figura 2.11 – Ciclo do azoto na ZHA.	37
Figura 3.1 – Sequência de ensaios realizados, A , B e C .	44
Figura 3.2 – Ilustração do ensaio de precipitação química básica realizado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para as diferentes doses de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aplicadas, correspondentes a pH igual a 9, 9,5, 10, 10,5, 11, 11,5, 12 e 12,5, após a operação de sedimentação.	45
Figura 3.3 – Ilustração do ensaio de carbonatação natural (com três tratamentos), para a dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ selecionada correspondente ao valor de pH igual a 10.	47
Figura 3.4 – Instalação de ZHA à escala piloto com sistema de fluxo sub-superficial vertical utilizada para afinar o efluente tratado por precipitação química básica e por carbonatação natural.	48
Figura 4.1 - ARIEXP contida num garrafão.	53
Figura 4.2 – Evolução do pH e da condutividade elétrica em função da dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aplicada por cada litro de efluente a tratar ($N = 3$).	59
Figura 4.3 – Evolução ($N=1$): A) da concentração de magnésio e cálcio; B) da concentração de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos; C) da alcalinidade total e alcalinidade à fenolftaleína; D) da tendência de algumas substâncias de precipitar tendo em conta os valores teóricos do produto de solubilidade, em função da dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.	64
Figura 4.4 – Efeito da dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre: A) a relação C/C_0 para CQO, azoto amoniacal e sobre a fração de lamas formada relativamente ao volume de água tratada (V/V_0) após 46 minutos de sedimentação ($N= 3$ e no instante inicial); B) a relação C/C_0 para Hidrocarbonetos Totais.	66
Figura 4.5 - Características de sedimentação ao longo do tempo e determinação dos parâmetros, t_c , Z_i , Z_L , para cálculo da velocidade de sedimentação no tempo crítico (V_c) segundo o Método de Talmadge & Fitch ($N=3$), para diferentes quantidades de precipitante aplicadas, iguais a: A) 2,86 g L ⁻¹ ; B) 5,75 g L ⁻¹ ; C) 7,76 g L ⁻¹ ; D) 9,26 g L ⁻¹ ; E) 10,13 g L ⁻¹ ; F) 10,51 g L ⁻¹ ; G) 11,89 g L ⁻¹ e H) 18,98 g L ⁻¹	69
Figura 4.6 – Evolução dos parâmetros determinados pelo Método de Talmadge & Fitch: t_c , $V_{\text{clarif.}}$, $V_{\text{esp.}}$ e V_c em função da quantidade de precipitante.	70
Figura 4.7 – Evolução do: A) pH; B) índice de Langelier, ao longo do tempo para as diferentes doses de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aplicadas, sendo $0 < t$ (dias) < 14 na presença de lamas, e $14 < t$ (dias) < 16 na ausência de lamas ($N=1$).	72
Figura 4.8 – Evolução média ($N=3$) do pH, condutividade elétrica e potencial redox ao longo de 11 dias de carbonatação.	76
Figura 4.9 – Evolução média ($N=3$): A) da concentração de magnésio e cálcio; B) da concentração de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos; C) da alcalinidade total e alcalinidade à fenolftaleína; D) da	

tendência de algumas substâncias de precipitar tendo em conta os valores teóricos do produto de solubilidade, ao longo do tempo.	80
Figura 4.10 - Evolução média da relação C/C_0 de azoto amoniacal ao longo do tempo, para pH selecionado igual a 10 (C representa a concentração final de azoto amoniacal e C_0 representa a concentração inicial de azoto amoniacal).	81
Figura 4.11 – Variação da: (A) carga mássica de CQO; (B) relação C/N , à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.	86
Figura 4.12 – Variação da: (A) carga mássica de azoto amoniacal; (B) carga mássica de nitritos; (C) carga mássica de nitratos, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.	88
Figura 4.13 – Variação do pH, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.	90
Figura 4.14 – Variação do oxigénio dissolvido, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.	91
Figura 4.15 – Variação do potencial, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.	92
Figura 4.16 – Relação entre a carga mássica à saída do leito, C , e a carga mássica à entrada do leito, C_0 , para: (a) NH_4^+ , NO_3^- e CQO, (b) NO_2^- , ao longo dos ensaios.	93
Figura 4.17 – Variação da condutividade elétrica, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.	94
Figura 4.18 – Variação da: (A) carga de CQO; (B) relação C/N , à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.	96
Figura 4.19 – Variação da: (A) carga mássica de azoto amoniacal; (B) carga mássica de nitritos; (C) carga mássica de nitratos, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.	98
Figura 4.20 – Variação do potencial redox, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.	99
Figura 4.21 - Variação do oxigénio dissolvido, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.	100
Figura 4.22 – Variação do pH, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.	101
Figura 4.23 – Variação da condutividade elétrica, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.	103
Figura I.1 - Fluxograma do processo produtivo de nitrato de amónio, ANFO e Emulsão.	123
Figura II.1 - Procedimento gráfico para determinação de Z_i , Z_c e t_c , segundo o método de Talmadge & Fitch.	136

Índice de Quadros

Quadro 2.1 - Tipologia das águas residuais geradas pelos estabelecimentos inspecionados em Portugal	8
Quadro 2.2 - Descrição dos principais tipos de efluentes, tratamentos, e destinos do efluente, da indústria de explosivos do tipo ANFO e de emulsão.	9
Quadro 2.3 – Vantagens e desvantagens no processo de precipitação química.....	15
Quadro 2.4 - Principais características dos sistemas de FS, FSSH e FSSV.....	28
Quadro 2.5 – Mecanismos de remoção de poluentes nas ZHA.	36
Quadro 3.1 – Condições experimentais aplicadas à entrada do leito (N=1).	50
Quadro 3.2 – Métodos utilizados para os diferentes parâmetros físico-químicos.....	52
Quadro 4.1 - Caracterização físico-química da ARIEXP.	53
Quadro 4.2 - Variabilidade temporal da composição da ARIEXP e comparação dos resultados analíticos da amostra da ARIEXP com os valores limite de emissão na descarga em meio hídrico. ...	57
Quadro 4.3 - Resultados dos cálculos das alcalinidades obtidas dos modelos (M1, M2, M3, M4 e M5) para o ensaio de precipitação química.....	62
Quadro 4.4 - Comparação entre as frações molares de carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono (\approx ácido carbónico) obtidas do sistema $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_2$ e aquelas determinadas a partir dos resultados do modelo M4 e modelo M5, para as amostras do ensaio de precipitação química.....	62
Quadro 4.5 - Caracterização físico-química da ARIEXP tratada com dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de $7,76 \text{ g L}^{-1}$ (pH igual a 10).....	74
Quadro 4.6 - Resultados dos cálculos das alcalinidades obtidas dos modelos (M1, M2, M3, M4 e M5) para o ensaio de carbonatação natural.	78
Quadro 4.7 - Comparação entre as frações molares de carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono (\approx ácido carbónico) obtidas do sistema $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_2$ e aquelas determinadas a partir dos resultados do modelo M4 e modelo M5, para as amostras do ensaio de carbonatação natural.....	78
Quadro 4.8 - Caracterização físico-química da ARIEXP tratada por precipitação química básica e 11 dias de carbonatação natural.....	82
Quadro III.1 – Expressões utilizadas para determinação da alcalinidade de bicarbonato, carbonato e hidróxidos por aplicação do modelo M1.	138
Quadro III.2 – Expressões utilizadas para determinação da alcalinidade de bicarbonato, carbonato e hidróxidos por aplicação do modelo M2.	139
Quadro III.3 – Expressões utilizadas para determinação da alcalinidade de bicarbonato, carbonato e hidróxidos por aplicação do modelo M3.	139
Quadro III.4 – Expressões utilizadas para determinação da alcalinidade de bicarbonato, carbonato e hidróxidos por aplicação do modelo M4.	140
Quadro III.5 – Expressões utilizadas para determinação da alcalinidade de bicarbonato, carbonato e hidróxidos por aplicação do modelo M5.	142
Quadro IV.1 - Resultados obtidos na caracterização físico-química da ARIEXP.	145
Quadro V.1 - Resultados obtidos da ARIEXP tratada por Precipitação química básica a diferentes pH aplicados.....	148
Quadro V.2 - Tendência de algumas substâncias de precipitar tendo em conta os valores teóricos do produto de solubilidade, em função da dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	149
Quadro V.3 – Resultados obtidos de alcalinidades em $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$ dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M1, nos ensaios de precipitação.	150
Quadro V.4 – Resultados obtidos de alcalinidades em $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$ dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M2, nos ensaios de precipitação.	150
Quadro V.5 – Resultados obtidos de alcalinidades em $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$ dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M3, nos ensaios de precipitação.	151

Quadro V.6 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO ₃ /l dos íões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M4, nos ensaios de precipitação.	151
Quadro V.7 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO ₃ /l dos íões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M5, nos ensaios de precipitação.	152
Quadro V.8 - Resultados obtidos do índice de Langelier e do pH ao longo do tempo, para os diversos pH tratados de 9 a 12,5 (N=1).	153
Quadro V.9 - Resultados obtidos da ARIEXP tratada por precipitação química básica a pH 10.	154
Quadro VI.1 - Resultados obtidos na sedimentação de lamas, relativos ao volume de lamas em função do tempo de sedimentação, para os diferentes pH aplicados à ARIEXP.	156
.....	156
Quadro VI.2 - Parâmetros determinados pelo método de Talmadge & Fitch: t_c , $v_{clarificação}$, $v_{espessamento}$ e v_c em função da dose de Ca(OH) ₂ , ao fim de 46 minutos de sedimentação.	158
Quadro VII.1 - Resultados obtidos da ARIEXP pré-tratada por precipitação química básica a pH 10 durante o processo de carbonatação.	160
Quadro VII.2 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO ₃ /l dos íões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M1, nos ensaios de carbonatação.	161
Quadro VII.3 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO ₃ /l dos íões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M2, nos ensaios de carbonatação.	162
Quadro VII.4 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO ₃ /l dos íões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M3, nos ensaios de carbonatação.	163
Quadro VII.5 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO ₃ /l dos íões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M4, nos ensaios de carbonatação.	164
Quadro VII.6 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO ₃ /l dos íões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M5, nos ensaios de carbonatação.	165
Quadro VII.7 - Resultados obtidos da ARIEXP pré-tratada por precipitação química básica a pH 10 após 11 dias de carbonatação.	167
Quadro VII.8 - Tendência de algumas substâncias de precipitar tendo em conta os valores teóricos do produto de solubilidade, ao longo do tempo de carbonatação.	168
Quadro VIII.1 - Resultados obtidos do efluente à entrada do leito.	170
Quadro VIII.2 - Resultados obtidos do efluente à saída do leito.	171
Quadro VIII.3 - Resultados obtidos da remoção das espécies químicas presentes no efluente após a saída do leito.	172

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANFO	<i>Ammonium nitrate - fuel oil</i>
Anammox	<i>Anaerobic ammonia oxidation</i>
ARIEXP	Água residual da indústria de explosivos
BHL	Balanço hidrofílico-lipofílico
CBO₅	Carência bioquímica de oxigénio ao 5º dia
CQO	Carência química de oxigénio
DNG	Dyno Nobel Group
DNPL	Dampier Nitrogen Pty Ltd
EEAA	Egyptian Environmental Affairs Agency
ESAB	Escola Superior Agrária de Beja
ETARs	Estações de tratamento de águas residuais
FS	Sistema de fluxo superficial
FSS	Sistema de fluxo sub-superficial
FSSV	Sistema de fluxo sub-superficial vertical
FSSH	Sistema de fluxo sub-superficial horizontal
GHD	GHD Pty Ltd
IEE	International Explosives Equipment
IGAOT	Inspeção-Geral do Ambiente e do Ordenamento do Território
IWA	International Water Association
LECA	<i>Light-expanded clay aggregates</i>
M1	Modelo 1
M2	Modelo 2
M3	Modelo 3
M4	Modelo 4
M5	Modelo 5
MUBRL	<i>Multi user brine return line</i>
nd	não determinado
NRC	National Research Council
OD	Oxigénio dissolvido
PVC	Policloreto de polivinila
TRH	Tempo de retenção hidráulico
VLE	Valor limite de emissão
WEF	Water Environment Federation
ZHA	Zona(s) húmida(s) artificial(ais)
ZH	Zona(s) húmida(s)

Lista de Símbolos

A	Área superficial do leito
A_{CO₃²⁻}	Alcalinidade de carbonatos
A_{HCO₃⁻}	Alcalinidade de bicarbonatos
A_{OH⁻}	Alcalinidade de hidróxido
A_P	Alcalinidade à fenolftaleína
A_T	Alcalinidade total
atm	Atmosfera
C ou C_f	Concentração final
CE	Condutividade elétrica
C_h	Carga hidráulica
C₀ ou C_i	Concentração inicial
C_m	Carga mássica
C/N	Rácio de carbono/azoto
DNT	2,4-dinitrotolueno
EDTA	Solução de complexona III
E_h	Potencial de oxidação-redução
HMX	Ciclotetrametilenotetranitramina
I_L	Índice de Langelier
K_a	Constante de dissociação ácida
K_s	Produto de solubilidade
K_w	Constante de ionização da água
NED	N-(1-Naftil)-etilenodiamina dihidrocloretada
pH_s	pH de saturação
Q	Caudal
RDX	Ciclotrimetilenotrinitramina
T	Temperatura
TATB	Triaminotrinitrobenzeno
t_c	Tempo necessário para atingir o ponto crítico (min)
TI	Taxa de inundação
TNT	Trinitrotolueno
t_u	Tempo necessário para atingir a concentração de sólidos no <i>underflow</i>
V	Volume
V₀	Volume inicial
V_c	Velocidade de sedimentação no tempo crítico
V_{clarif.}	Velocidade de clarificação
V_{esp.}	Velocidade de espessamento
Z_c	Altura da interface no ponto crítico (cm)
Z_i	Altura determinada pela tangente ao ponto crítico
α	Fração molar

1. Introdução

1.1 Enquadramento e justificação do tema

Atualmente existem inúmeras soluções de tratamento de águas residuais industriais para os mais diversos tipos de contaminantes, que vão desde do uso de operações físicas, processos químicos e biológicos. No entanto, procurar uma solução de tratamento que consiga conciliar simultaneamente baixo custo, amiga do ambiente e de elevada eficiência, para a generalidade dos efluentes das indústrias (inclusive para o caso de estudo), é ainda um longo caminho a percorrer e um desafio para os investigadores.

No caso das indústrias dos explosivos de ANFO (*ammonium nitrate - fuel oil*) e de emulsão, é notória a escassez de informação quer relativamente à caracterização físico-química dos seus efluentes (que se caracterizam por ter elevadas concentrações de nitratos, de azoto amoniacal, de matéria orgânica e de óleos e gorduras) quer em matéria de tratamentos, sendo poucas as contribuições dadas nesta matéria. As alternativas descritas na bibliografia consultada mostram-se ser limitadas e baseiam-se na eliminação dos efluentes a partir de lagoas de evaporação, por descarga no oceano/rio por meio de difusores ou por transferência do efluente para um operador de resíduos (como é o caso do presente caso de estudo). Existe assim a necessidade em realizar estudos que permitam encontrar soluções de tratamento que sejam simplesmente económicas, amigas do ambiente e de elevadas eficiências.

A precipitação química, a carbonatação e as zonas húmidas artificiais constituem processos de tratamento utilizados no tratamento de águas residuais que podem fornecer efluentes de alta qualidade a um custo relativamente baixo de construção e de exploração, de baixa manutenção e ecológica (*i.e.*, de menor impacte ambiental), comparativamente aos sistemas de tratamento convencionais. A neutralização por carbonatação com dióxido de carbono (CO₂) atmosférico permite a diminuição do pH sem introdução de produtos químicos, e insere-se numa temática da mitigação de gases com efeito de estufa (CO₂ atmosférico). A precipitação química básica origina 2 subprodutos: sobrenadante + lama que podem ser reutilizados, aliás, a lama produzida pode ser tratada, e funcionar novamente como cal, e o CO₂ produzido neste processo pode ser utilizado no processo de carbonatação. As zonas húmidas artificiais constituem uma solução de tratamento de águas residuais de aglomerados rurais e de locais remotos, bem como de afinação de águas residuais industriais, imitando processos de remoção que são semelhantes aos que ocorrem no meio natural e podem se integrar em projetos de paisagismo.

1.2 Objetivo do trabalho

1.2.1 Objetivo geral

Tendo em conta o contexto apresentado, o presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver uma proposta de tratamento de Águas Residuais da Indústria de Explosivos (ARIEXP) do tipo ANFO e de emulsão, aplicada a um caso de estudo empresa de explosivos “X”¹ localizada em Portugal Continental, através de processos de precipitação química básica com solução de cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), neutralização através de reações de carbonatação com o CO_2 atmosférico e afinação em zona húmida artificial (ZHA) plantada com *Vetiveria zizanioides* em agregados leves de argila expandida, como alternativa ao atual descarte do efluente para um operador licenciado.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos serão:

- Caracterizar físico-quimicamente a água residual da empresa de explosivos “X”, em termos de concentração de carência química de oxigénio (CQO), azoto amoniacal, nitratos, nitritos, de óleos e gorduras, sólidos suspensos totais, hidrocarbonetos e metais pesados, condutividade, temperatura e pH.

- Desenvolver a etapa de pré-tratamento por precipitação química básica com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e sedimentação. Encontrar a melhor quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a aplicar, através da avaliação do efeito da quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aplicada à ARIEXP sobre:
 - a alteração do pH e da condutividade;
 - a concentração de cálcio, magnésio e alcalinidade;
 - o tipo de sedimentação;
 - o volume de lamas obtidas;
 - o valor do índice de Langelier ao longo do tempo;
 - a remoção de CQO, do azoto amoniacal, de óleos e gorduras, hidrocarbonetos e metais pesados.

- Avaliar o desempenho do processo de neutralização por reações de carbonatação com CO_2 atmosférico através do estudo das concentrações de azoto amoniacal, cálcio e magnésio, carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos ao longo do tempo, bem como do valor do pH e da condutividade.

¹ A fim de manter em anonimato o nome da empresa de explosivos em estudo designou-se ao longo do trabalho por empresa “X”.

▪ Avaliar o desempenho da zona húmida artificial de fluxo vertical com plantação de *Vetiveria zizanioides*, através da identificação das melhores condições operatórias de tratamento (carga hidráulica, taxa de inundação, relação C/N) que permitem obter as melhores eficiências de remoção de compostos de azoto e de matéria orgânica.

1.3 Estrutura da dissertação

Para a concretização destes objetivos elaborou-se a presente dissertação que é constituída por 6 capítulos e Anexos.

No primeiro capítulo, que é o presente, faz-se uma introdução ao tema em estudo e definem-se os objetivos (geral e específicos) a alcançar.

No segundo capítulo será apresentado uma breve descrição da importância da indústria de explosivos na sociedade, dos diferentes tipos de explosivos que existem, e mais concretamente sobre a composição e fabricação de explosivos ANFO e emulsão. Além disso, serão descritas a origem, as características, os tratamentos e reutilização da ARIEXP, e bem como o efeito destes contaminantes no ambiente. Será dada maior ênfase sobre os processos utilizados no tratamento do efluente nesta dissertação, nomeadamente sobre a precipitação química básica com solução de Ca(OH)_2 , sedimentação, e neutralização por reações de carbonatação com CO_2 atmosférico, bem como sobre o tratamento através de zonas húmidas artificiais com *Vetiveria zizanioides*, indicando os princípios de funcionamento, as vantagens e limitações e os mecanismos de remoção dos vários contaminantes da água residual.

O terceiro capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para a caracterização físico-química da ARIEXP, para a realização dos ensaios de precipitação química básica com Ca(OH)_2 e de neutralização por reações de carbonatação com CO_2 atmosférico, e para os ensaios de afinação do efluente em ZHA com *Vetiveria zizanioides*.

No quarto capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de precipitação química básica, de carbonatação natural e de afinação em ZHA, bem como a discussão dos mesmos.

O quinto capítulo pretende apresentar as conclusões e limitações do presente estudo e indicar algumas recomendações para futuros estudos a realizar nesta área.

Finalmente, no sexto capítulo serão apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, e de seguida, os anexos com informações que complementam os capítulos anteriores.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Indústria de Explosivos, os seus Efluentes e Tratamentos

2.1.1 Importância da indústria de explosivos na sociedade

Os produtos explosivos (formados por uma ou mistura de substâncias) têm uma particularidade comum, nomeadamente, o seu efeito destrutivo. Quando estão sob influência de um choque térmico ou mecânico (*e.g.* calor, atrito, impacto e entre outros) decompõem-se rápida e espontaneamente com desenvolvimento de uma grande quantidade de calor e de gases, que exercem uma grande pressão sobre os seus arredores (Bailey & Murray, 1989; Speight, 2002; Agrawal & Hodgson, 2007).

Devido a esta particularidade, os explosivos têm sido aplicados nas mais diversas utilizações, nomeadamente (Martins, 1997; IGAOT, 2006; IGAOT, 2007): em operações da construção civil e obras públicas (*e.g.* construção de túneis, escavações subterrâneas e submarinas, demolições e desbravamento de terrenos para a construção); na indústria extrativa (*e.g.* exploração de minas e pedreiras), para obtenção de matérias-primas arrancadas do solo, que permitem, *e.g.* o fabrico de ferro e de betão para a construção das casas; na produção de fogo-de-artifício em festas populares ou celebrações através da utilização de materiais pirotécnicos; em guerras e em atos de terrorismo, provocando danos materiais e destruição de vidas humanas (Benson *et al.*, 2009; Kanekar *et al.*, 2009); na segurança e defesa de um país, como ferramenta essencial utilizada pelos exércitos (Benson *et al.*, 2009; Kanekar *et al.*, 2009).

Em Portugal continental encontram-se várias instalações de fabrico e armazenagem de produtos explosivos que servem de apoio ao desenvolvimento do país e da atividade humana (IGAOT, 2007). A informação mais recente sobre a distribuição espacial das instalações de fabrico e armazenagem de produtos explosivos em Portugal continental é relativa ao ano de 2007, e revela uma forte concentração de oficinas pirotécnicas e paióis, por vezes associados, localizados no norte do país, alguns na região de Lisboa, de Setúbal, de Coimbra e de Beja, sendo escasso o número de instalações de fabrico (IGAOT, 2007), como se poderá observar na Figura 2.1.

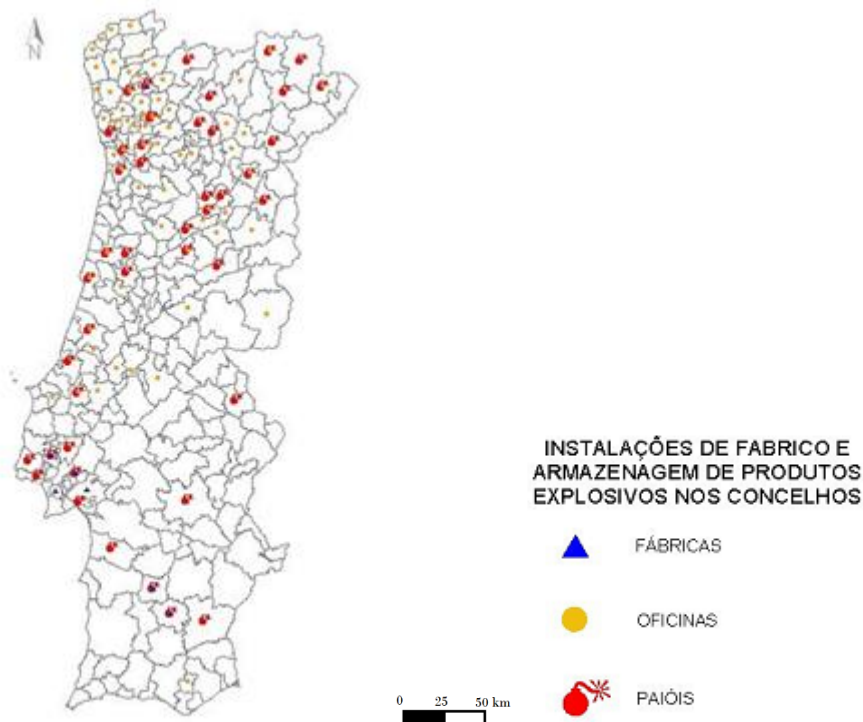


Figura 2.1 – Distribuição espacial das instalações de fabrico e armazenagem de produtos explosivos em Portugal Continental. **Fonte:** IGAOT (2007).

2.1.2 Tipos de explosivos e a sua classificação

Dada a existência no mercado duma variedade de produtos explosivos, têm sido criadas diferentes classificações em relação às suas características, sendo a mais usual a classificação dos explosivos pelo seu poder detonante. Esta classificação categoriza os explosivos em duas grandes categorias (Figura 2.2) (Akhavan, 2004):

- “Altos Explosivos”, que incluem os explosivos que reagem por detonação, podendo ainda subdividir em “explosivos primários” (que são facilmente inflamáveis ou detonáveis por um pequeno estímulo mecânico ou elétrico, *e.g.* a azida de chumbo, estifinato de chumbo, fulminato de mercúrio e entre outros) e em “explosivos secundários” (que requerem influência de uma onda de choque para os iniciar, geralmente acontece a partir da detonação de um “explosivo primário”, *e.g.* os explosivos trinitrotolueno (TNT), ciclotrimetilenotrinitramina (RDX), ciclotetrametilenotetranitramina (HMX), tetril, ácido pícrico, nitrocelulose, nitroglicerina, nitroguanidina, triaminotrinitrobenzeno (TATB), ANFO, emulsões explosivas e outros) (Bailey & Murray, 1989; Akhavan, 2004; Wang *et al.*, 2004).

- “Baixos Explosivos” incluem-se os explosivos que não detonam (com exceção de certas condições, *e.g.* confinamento), ou seja, apenas sofrem deflagração ou queima, e que

incluem os pirotécnicos (*e.g.* pólvora negra) e os propelentes (*e.g.* nitrocelulose, Balistite, e entre outros) (Bailey & Murray, 1989; Agrawal & Hodgson, 2007).

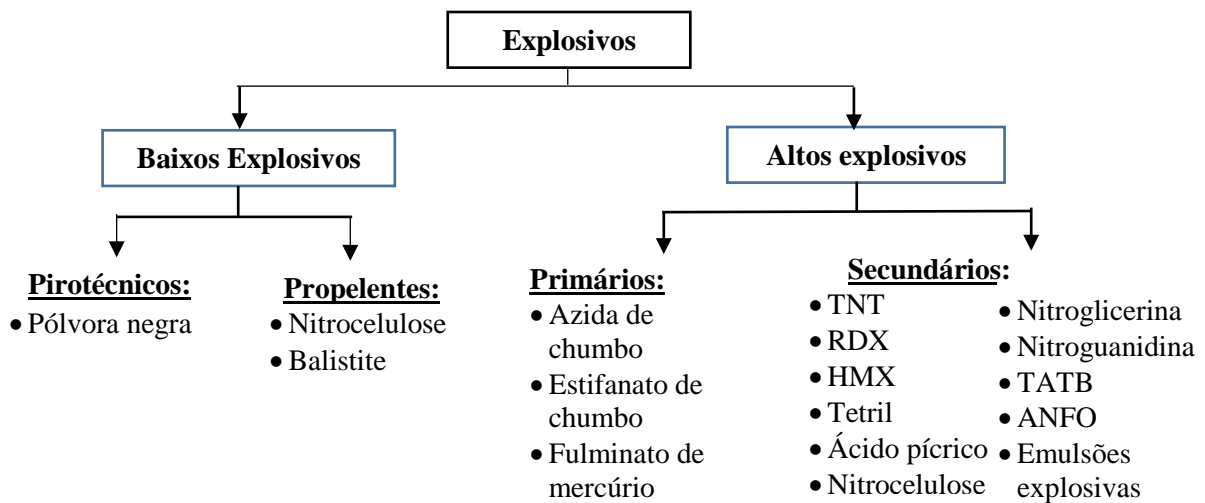


Figura 2.2 – Classificação dos explosivos quanto ao seu poder detonante (adaptado de Akhavan, 2004).

Apesar de todos os tipos de explosivos terem a particularidade comum, nomeadamente o seu efeito destrutivo, no entanto as matérias-primas e os processos de produção e, conseqüentemente os efluentes originados numa dada indústria de explosivos, variam consoante o tipo de explosivo a produzir nessa indústria (Akhavan, 2004).

Uma vez que a empresa "X" (caso de estudo) apenas produz explosivos ANFO e de emulsão, na presente dissertação ir-se-á citar o processo de fabrico, as características e tratamentos das águas residuais resultantes da produção apenas destes explosivos.

2.1.3 Composição e fabricação de explosivos ANFO e emulsão

Uma indústria de produção de explosivos de ANFO e emulsão é tipicamente composta por seis unidades industriais importantes, cada uma envolve um conjunto de operações unitárias, que visam a produção de explosivos de ANFO e emulsão a partir da fabricação de nitrato de amónio (DNPL, 2010a), conforme poderá ser observado na Figura I.1 do Anexo I. A descrição de cada uma dessas instalações e o processo produtivo encontram-se apresentadas em Anexo I.

Basicamente, o que acontece na produção de explosivos de ANFO e emulsão, é que, a partir da reação do hidrogénio proveniente do gás natural (metano) com o azoto extraído da atmosfera é produzida gás amónia, que é convertida a ácido nítrico, e por combinação destes

dois últimos é produzida a solução de nitrato de amónio que poderá ser utilizada para a produção de (DNPL, 2010a):

- ANFO, através de uma mistura entre *prill* (*i.e.* esferas) de nitrato de amónio e um óleo combustível;
- Emulsão de nitrato de amónio (líquido viscoso), através de uma mistura de dois líquidos que normalmente não se misturam um com o outro, ou seja, um líquido à base de óleo e o outro à base de água. No entanto, quando é adicionado um emulsionante apropriado, as duas fases podem ser forçadas a misturar-se, constituindo a emulsão. Os explosivos de emulsão são, portanto preparados sob a forma de água em óleo.

A introdução dos materiais explosivos feitos a base de nitrato de amónio foi considerada a chave para o desenvolvimento da indústria de explosivos no século XX, colocando à parte a escolha da dinamite como explosivo (Oommen & Jain, 1999; Munaretti *et al.*, 2004). De acordo com IEE (2016) estima-se a nível mundial, em cada ano, o uso de explosivo ANFO corresponde a cerca de 80 % em relação aos outros explosivos.

2.1.4 Geração e caracterização de ARIEXP de ANFO e emulsão

As características físico-químicas de um efluente industrial gerado numa fábrica de produção de explosivos poderão ser diferentes conforme o tipo de explosivo que se está a produzir, uma vez que a composição das matérias-primas utilizadas e os processos de fabrico utilizados poderão ser diferentes (Ribeiro, 2008).

Na fabricação de explosivos de ANFO e de emulsão, é utilizada água para uma variedade de funções, ou seja, tanto para consumo doméstico (*e.g.* em escritórios, laboratórios, oficinas), como nos processos da indústria: incorporação do produto, diluição de produtos químicos, sistema de refrigeração, operações de refrigeração de paióis, alimentação das redes de incêndio, lavagem do chão e de equipamentos, entre outros (IGAOT, 2007; Umwelt Pty Limited, 2009).

Como resultado da atividade desta indústria é possível a ocorrência de efluentes domésticos e industriais e de águas pluviais. As principais fontes de efluentes industriais são sobretudo provenientes da ocorrência de vazamentos e derramamentos, e da lavagem do pavimento e de equipamentos (EEAA, 2002; IGAOT, 2007; Umwelt Pty Limited, 2009). Estes efluentes caracterizam-se por conter como substâncias contaminantes resíduos das matérias-primas utilizadas, algumas das quais com características de perigosidade (nitratos,

emulsionantes e substâncias explosivas, entre muitas outras), apresentando uma elevada concentração de nitratos e amónia (IGAOT, 2006; IGAOT, 2007). AMEC Earth & Environmental (2004) e Areva (2011) referem que também é possível que ocorra produção de efluente (contendo elevadas concentrações de amónia, de nitratos e de resíduos de petróleo) a partir da lavagem dos camiões que transportem explosivos.

2.1.5 Tratamento e reutilização de ARIEXP de ANFO e emulsão

No decurso do ano de 2006, a IGAOT (Inspeção-Geral do Ambiente e do Ordenamento do Território) realizou uma campanha de inspeções a 19 estabelecimentos do sector de fabrico e armazenagem de produtos explosivos em Portugal Continental, uma vez que havia um desconhecimento sobre o impacto ambiental e o nível de conformidade legal. Este estudo permitiu conhecer a tipologia das águas residuais geradas pelos estabelecimentos inspecionados (Quadro 2.1). Como se pode observar, a maioria dos estabelecimentos inspecionados apresentam apenas a produção de água residual doméstica (IGAOT, 2007).

Quadro 2.1 - Tipologia das águas residuais geradas pelos estabelecimentos inspecionados em Portugal (adaptado de IGAOT, 2007).

Tipo de água produzida	Quantidade (%)
Água residual doméstica	58
Água residual doméstica e de processo (arrefecimento)	5
Água residual doméstica e de processo (lavagens)	5
Não produzem qualquer tipo de águas residuais	32

Em relação ao tratamento de efluentes provenientes da fabricação de explosivos ANFO e emulsão, tem-se verificado uma escassa abordagem neste assunto. Ainda assim é possível encontrar em relatórios de avaliação de impacte ambiental relativos à implantação (ou à ampliação) de uma fábrica de produção de explosivos do tipo ANFO e Emulsão, uma descrição bastante resumida sobre o tipo de efluentes a produzir, os tratamentos aplicados e os destinos do efluente tratado (ou não tratado), como se pode observar no Quadro 2.2 e que são discutidos mais adiante.

Quadro 2.2 - Descrição dos principais tipos de efluentes, tratamentos, e destinos do efluente, da indústria de explosivos do tipo ANFO e de emulsão.

Tipo de efluente	Tratamento	Destino	Referência
Doméstico	<i>Rotating disc packaged plant, e ultra-violet light system.</i>	Rega de jardins e/ou lagoa de evaporação	Umwelt Pty Limited (2009)
	ETAR	<u>Resíduos</u> → Operador licenciado em gestão de resíduos; <u>Efluente líquido tratado</u> → Lagoa de evaporação.	Burrup Nitrates Pty Ltd (2010)
Águas pluviais	Remoção de hidrocarbonetos e sedimentos através do <i>hydrocarbon and sediment trap</i> .	<u>Resíduos</u> → Operador licenciado em gestão de resíduos; <u>Efluente líquido tratado</u> → Reaproveitamento na fabricação de emulsão de nitrato de amônio e na lavagem do chão; e/ou descarga nas linhas de água.	Umwelt Pty Limited (2009)
	Unidade separadora de óleo e água.	<u>Efluente líquido tratado</u> → Reutilização dentro da indústria e/ou lagoa de evaporação.	DNG (2006) e GHD (2006)
	-	Lagoa de evaporação	DNG (2006) e GHD (2006)
	-	Reciclagem e reutilização do efluente dentro dos processos da fábrica.	AECOM (2009)
	-	Lagoa de evaporação	Burrup Nitrates Pty Ltd (2010)
	Zona Húmida Artificial	Descarregado para o mar	Strategen & Parsons Brinckerhoff (2010)
Processo	-	Dependendo das características físico-químicas, pode ser: • Reutilizado no processo; • ou entregue a um operador licenciado em gestão de resíduos.	Umwelt Pty Limited (2009)
	Misturado com outros efluentes para atingir determinados critérios de qualidade	Dependendo das características físico-químicas, pode ser: • Reciclado e reutilizado dentro dos processos da fábrica; • Descarregado para o rio Hunter (por meio de um sistema difusor); • Entregue a um operador licenciado em gestão de resíduos.	AECOM (2009)
	Remoção de biocidas oxidantes e de compostos que evitam a formação de incrustação	Descarregado em <i>Water Corporation's multi user brine return line</i> (MUBRL) até ao oceano.	Burrup Nitrates Pty Ltd (2010)
	Neutralização de ácidos ou bases do efluente com NaOH ou HNO ₃ , respetivamente	<u>Resíduos</u> → Operador licenciado em gestão de resíduos; <u>Efluente líquido</u> → Lagoa de evaporação.	Burrup Nitrates Pty Ltd (2010)
	Zona Húmida Artificial	Descarregado para o mar.	Strategen & Parsons Brinckerhoff (2010)
	-	Caso seja possível, é feita a reutilização do efluente dentro dos processos da fábrica.	Strategen & Parsons Brinckerhoff (2010)

Basicamente, pela visualização do Quadro 2.2 verifica-se que a maioria das indústrias de explosivos ANFO e de emulsão optam por reutilizar o efluente tratado/não tratado sempre que seja possível dentro dos processos de fábrica nomeadamente: como água de processo para fabricação de nitrato de amónio, diluição da solução de nitrato de amónio, e nos sistemas de aquecimento e de arrefecimento, ou lavagem do chão (Umwelt Pty Limited, 2009; AECOM, 2009; Strategen & Parsons Brinckerhoff, 2010). Caso não seja possível reutilizar, as indústrias têm adotado algumas vias de eliminação do efluente, nomeadamente, o encaminhamento dos seus efluentes para um operador licenciado a proceder a sua eliminação; disposição em lagoas de evaporação (depois de serem transferidas para uma unidade separador de óleo e água para remoção de óleos e gorduras e sólidos suspensos) (DNG, 2006; GHD, 2006); descarga para o rio, respeitando determinados critérios de descarga (AECOM, 2009); descarga no oceano e em lagoas de evaporação (Burrup Nitrates Pty Ltd, 2010).

No que se refere à implementação de medidas de prevenção na produção de efluentes as indústrias optam pela: colocação de valetas à volta da indústria de modo a evitar a entrada de escoamento das áreas em arredores; colocação de telhado em áreas que possam minimizar a geração de águas pluviais contaminadas; instalação de trocadores de calor (*e.g. Fin-Fan Air Cooled Heat Exchanger*), em vez das torres de arrefecimento; existência de barreiras entre os reservatórios de várias matérias-primas a fim de evitar a formação de efluentes mais difíceis de tratar (Umwelt Pty Limited, 2009); aplicação de processos com determinado *design* que possibilitem a redução do consumo de água e/ou produção de efluentes (AECOM, 2009; Burrup Nitrates Pty Ltd, 2010).

Na Figura 2.3 é apresentado um exemplo de um sistema de gestão da água que consiste de um sistema de gestão de águas potáveis, de águas de processo e de águas pluviais, indicando para cada um destes sistemas, as entradas e saídas de água limpa ou contaminada com a finalidade de controlar os potenciais impactos nos recursos hídricos circundantes (Umwelt Pty Limited (2009).

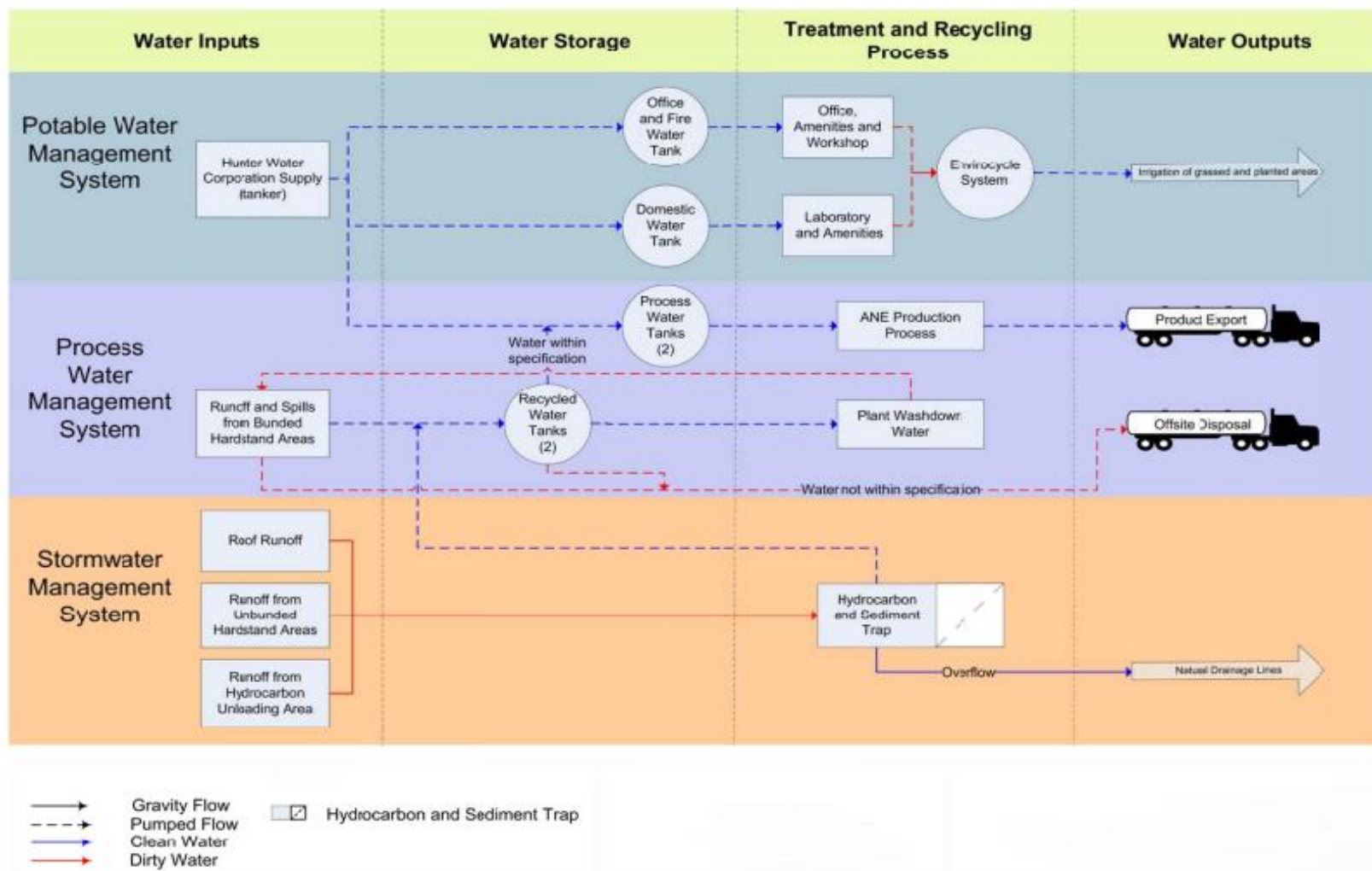


Figura 2.3 – Sistema de gestão da água numa indústria de produção de explosivos de emulsão de nitrato de amónio. Adaptado de Umwelt Pty Limited (2009).

Wang *et al.*, (2004) refere que as lagoas de evaporação requerem grandes áreas de terreno, e por conterem grandes volumes de águas residuais com elevadas concentrações de nitrato geradas na fábrica de nitrato de amónio, que é indesejável, podem contaminar as águas subterrâneas. Por este motivo a DNG (2006) e a GHD (2006) referem que há necessidade de estudar os melhores destinos a dar ao efluente, nomeadamente, considerar reutilizar este efluente no fabrico de fertilizantes, ou então (uma opção que está sendo particularmente investigada quanto à sua viabilidade) alterar o processo operacional de modo a poder reciclar a água residual para a fábrica de ácido nítrico, reduzindo assim o volume de águas residuais. Qualquer destas opções que venha a ser viável iria significativamente reduzir a área da lagoa de evaporação e os custos potenciais associados com a gestão da lagoa de evaporação.

Davis *et al.* (1990) referem que é possível a partir do efluente proveniente da fabricação de explosivos, contendo nitrato de amónio, produzir a partir do processo de osmose inversa, um permeado e um concentrado que podem ser reutilizados, e ainda refere que apenas a reutilização do concentrado e a descarga do permeado no rio Mississípi, resultaria de uma redução da contribuição de azoto de 78%.

No entanto, com os outros tipos de efluentes originados pela fabricação de explosivos como o TNT, 2,4-dinitrotolueno (DNT), RDX e HMX, tem-se verificado uma extensa abordagem sobre o tratamento destes, ao longo de muitos anos, e por vários autores como Alnaizy & Akgerman (1999), Rajagopal & Kapoor (2001), Maloney *et al.* (2002), Zoha & Stenstrom (2002), Wu *et al.* (2003), Chang & Liu (2007), Rodrigues, *et al.* (2009), Cavalotti *et al.* (2009), Rita *et al.*, (2009), Kanekar *et al.* (2009), Zhang *et al.* (2010) e entre muitos outros estudos, com aplicação de uma diversidade de tipos de tratamentos, desde físicos, químicos e biológicos. Esta extensa abordagem pode-se dever ao facto de estes serem compostos orgânicos tóxicos e potencialmente cancerígenos e serem encontrados em muitos locais contaminados (Almeida *et al.*, 2002), pelo que a EPA (Agência de Proteção Ambiental Americana) considera estes compostos como poluentes prioritários, de elevado potencial de impacto (Rodrigues *et al.*, 2007). O conhecimento destes tratamentos não é de interesse para a presente dissertação, uma vez que as características dos efluentes provenientes da fabricação desses explosivos se caracterizam por conterem substâncias orgânicas, como TNT e HMX, que são diferentes das características do efluente em estudo provenientes da fabricação de ANFO e emulsão (caracterizado por conter altas concentrações de nitratos e de azoto amoniacal, ou seja, compostos inorgânicos) e que neste caso requer outros tipos de tratamentos.

A legislação em Portugal (*Decreto-Lei n.º152/97 de 19 de Junho*) indica que as águas residuais tratadas devem ser reutilizadas sempre que possível ou adequado. Segundo Monte & Albuquerque (2010), para que a reutilização seja possível, deve ser economicamente viável, ambientalmente segura e que não contribua para riscos de saúde das pessoas expostas (utilizadores da água reutilizada e público em geral).

A reutilização de águas residuais mostra ser uma prática vantajosa, quer a nível económico ou quer a nível ambiental, para a generalidade dos sectores industriais, pelos seguintes motivos (Mattio, 1999; Monte & Albuquerque, 2010):

- Na maioria dos casos, é praticada como estratégia de conservação de água em regiões onde os recursos hídricos são escassos;
- Para preservar a qualidade da água de meios recetores, reduzindo a descarga de efluentes de estações de tratamento;
- Diminui a dependência das indústrias em relação às origens de abastecimento tradicionais, que podem limitar as suas atividades, em especial em alturas de escassez ou quando é necessário dar prioridade a outras utilizações;
- Pode ser enquadrada nas estratégias de gestão eco-eficiente que a generalidade das indústrias utiliza no âmbito da implementação de sistemas de gestão ambiental;
- Com o crescente aumento do custo da água tratada bem como critérios cada vez mais rígidos de descartes de efluentes incentivam cada vez mais o reaproveitamento da água industrial.

2.1.6 Efeitos da ARIEXP no ambiente e na saúde pública

Efluentes que contenham nitrato de amónio e materiais de emulsão devem ser tratados antes da sua descarga, pois são potencialmente prejudiciais para o ambiente e para a saúde pública (Gain *et al.*, 2002), podendo constituir nomeadamente:

- Uma fonte de contaminação para as águas subterrâneas por lixiviação (Revey, 1996). Os nitratos são muito solúveis na água e não ligam ao complexo coloidal do solo, sendo facilmente lixiviados para as camadas do subsolo e, finalmente, para as águas subterrâneas (Wasik, *et al.*, 2001a). Ao contrário do nitrato, o ião amónio é facilmente adsorvido no complexo coloidal do solo e fica fixo e resistente à lixiviação (Gowariker *et al.*, 2009);

- Deterioração da qualidade da água potável em águas superficiais, devido ao crescimento excessivo de algas causado pelo excesso de nutrientes de ião amónio e de nitrato no meio (WEF, 2008) e conseqüentemente um movimento lento da superfície da água (Cheremisinoff & Rosenfeld, 2010). Além de que o azoto amoniacal, na forma não ionizada, é tóxico para os peixes e para outros organismos aquáticos (AMEC Earth & Environmental, 2004);
- Amónia quando combinada com os iões de sulfato presentes na atmosfera e presente na chuva, resulta em retorno rápido de amónia para as águas de superfície e de solo. O ião amónio em lagos, rios e riachos é convertido em nitrato (Cheremisinoff & Rosenfeld, 2010).
- Concentrações elevadas de nitrato na água potável tornam-se um risco potencial para a saúde pública, especialmente em crianças com menos de três meses de idade que são mais sujeitas a methaemoglobinemia ou a síndrome do bebé azul (Schoeman & Steyn, 2003; Santafé-Moros *et al.*, 2005; Ghafari *et al.*, 2008). Para grupos etários mais idosos há a possibilidade de que certas formas de cancro possa estar associada com a formação de nitrosaminas (Trögl *et al.*, 2011).
- Todos os materiais de emulsão são altamente tóxicos para os organismos aquáticos, exceto em baixas concentrações. Etilenoglicol é um álcool solúvel em água. A libertação de qualquer desses compostos diretamente para corpos de água recetores poderá ter efeitos negativos sobre a vida aquática e, portanto, todos deverão ser armazenados na fábrica de emulsão de modo a que sejam 100% contidos dentro do edifício (AMEC Earth & Environmental, 2004).

2.2 Operações e processos unitários utilizados neste estudo

2.2.1 Precipitação química básica com $\text{Ca}(\text{OH})_2$

A precipitação química é uma tecnologia amplamente utilizada no tratamento de água e de águas residuais (EPA, 2000; Metcalf & Eddy, 2003).

De um modo geral, a precipitação química é um método que consiste na adição de agentes químicos (*e.g.* cal (CaO), cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), sulfato ferroso ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), cloreto férrico (FeCl_3), polímeros (aniónicos, catiónicos ou não iónicos) e entre outros (Lipták & Liu, 2000)) que promovem a remoção de contaminantes (dissolvidos ou em suspensão, *e.g.* metais pesados, azoto amoniacal e outros materiais inorgânicos, sólidos em suspensão, gorduras, óleos e gorduras, e algumas outras substâncias

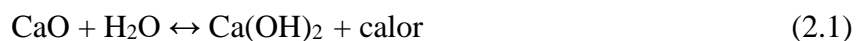
orgânicas (incluindo organofosfatos)) a partir da solução, sob a forma de precipitado sólido, que pode então ser filtrada, centrifugada, ou de outra forma separada da porção de líquido (EPA, 2000).

O processo de precipitação química apresenta várias vantagens e desvantagens, como se pode visualizar no Quadro 2.3.

Quadro 2.3 – Vantagens e desvantagens no processo de precipitação química. **Fonte:** Adaptado de EPA (2000).

Vantagens	Desvantagens
É uma tecnologia bem estabelecida, com pronta disponibilidade de equipamentos e de muitos produtos químicos;	É frequentemente necessário fazer testes de jarros para determinar as condições de tratamento ideal (<i>e.g.</i> a dosagem) face à variabilidade da qualidade (<i>e.g.</i> a alcalinidade) da água em questão. A sobredosagem pode diminuir a eficácia do tratamento;
Alguns produtos químicos de tratamento, especialmente a cal, são muito baratos;	A adição de produtos químicos de tratamento, especialmente cal, pode aumentar o volume de resíduos de lamas; Normalmente, por forma a reduzir a quantidade de cal a utilizar e o volume de lamas, é realizado a adição de cal em conjunto com outro coagulante;
Sistema auto-operacional e de baixa manutenção, necessitando apenas de reposição dos produtos químicos utilizados.	Grandes quantidades de produtos químicos podem ter de ser transportados para o local de tratamento.

A cal, também conhecida como óxido de cálcio (CaO) é uma substância alcalina de cor branca, obtida pela decarbonização do calcário (Dowling *et al.*, 2015). Este encontra-se facilmente disponível e a um preço acessível, e pode ser convertida em cal hidratada (Ca(OH)₂) através da mistura de cal com água de acordo com a seguinte reação exotérmica (2.1) (Davis, 2010). Tanto na forma hidratada ou não, a cal é geralmente adquirida no estado seco, em sacos ou a granel (EPA, 2000).



A cal tem sido aplicada para diferentes usos, nomeadamente: para reduzir o enxofre e fósforo no processo de produção de aço; na extração de urânio, ouro, níquel e prata; nas misturas de gesso e alvenaria para fachadas de edifícios; na produção de tijolos; na estabilização do solo; no ajustamento do pH dos solos para se obter condições de crescimento

ótimas e aumentar o rendimento das culturas; no tratamento de águas residuais industriais e de mineração (no ajuste de pH, na remoção de fosfatos e de azoto total e na clarificação de água); no amaciamento e remoção de impurezas da água potável; no tratamento de efluentes; na neutralização dos poluentes dos gases de combustão tais como o enxofre e o cloro; na mistura com aditivos, captando metais pesados; no tratamento de resíduos perigosos; no tratamento de lamas orgânicas e inorgânicas; na neutralização do ácido; no fabrico de aditivos alimentares e de bebidas; como agente biocida, e entre outros usos (Dowling *et al.*, 2015).

No tratamento da água residual, a cal tem sido adicionada:

- Para aumentar o pH, em torno de 10,5 e 11 de modo a promover reações de precipitação ou de estabilização que permitam a redução dos microrganismos patogénicos presentes nos efluentes (WEF, 1996; Dowling *et al.*, 2015);

- Para promover a conversão de iões de metais pesados solúveis, em hidróxidos ou carbonatos metálicos insolúveis (Lipták & Liu, 2000; Kurniawan *et al.*, 2006);

- Na remoção eficaz de fósforo, sob forma de complexos fosfatos de cálcio (Dowling *et al.*, 2015), de acordo com a seguinte reação (2.2) (Ford, 1998):



- Em excesso com intuito de varrer iões a partir da solução durante a formação e sedimentação do carbonato de cálcio, uma vez que o carbonato de cálcio formado pode, por si só, funcionar como um coagulante. Este fenómeno denomina-se por efeito de “varredura” (EPA, 2000; Metcalf & Eddy, 2003);

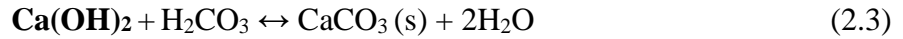
- Uma vez que comparativamente aos outros precipitantes (*e.g.* sais de alumínio ou de ferro) não provoca o aumento da salinidade, e é a opção mais económica;

- Em vários processos de amaciamento, a fim de remover a dureza cálcica, magnésica e carbonatada (Alves, 2007);

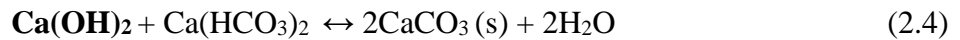
2.2.1.1 Formação de precipitados de carbonato e de hidróxido pela aplicação de Ca(OH)₂

A redução da dureza cálcica, magnésica e carbonatada, pode ser obtida a partir da adição de Ca(OH)₂ em excesso, que leva à ocorrência de precipitação de carbonato de cálcio e de hidróxido de magnésio, de acordo com as seguintes etapas (que podem ocorrer simultaneamente) (Eckenfelder, 2000; Metcalf & Eddy, 2003):

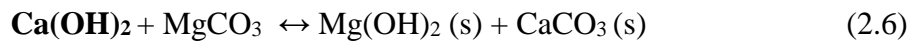
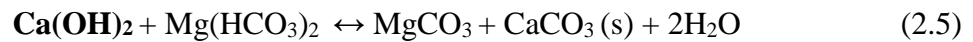
- Etapa 1 - Neutralização de ácido carbónico (H_2CO_3). A fim de aumentar o pH, ácidos livres (como por exemplo H_2CO_3) devem ser neutralizados em primeiro lugar, sem haver lugar à remoção da dureza, conforme a equação (2.3):



- Etapa 2 - Redução do teor de ião cálcio (2.4):



- Etapa 3 - Redução da dureza carbonatada que resulta da presença de magnésio, com Ca(OH)_2 em excesso (2.5 e 2.6):



Em relação à remoção da dureza cálcica não carbonatada, esta é realizada com adição de soda.

A precipitação de carbonato de cálcio requer um pH de 9,5, e a precipitação de hidróxido de magnésio requer um pH de 10,8 (Ford, 1998). O carbonato de cálcio e o hidróxido de magnésio são substâncias insolúveis e podem ser removidos por separação gravítica, ou seja, por sedimentação e também por filtração (Lipták & Liu, 2000).

Muitas das instalações industriais têm recorrido ao amaciamento da água através do processo de precipitação química, a fim de evitar problemas a nível do alto consumo de sabão, deposição de sais em membranas e incrustações em caldeiras e tubagens, devido a precipitação química de carbonatos de cálcio e hidróxidos de magnésio (Silva *et al.*, 2010).

2.2.1.2 Remoção de azoto amoniacal com Ca(OH)_2

Em solução, o azoto amoniacal existe na forma de ião amónio (NH_4^+) e de amónia (NH_3). Estas duas formas de azoto, em meio aquoso, encontram-se em equilíbrio, conforme a equação (2.7), sendo este equilíbrio controlado pelo pH e pela temperatura (Ford, 1998):



A Figura 2.4 fornece a informação relativamente à distribuição do ião amónio e da amónia na solução em função do pH. Observa-se que a pH neutro, mais de 99% do azoto

amoniaco encontra-se na forma de íon amónio, e a pH acima de 10,5 a 11,5, a maior parte do azoto amoniaco corresponde a amónia (Berge *et al.*, 2005). Wang *et al.* (2005) referem que o pH é normalmente ajustado para valores acima de 10,8 a fim de deslocar o equilíbrio de íon amónio/amónia para o lado de amónia.

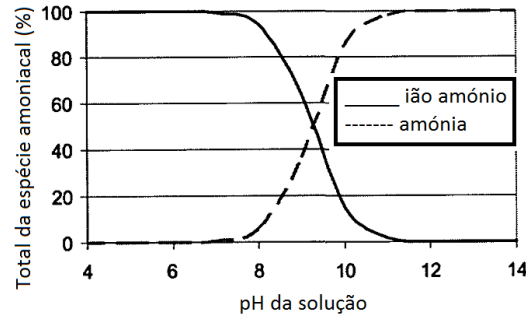


Figura 2.4 – Predominância da espécie amoniaco na solução a diferentes valores de pH a 25°C. **Fonte:** Adaptado de Berge *et al.*, (2005).

Por outro lado, um aumento de temperatura faz predominar amónia na solução, uma vez que a constante de dissociação ácida é dependente da temperatura. Por exemplo, a pH 7, e sob condições *standard* (ou seja, com temperatura a 25°C e pressão de 1 atm), 0,56% do azoto amoniaco encontra-se na forma de amónia. Quando a temperatura aumenta para 60°C, a percentagem de amónia presente a pH 7 aumenta para 4,90 % (Berge *et al.*, 2005).

Assim, dependendo do pH e da temperatura, a concentração da amónia pode ser determinada pela seguinte equação (2.8) (Berge *et al.*, 2005):

$$[NH_3 - N] = \frac{[NH_4^+ - N] \times 10^{pH}}{\frac{K_a}{K_w} + 10^{pH}} \quad (2.8)$$

em que: $[N - NH_3]$ é a concentração da amónia (massa/volume); $[N - NH_4^+]$ a concentração do íon amónio (massa/volume), K_a a constante de dissociação ácida, e K_w a constante de ionização ($=10^{-14}$ a 25°C).

A fração de amónia na água pode ser calculada pela equação 2.9 (Emerson *et al.*, 1975):

$$\% NH_3 = \frac{100}{1 + 10^{(pKa - pH)}} \quad (2.9)$$

Sendo: pK_a - constante de dissociação ácida da amónia, calculada pela expressão:

$$pKa = 0,09018 + \frac{2729,92}{T+273,2} \quad ; T - \text{temperatura } (^\circ\text{C}).$$

Na solução, a amónia (NH_3) é passível de volatilização para a atmosfera, ao passo que o ião amónio não pode ser removido por volatilização (Berge *et al.*, 2005).

Dowling *et al.* (2015) constatam que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pode ser aplicado para remoção de azoto amoniacal presente nas águas residuais.

Naval & Couto (2005) avaliaram a eficiência da remoção de azoto amoniacal em efluentes provenientes de sistemas anaeróbios, por elevação do pH através da aplicação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O efluente bruto a tratar apresentava uma concentração de azoto amoniacal de 25 mg/l, pH na faixa de 6,8 a 7,2, e temperatura de 29 a 31°C. Os autores testaram a remoção de azoto amoniacal através da aplicação de concentrações diferenciadas de solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 1 % de modo atingir os valores de pH de 8, 9 e 10, e para os mesmos, a diferentes tempos de retenção (5, 10 e 15 min). Os referidos autores puderam concluir que o tempo de retenção não exerce estatisticamente influência sobre a remoção da amónia, mas sim na formação das lamas, sendo que quanto maior o tempo de retenção maior era a formação das lamas. Verificaram ainda que quanto maior fosse o pH, maior seriam o volume de lamas produzidas, bem como maior seria a remoção de azoto amoniacal, ou seja, para um tempo de retenção de 5 minutos e para pH de 8, 9 e 10 obtiveram-se as seguintes remoções de amónia 5,75 %, 28,57 % e 38,28 %, respetivamente. Para além da remoção de azoto amoniacal verificada com aplicação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, foi possível obter uma clarificação do efluente, com remoção de outras partículas presentes.

A volatilização da amónia presente na solução pode ser facilitada recorrendo ao método de tratamento por *air stripping* que consiste na transferência das espécies químicas do líquido (tal como a água) para um gás (tal como o ar), através de uma interface gás-líquido (Ford, 1998). Este processo é influenciado pelo pH, temperatura, concentração de amónia, e rácio gás-liquido (Montgomery, 1985).

2.2.2 Sedimentação de lamas geradas por aplicação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$

A sedimentação, também conhecida por clarificação, é uma operação com baixo custo e consumo de energia, que tem como finalidade a separação do material suspenso da solução aquosa, por gravidade, obtendo uma solução límpida e uma lama com alto teor de sólidos. A matéria particulada suspensa que é mais pesada do que a água tende a depositar-se no fundo como resultado da força da gravidade, enquanto determinadas partículas que são menos

densas que a água tendem a flutuar na solução, embora possam ser removidas aplicando o processo de flotação (Montgomery, 1985).

Quando se adiciona Ca(OH)_2 em excesso à água residual são produzidos elevadas concentrações de sólidos suspensos que tendem a sedimentar-se conforme o tipo de sedimentação III, conhecido por sedimentação por zona ou sedimentação “em manto”. Neste tipo de sedimentação, as partículas aglomeram-se e tendem a permanecer em posições fixas em relação umas às outras, originando massas de dimensão apreciável que sedimentam como uma unidade, sendo possível observar-se no topo dessa unidade o desenvolvimento de uma interface líquido-sólido, que pode ser ilustrada na Figura 2.5 (Metcalf & Eddy, 2003; Alves, 2007).

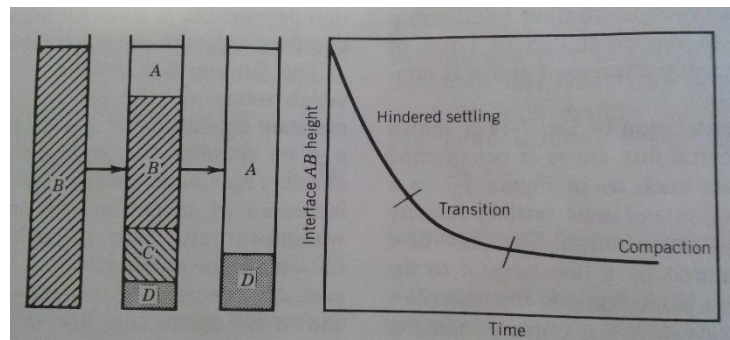


Figura 2.5 – Representação esquemática e gráfica da evolução da altura da interface sólido-líquido ao longo do tempo, numa coluna de sedimentação. **Fonte:** Montgomery (1985).

Na Figura 2.5 observa-se a representação esquemática e gráfica da evolução da altura da interface sólido-líquido ao longo do tempo numa coluna de sedimentação. Inicialmente, a concentração do material em suspensão (B) é uniforme e tem a sua interface na parte superior da coluna de sedimentação. Quando a coluna de sedimentação é deixada em repouso, a interface começa a mover-se para baixo, formando um sobrenadante (A) na parte superior. Pouco tempo depois, é criada uma camada de lama densa (D) na parte inferior da coluna e a criação de uma zona de transição (C). Ao longo do tempo, com a sedimentação das partículas, a interface entre a região (A) e (B) tende a mover-se pela coluna abaixo enquanto a interface entre a região (C) e (D) tende a subir, chegando a um determinado instante em que as mesmas se encontram, resultando apenas duas zonas, a zona (A) e a zona (D) (Montgomery, 1985). A partir desse momento, dá-se início à sedimentação do tipo IV, conhecido por sedimentação em compressão, ou seja, a sedimentação de uma elevada concentração de partículas, com consolidação muito lenta no fundo da coluna de sedimentação. As camadas inferiores são

constantemente comprimidas pelo peso das camadas superiores e pela sedimentação contínua de partículas proveniente do líquido (Metcalf & Eddy, 2003).

Os testes de sedimentação com recurso às colunas de sedimentação são geralmente necessários para determinar as características de sedimentação da suspensão, na ocorrência da sedimentação por zona e sedimentação em compressão (Wang *et al.*, 2005). Exemplos destas características que se podem determinar a partir da curva de sedimentação são as velocidades de clarificação ($V_{\text{clarif.}}$) e de espessamento ($V_{\text{esp.}}$), e os parâmetros determinados pelo método de Talmadge & Fitch, designadamente, o tempo crítico (t_c), a velocidade de sedimentação no tempo crítico (V_c) e o tempo necessário para atingir a concentração de sólidos no *underflow* (t_u), necessários para determinar a área necessária para um tanque espessador (Ramalho, 1996).

Suspensões como precipitado de carbonato de cálcio podem ter uma velocidade de sedimentação a 10°C de $4,2 \times 10^{-2}$ cm/s, com um tempo de retenção de 2 horas para um tanque com 3,05 m de profundidade (Wang *et al.*, 2005).

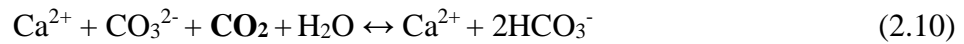
As lamas formadas pela operação de sedimentação podem ser desidratadas, por exemplo, em centrifugas sendo posteriormente enviadas para aterro. Ou então, podem ser tratadas por outros processos, como por exemplo, lagunagem, filtração a vácuo, filtração sob pressão, calcinação (Alves, 2007).

2.2.3 Processo de carbonatação

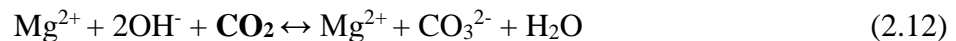
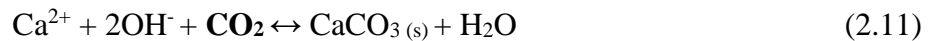
A carbonatação é um processo de adição de dióxido de carbono à água depois de ter sido tratada com Ca(OH)_2 , e é considerado o principal processo utilizado para ajustar o pH das águas residuais industriais. Geralmente, as águas tratadas por processos de amaciamento (*e.g.* por adição de Ca(OH)_2 , por adição de Ca(OH)_2 em excesso, por adição de Ca(OH)_2 e soda, ou por adição de Ca(OH)_2 em excesso e soda) apresentam valores de pH superiores a 10, que constitui assim uma água instável e propícia a precipitar carbonato de cálcio, o qual tende a incrustar os filtros de areia ou condutas de distribuição. A adição de dióxido de carbono permite diminuir o pH e estabilizar a água para valores inferiores ao valor de pH de saturação contra a precipitação de carbonatos, entre o intervalo de pH de 8,4 a 8,6, a fim de converter carbonatos em bicarbonatos (AWWA, 1990; Davis, 2010).

Quando o processo de amaciamento é por adição de Ca(OH)_2 (Figura 2.6 A)), a água estará supersaturada com carbonato de cálcio e o pH estará entre 10 a 10,6. As instalações de

tratamento de água podem alcançar a estabilidade da água adicionando CO_2 para converter os íons carbonatos em íons bicarbonatos, de acordo com a seguinte reação (2.10) (AWWA, 1990; Davis, 2010). O aumento da eficiência do processo de recarbonatação pode ser conseguido com aplicação de CO_2 liquefeito com um grau de pureza relativamente elevado (99,5%) (Alves, 2007).



No entanto, quando o processo de amaciamento é por adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em excesso, o pH da água estará acima de 11,0, sendo necessário realizar duas etapas de recarbonatação como se observa-se na Figura 2.6 B). A primeira etapa consiste em adicionar uma quantidade suficiente de CO_2 para atingir o intervalo de pH de 10 a 10,5, de modo a neutralizar o excesso de íons hidróxidos, de acordo com as reações (2.11) e (2.12) (AWWA, 1990; Davis, 2010):



A segunda etapa consiste em adicionar uma quantidade suficiente de CO_2 para baixar o pH acerca de 8,4 a 8,6, de modo a converter íons carbonato para íons bicarbonato (porque o bicarbonato de cálcio é mais solúvel que o carbonato de cálcio), obtendo as seguintes reações (2.13) e (2.14) (AWWA, 1990; Davis, 2010):

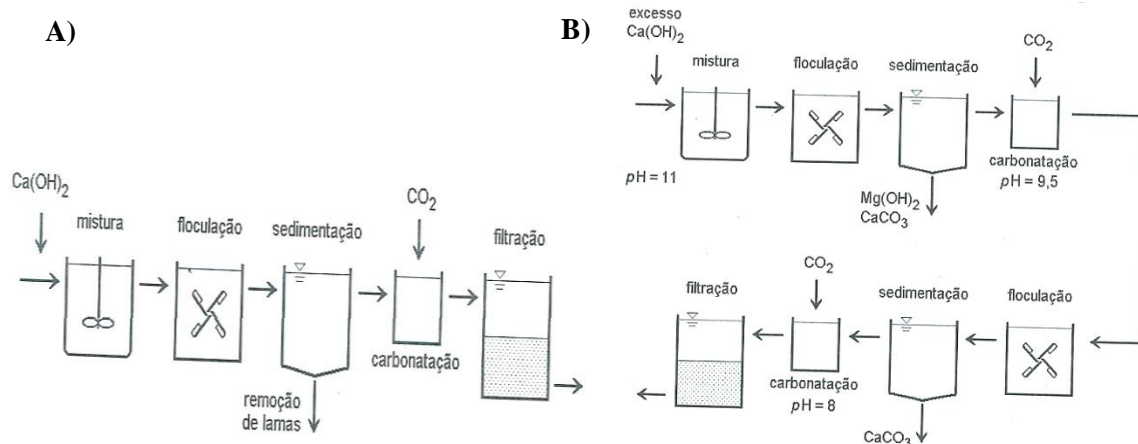
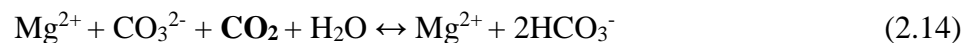
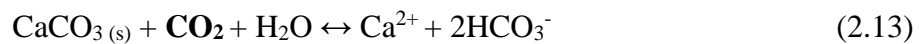
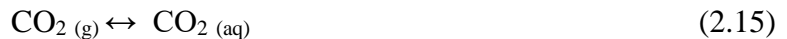
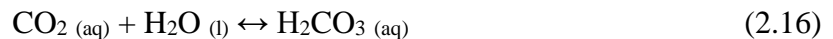


Figura 2.6 – Esquema de um processo de carbonatação num sistema de amaciamento por: **A)** adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, **B)** adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em excesso. **Fonte:** Alves (2007).

A recarbonatação da água a partir do CO₂ atmosférico também é possível, mas é lenta, ao contrário de quando é adicionado por injeção de CO₂ cuja carbonatação é uma reação rápida e que pode ser completada num tanque com um período de retenção de cerca de 15 min (Wang *et al.*, 2005). Aliás, a prova disso, é o exemplo da acidificação contínua dos oceanos devida ao aumento contínuo das emissões antropogénicas de CO₂ para a atmosfera, tornando assim os oceanos como o principal fator na manutenção da concentração de CO₂ atmosférico (Mihelcic & Zimmerman, 2014). A equação que traduz a dissolução do dióxido de carbono na água é dada por (2.15):



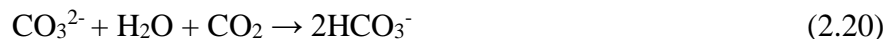
Após a dissolução em água, CO₂ dissolvido é submetido a uma reação de hidratação por meio de reação com água para formar o ácido carbónico (H₂CO₃) (2.16):



O ácido carbónico é um ácido fraco que se dissocia em duas etapas (2.17 e 2.18):



Estas duas últimas reações produzem iões hidrogénio (H⁺) e influenciam o pH da solução (Mihelcic & Zimmerman, 2014). Os iões H⁺ são atraídos por cargas opostas nomeadamente por iões de hidróxido formando moléculas de água. Os iões CO₃²⁻ são atraídos pelas cargas positivas nomeadamente de ião cálcio ou ião magnésio, para formar precipitado de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio. Assim, resumidamente, o dióxido de carbono pode ser adicionado para neutralizar o excesso de Ca(OH)₂ da água tratada e baixar o pH para o valor desejado tal como é mostrado pelas equações seguintes (2.19 e 2.20) (Droste, 2005):



Por calcinação da lama de carbonato de cálcio, é possível a recuperação da cal e armazenamento de CO₂ para utilização na neutralização da água residual, conforme equação seguinte (2.21) (Alves, 2007):



2.2.4 Afinação do efluente em zonas húmidas artificiais

2.2.4.1 Princípios teóricos, as suas vantagens, limitações e aplicações

Uma zona húmida artificial (ZHA) é um sistema construído e projetado pelo ser humano com a finalidade de tratar as águas residuais que contenham por exemplo compostos de azoto, fósforo, metais pesados, matéria orgânica, microrganismos patogénicos, entres outros, de forma a minimizar o seu impacto negativo no ambiente, através da imitação de processos ocorridos numa zona húmida natural, mas num ambiente mais controlado (Wu *et al.*, 2015).

De acordo com Wu *et al.* (2015) as ZHA são consideradas uma tecnologia verde. Os sistemas de tratamento por ZHA apresentam várias vantagens, quando comparados com os sistemas de tratamento convencionais (*e.g.* lamas ativadas, leitos percoladores, membranas e entre outros), nomeadamente: baixos custos de construção; baixos custos de exploração (*e.g.* de energia elétrica); dispensam quaisquer equipamentos; são de manutenção simples, por constituírem sistemas de baixa tecnologia, podendo ser mantidos por pessoal não qualificado; e apresentam uma perfeita integração paisagística (como é o caso dos grandes jardins “filtrantes” próximos do rio Sena, em França) (Relvão, 1999; Wu *et al.*, 2015).

As ZHA têm sido usadas para tratar vários tipos de águas residuais tais como efluentes domésticos, efluentes industriais (tais como de indústria: petroquímica, papel, curtumes, aquicultura, destilaria, fábrica de cerveja, vinícola, matadouro, processamento de carne, leite e queijo, lagares de azeite, explosivos, metalúrgica, suinicultura e entre outros), drenagem de minas, lixiviados de aterros sanitários, águas pluviais, água poluída do rio e escoamento urbano (Vyzamal, 2014; Wu *et al.*, 2015). Estas aplicações têm sido desenvolvidas nas mais diversas condições climáticas (isto é, em climas quente e húmido, clima árido e frio, e clima tropical) e em vários locais do mundo (Wu *et al.*, 2015).

Dadas as vantagens referidas anteriormente, esta tecnologia de tratamento constitui uma solução vantajosa no tratamento de águas residuais de populações rurais e de locais remotos, sendo por isso utilizada subsequentemente ao tratamento primário, e bem como no processo de afinação (tratamento terciário de modo a complementar o tratamento secundário) do efluente depurado das estações de tratamento de águas residuais (ETARs) na remoção de nutrientes (azoto e fósforo) e de agentes microbiológicos (Relvão, 1999; Wu *et al.*, 2015).

Além disso, a remoção de nutrientes está aliado ao crescimento de biomassa, podendo esta vir a ser utilizada como fonte de energia para a comunidade local (Santiago *et al.*, 2015).

No entanto, a desvantagem apresentada por esta tecnologia prende-se com a necessidade de terreno com área razoável para a implantação dos leitos, especialmente em algumas regiões onde os recursos de terreno são escassos e a densidade populacional é alta (Relvão, 1999; Wu *et al.*, 2015). A área de terreno é dependente das restrições ambientais e da qualidade do efluente a tratar.

O sistema de tratamento de águas residuais por ZHA, é composto principalmente por vegetação, substrato, solo, microrganismos e água residual, e recorre a processos físicos, químicos e mecanismos biológicos para remover vários contaminantes ou melhorar a qualidade da água (Wu *et al.*, 2015). Este consiste em fazer circular a água residual, sob um regime hidráulico, por um meio poroso ou não poroso, onde se desenvolve as plantas macrófitas e estão alojados biofilmes que agrupam populações variadas de microrganismos (Relvão, 1999).

2.2.4.2 Principais componentes das ZHA e sua classificação

De acordo com Vymazal (2014), as ZHA podem ser categorizadas de acordo com os vários parâmetros de *design*, mas os três parâmetros mais importantes são o regime hidráulico, o tipo de planta utilizada e a direção do fluxo em sistemas de fluxo sub-superficial.

2.2.4.2.1 Regime hidráulico

Segundo Wu *et al.* (2015) as ZHA podem ser classificadas consoante o regime hidráulico a aplicar no tratamento de águas residuais, em três principais categorias: ZHA tradicionais, ZHA híbridas e ZHA melhoradas.

As ZHA tradicionais são normalmente classificadas em dois tipos de sistemas: por sistemas de fluxo superficial (FS) (Figura 2.7 A) ou por Sistema de fluxo sub-superficial (FSS) (Figura 2.7 B, C e D) (Wu *et al.*, 2015).

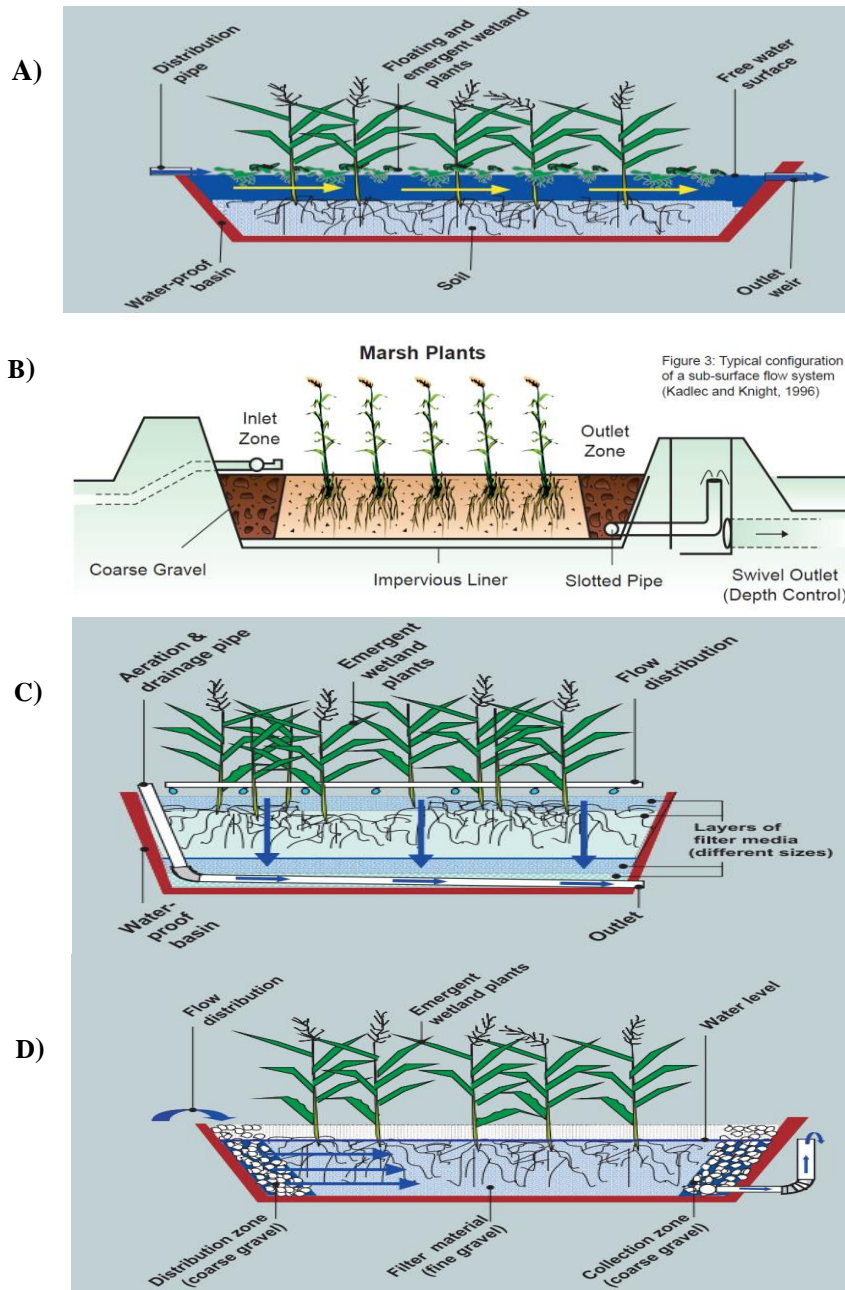


Figura 2.7 – ZHA com sistema: A) de fluxo superficial; B) de fluxo sub-superficial; C) de fluxo sub-superficial vertical; D) de fluxo sub-superficial horizontal. **Fonte:** Gauss & WSP (2008).

Os FS são semelhantes às zonas húmidas naturais, por apresentarem um fluxo superficial das águas residuais ao longo do substrato saturado (Kadlec & Wallace, 2009). Nos FSS a água é mantida abaixo da superfície do leito, e podem ainda ser classificados com base na direção do fluxo, em fluxo vertical (FSSV) (Figura 2.7 C) ou em fluxo horizontal (FSSH) (Figura 2.7 D), ou seja, as águas residuais fluem verticalmente ou horizontalmente, respetivamente, através do substrato que suporta o crescimento de plantas (Wu *et al.*, 2015). Segundo Vymazal (2008) os sistemas de fluxo vertical ainda se podem dividir em fluxo ascendente e fluxo descendente.

De acordo com Santiago *et al.* (2015) a escolha de um tratamento por um sistema de FS em vez de um de FSS pode estar dependente do tipo de composto a remover da água residual. Por exemplo, em sistemas de FS, a eficiência de remoção de matéria orgânica e dos sólidos suspensos é superior ao sistema de FSS, devido à elevada eficiência hidráulica do sistema (caracterizada por baixas velocidades de fluxo e elevado tempo de retenção hidráulica). Já em relação à eficiência da remoção dos nutrientes (azoto e fósforo) e metais pesados, prevê-se obter uma maior eficiência nos sistemas de FSS pelo facto de dentro do solo poder ocorrer uma variedade de processos de remoção.

Considerando o tempo de vida de uma ZHA, devido ao entupimento por substrato, as ZHA com FSS podem ter o tempo de vida significativamente mais curto do que uma ZHA com FS que pode operar com mais de 10 anos (Wu *et al.*, 2015).

Para além das diferenças referidas anteriormente, encontra-se no Quadro 2.4, outras características (aplicações, vantagens, inconvenientes) dos sistemas FS, FSSH e FSSV.

Uma vez que os sistemas FSSV requerem menos espaço e proporcionam maiores taxas de nitrificação e de remoção da matéria orgânica, em relação aos outros sistemas, têm sido vários os experimentos que recorrem a ZHA com FSSV, como por exemplo, no tratamento de efluente de: suinicultura (Kantawanichkul *et al.*, 2001; Sun *et al.*, 2005); de água residuais domésticas não fecais (Gross *et al.*, 2007); de esgoto doméstico/municipal (Cooper *et al.*, 1996; Vymazal *et al.*, 1998; Kadlec *et al.* 2000; Zurita *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2010); efluente doméstico sintético (Prochaska *et al.*, 2007); de refinaria (Aslam *et al.*, 2007); de condições salinas (Klomjek & Nitisoravut, 2005); de efluente doméstico e de águas residuais domésticas não fecais (Brix & Arias, 2005); de queijaria (Kern & Idler, 1999); de lacticínios (Veenstra, 1998); escoamento de aeroporto (McGill *et al.*, 2000); herbicidas (McKinlay & Kasperek, 1999); lixiviados de aterro sanitário (Headley *et al.*, 2004) e entre outros.

Quadro 2.4 - Principais características dos sistemas de FS, FSSH e FSSV. **Fonte:** Adaptado de Kadlec & Wallace (2009).

FS	FSSH	FSSV
<ul style="list-style-type: none"> • Existe uma coluna de água sobre a superfície do leito; • Apresenta vegetação flutuante, com folhas flutuantes, submersas ou plantas emergentes; • A aplicação mais comum é no tratamento avançado de efluentes de processos de tratamento secundário ou terciário (por exemplo, lagoas, filtros biológicos, sistemas de lamas ativadas, etc.); • Adequados em todos os climas. No entanto, quando o gelo cobre a água, a transferência de oxigênio da atmosfera é reduzida, diminuindo processos de tratamento dependentes de oxigênio. As taxas de remoção de alguns processos são mais baixas para temperaturas de água fria, nomeadamente processos de conversão de azoto; • São a escolha quase exclusiva para o tratamento de águas pluviais 	<ul style="list-style-type: none"> • Não há uma coluna de água sobre a superfície do leito. A água residual flui através do meio poroso por uma via mais ou menos horizontal, e em torno das raízes e rizomas das plantas; • Apresenta plantas emergentes; • Normalmente concebidos para o tratamento de efluentes primários antes de qualquer dispersão em solo ou descarga na água de superfície; • Uma vez que a água residual não se mostra exposta durante o processo de tratamento, é então minimizado o risco associado à exposição do ser humano ou animais selvagens aos organismos patogénicos; • Quando adequadamente operados não fornecem habitat adequado para mosquitos; • FSSH são geralmente mais caros do que os sistemas de FS, embora os custos de manutenção permaneçam baixos em comparação com outras alternativas; • São usuais no tratamento secundário para casas unifamiliares ou para pequenas comunidades; • Em geral, os sistemas de FSSH têm sido utilizados para caudais menores do que os sistemas de FS, provavelmente por causa de considerações de custo e espaço; 	<ul style="list-style-type: none"> • Não há uma coluna de água sobre a superfície do leito; • São alimentados de forma intermitente ou contínua, com água residuária gradualmente percolando para baixo através do leito; • Apresenta plantas emergentes; • Foram desenvolvidos na Europa para fornecer níveis mais altos de transferência de oxigênio, consequentemente maior nitrificação; • Proporcionam uma boa remoção matéria orgânica, sólidos em suspensão e de amónia, mas por outro lado, eles fornecem pouco espaço para a desnitrificação, e, por conseguinte, o azoto amoniacal é geralmente convertido apenas em nitrato. • Podem ser combinados com FSSH ou FS para criar um tratamento com condições de nitrificação-desnitrificação; • Requerem menos espaço em

(Continuação do **Quadro 2.4**)

<p>urbanas, agrícolas e industriais, por causa de sua capacidade de lidar com fluxos de pulso e alteração dos níveis de água. Eles são uma escolha frequente para o tratamento de águas de minas, e para remediação de águas subterrâneas e tratamento de lixiviados;</p> <ul style="list-style-type: none"> • Existe a potencialidade causar odor e proliferação de mosquitos. • Os principais mecanismos de remoção de sólidos em suspensão são a sedimentação, filtração, agregação e adesão de superfície. 	<ul style="list-style-type: none"> • São tipicamente compostas de tubulação de entrada, uma argila ou revestimento sintético, meios filtrantes, vegetação emergente, bermas e tubulação de saída com controlo de nível de água; • São capazes de funcionar sob condições mais frias do que os sistemas FS, por causa da capacidade de isolar o topo; • Têm uma capacidade limitada para oxidar ião amónio, devido à limitação da transferência de oxigénio. Por outro lado, apresenta condições anóxicas / anaeróbias adequadas para a desnitrificação. • A matéria orgânica é decomposta por ambos os processos microbianos aeróbios e anaeróbios, bem como por sedimentação e filtração da matéria orgânica particulada. 	<p>comparação com sistemas de FSSH, mas requerem mais esforços de manutenção e de operação por causa do uso de bombas, temporizadores e outros dispositivos elétricos e mecânicos.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Apresenta como desvantagem uma pobre desnitrificação, maior exigência técnica e baixa remoção de nitrato.
--	--	--

De modo a conseguir uma maior eficiência de remoção (especialmente para o azoto) foram introduzidos para o tratamento de águas residuais a combinação de vários sistemas em série, conhecidos como sistemas híbridos, que de modo a se complementarem, podem ser de dois estágios tais como as ZHA com FSSV–FSSH, ZHA com FSSH–FSSV (Figura 2.8), ZHA com FSSH–FS e ZHA com FS–FSSH, ou de três estágios tais como as ZHA com FSSV–FSSH–FSSV, ZHA com FSSV–FSSH–FS, ZHA com FSSV–FSSH–FSSV e entre outros (Vyzamal, 2007; Wu *et al.*, 2015). A opção por um destes tipos de sistemas vai depender das características da água residual a tratar.

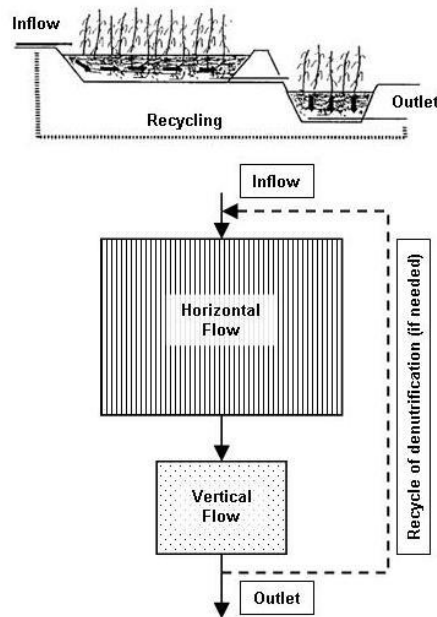


Figura 2.8 – ZHA com sistema híbrido (FSSH + FSSV) com recirculação (se necessário). **Fonte:** Vyzamal (2005).

Johansen & Brix (1996), de modo a remover a matéria orgânica, sólidos suspensos e azoto amoniacal de um efluente, introduziram um sistema híbrido FSSH-FSSV. O primeiro leito de macrófitas com sistema de fluxo horizontal tinha a função de remover matéria orgânica e sólidos suspensos, e proporcionar desnitrificação. O leito de macrófitas seguinte com fluxo vertical tinha a função de remover a restante matéria orgânica e sólidos suspensos e nitrificar o amónio a nitrato. De modo a remover o azoto total, o efluente nitrificado proveniente do leito de macrófitas FSSV seria reciclado para o leito de macrófitas FSSH (Figura 2.8).

2.2.4.2.2 Plantas

As plantas aquáticas funcionam como “coração” de um leito de macrófitas, sendo uma das componentes centrais nas ZHA (Relvão, 1999). A sua presença distingue ZHA de outras formas de tratamento tais como lagoas ou de locais sem plantação atuando o solo como filtro (Vymazal, 2011).

De acordo com Brix & Schierup (1989), as ZHA podem ser constituídas pelos seguintes grupos de plantas aquáticas: macrófitas aquáticas emersas, macrófitas aquáticas com folhas flutuantes, macrófitas aquáticas flutuantes e macrófitas aquáticas submersas. Entre os quatro grupos de plantas aquáticas acima referidas, são as plantas emergentes geralmente utilizadas no tratamento de águas residuais em ZHA (Wu *et al.*, 2015) em sistemas de FS (nomeadamente as da espécie: *Phragmites australis* (Europa, Ásia, América Central e América do Sul); *Typha latifolia* (América do Norte); *Cyperus papyrus* (África); *Typha domingensis* (América Central e América do Sul); *Scirpus validus* (Oceânia) (Vymazal, 2013)) e em sistemas de FSS (nomeadamente as da espécie: *Phragmites australis* (Europa, Canadá, Austrália, e a maioria da parte da Ásia e África); *Typha* (*e.g.*, *latifolia*, *domingensis*, *orientalis* e *glauca*) spp. (América do Norte, Austrália, África e Ásia oriental); *Scirpus* (*e.g.*, *lacustris*, *validus*, *californicus* e *acutus*) spp. (América do Norte, Austrália, e Nova Zelândia); *Juncus effusus* e *Eleocharis* sp. (Ásia, Europa e América do Norte) (Vymazal, 2011)).

Embora existam uma variedade de espécies macrófitas aquáticas, no entanto, nem todas têm as mesmas aptidões para serem utilizadas no tratamento de efluentes em ZHA, sendo apenas limitada a quantidade de espécies que são frequentemente plantadas na realidade nas ZHA e que influenciam a qualidade da água em ZHA (Wu *et al.*, 2015). Segundo Henry-Silva & Camargo (2008) as plantas devem apresentar os seguintes requisitos: adaptabilidade ao clima local; alta taxa fotossintética; alta capacidade de transporte de oxigénio; capacidade de assimilação de poluentes; resistência a pragas e doenças; e sistema radicular bem desenvolvido. Acrescentar-se-ia ainda a estes últimos requisitos a capacidade de tolerar altas cargas de matéria orgânica e nutrientes (Vymazal, 2011).

2.2.4.2.2.1 *Vetiveria zizanioides*

Vetiveria zizanioides (Figura 2.9), recentemente reclassificada como *Chrysopogon zizanioides*, é uma planta herbácea e perene, pertencente à família Poaceae (gramíneas) (Yaseen *et al.*, 2014). É uma planta nativa da Índia e amplamente cultivada nas regiões tropicais e sub-tropicais do mundo.



Figura 2.9 – Fotografia da planta *Vetiveria zizanioides*.

Quanto às principais características morfológicas, fisiológicas e ecológicas da *Vetiveria zizanioides*, são nomeadamente as seguintes: normalmente cresce em solos bem drenados em áreas com uma precipitação anual de 1000-2000 mm e com temperaturas entre 21 e 44,5 °C; tem rizomas curtos (Edelstein *et al.*, 2009, citado por Almeida (2012)); pode atingir uma altura entre 1 a 2 m (Chen *et al.*, 2004); tem um crescimento rápido (Chen *et al.*, 2004); tem um sistema radicular maciço, profundo, e finamente estruturado, que cresce muito rapidamente, que pode crescer entre 3 a 4 m; é extremamente tolerante à seca e muito difícil de deslocar quando exposto a um forte fluxo de água; muitíssimo resistente a pragas, doenças e fogo (Edelstein *et al.*, 2009, citado por Almeida (2012)); tem uma alta tolerância a metais pesados, tais como arsénico, cobre, cádmio, chumbo, mercúrio, níquel, selénio e zinco, e pode acumular uma quantidade substancial de metais em raízes (Xu *et al.*, 2009), o que é excelente na fitorremediação de solo contaminado por metais pesados e na reabilitação de aterros sanitários (Roongtanakiat *et al.*, 2007); mesmo que não seja uma planta aquática, *Vetiver* pode ser estabelecida e sobreviver em condições de hidroponia (Edelstein *et al.*, 2009, citado por Almeida (2012)); apresenta tolerância para uma vasta gama de condições climáticas e edáficas adversas (Chen *et al.*, 2004); tem bastante resistência a condições de acidez ou basicidade, pelo que pode resistir a gamas de pH entre 3 e 10,5; em solos salinos a

sua produtividade diminui a partir de 8 dS m⁻¹, mas consegue sobreviver até 47,5 dS m⁻¹ (Truong *et al.*, 2002 citado por Almeida (2012)).

Dadas as características físicas e fisiológicas mencionadas, tem aumentado o interesse por *Vetiveria zizanioides* nos últimos anos (Aibibu *et al.*, 2010). *Vetiveria zizanioides* tem sido usada para fins de conservação de solo e água (*e.g.* como forma de reduzir a erosão do solo, na estabilização de declives acentuados, na reabilitação de solos contaminados com metais pesados, e nos sistemas de tratamento de água residuais). Além disso, tem sido cultivada para produção de óleo a partir das raízes a ser utilizada como ingrediente e fragrância activa em alimentos, produtos aromáticos, cosméticos e farmacéutica (Jampeetong *et al.*, 2012; Yaseen *et al.*, 2014; Chou *et al.*, 2016).

Relativamente ao tratamento de águas residuais, *Vetiveria zizanioides* tem-se mostrado com elevado potencial para ser utilizada na purificação de águas eutróficas, no tratamento de efluentes de aterros sanitários e de suiniculturas (Roongtanakiat *et al.* (2007).

Xiao *et al.*, (2009) refere que *Vetiveria zizanioides* tem sido usada com sucesso em ZHA para tratamento de águas residuais, tendo uma grande capacidade de remoção de azoto total, azoto amoniacal, fósforo total, carência química de oxigénio, carência bioquímica de oxigénio, e tem um efeito significativo na melhoria da qualidade da água. Na sua experiência com ZHA de fluxo vertical e com *Vetiveria zizanioides*, conseguiu obter uma remoção da água residual doméstica de 71% de carência química de oxigénio, 67 % de NH₃-N e 80 % de azoto total, após cinco dias com carga hidráulica de 0,6 a 0.8 m³/m².d no verão.

As informações relativas à absorção de azoto e minerais destas espécies é limitada (Jampeetong *et al.*, 2012).

2.2.4.2.3 Material de enchimento

As ZHA são compostas por um material de enchimento que tem a função de por um lado de servir de filtro nomeadamente na remoção de sólidos suspensos das águas residuais, por outro lado, fornece a superfície para adesão e desenvolvimento de microrganismos e, de suporte às plantas emergentes (Seco *et al.*, 2008).

De acordo com Wu *et al.* (2015), o tipo de material de enchimento utilizado nas ZHA pode ser natural (*e.g.* de areia, cascalho, argila, calcite, mármore, calcário, xisto, zeólito, entre

outros), de subproduto industrial (*e.g.* escória, cinzas volantes, cinzas de carvão, entre outros) ou artificial (*e.g.* carvão ativado, agregados leves (como por exemplo LECA), composto, silicato de cálcio hidratado, *ceramsite*, entre outros).

A fim de minimizar o problema de colmatção e de aumentar a capacidade de tratamento, tem sido utilizado nos últimos anos, um substrato denominado por argila expandida, também conhecido por LECA (*Light-expanded clay aggregates*) (Figura 2.10), uma vez que este tipo de substrato apresenta uma maior porosidade e área de superfície que permite uma melhor aderência do biofilme e uma boa capacidade de permeabilidade de água, e remoção de fósforo (Almeida., 2012).



Figura 2.10 - Fotografia da Leca (*Light-expanded clay aggregates*).

Relvão (1999) revela que certos fenómenos como desenvolvimento dos rizomas e das raízes das plantas, formação de precipitados e acumulação de partículas contidas nos efluentes no leito, causam um leito com baixa condutividade hidráulica, e deste modo a ocorrência de inundação superficial. Uma forma de evitar a acumulação de partículas contidas nos efluentes no leito (principalmente de leitos pouco permeáveis) é através da realização de um pré-tratamento ao efluente (Vymazal, 2014).

2.2.4.2.4 Comunidades de microrganismos

As zonas húmidas (ZH) proporcionam condições ambientais adequadas para uma variedade de grupos de microrganismos, nomeadamente algas, bactérias, fungos e vírus (Valk, 2012). Dos grupos presentes, são as bactérias e os fungos que se destacam nos sistemas de tratamento das ZH por causa do seu papel na assimilação, transformação e reciclagem de constituintes químicos presentes em vários tipos de águas residuais (Kadlec & Wallace, 2009).

Os fungos vivem em simbiose com espécies de algas (líquenes) e plantas superiores (micorriza), aumentando a eficiência das plantas para a absorção de nutrientes do ar, da água e do solo. Por outro lado, se os fungos são inibidos por meio da ação de metais tóxicos e outras

substâncias químicas presentes nas ZH, a produtividade primária de algas e plantas superiores é reduzida (Kadlec & Wallace, 2009).

A maioria das bactérias de uma ZH encontra-se aderida às superfícies sólidas de plantas, da matéria orgânica em decomposição, e de solos, e é dependente da composição química da água (pH, salinidade, nutrientes, e entre outros), temperatura, níveis de oxigênio e teor de matéria orgânica (Valk, 2012). A transformação de azoto dentro das ZH é fortemente associada com ação das bactérias. A atividade de determinado grupo de bactérias é dependente do tipo de meio (isto é, meio aeróbio ou anaeróbio) que a ZH possa ter (Scholz, 2016).

2.2.4.3 Mecanismos de remoção/transformação de poluentes em ZHA

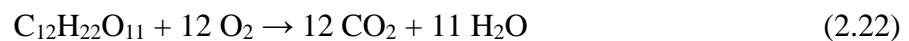
O solo, os microrganismos e as plantas das ZH têm a capacidade de atuar de forma integrada, por meio de processos químicos, físicos e biológicos, que levam à transformação e armazenamento de matéria orgânica e de nutrientes, e portanto, à melhoria da qualidade da água (Santiago *et al.*, 2015). Para além destes fatores, a melhoria da qualidade da água é também criticamente dependente de outros parâmetros ótimos de funcionamento, nomeadamente, da profundidade da água, do tempo de retenção hidráulica, da carga hidráulica, modo de alimentação, e entre outros, os quais podem resultar em variações na eficiência de remoção de contaminantes entre diferentes estudos (Kadlec & Wallace, 2009; Wu *et al.*, 2014, citado por Wu *et al.*, 2015). A carga hidráulica (razão entre o caudal e a área superficial do leito) é um dos fatores mais importante nos sistemas de ZHA com fluxo subsuperficial, e que está interligada com o tempo de retenção hidráulico. Quanto maior for o valor da carga hidráulica a aplicar, mais rápida será a passagem da água residual através do meio e conseqüentemente um menor tempo de contacto com os microrganismos. Um menor tempo de contacto com os microrganismos possibilita desta forma uma menor remoção no leito, e vice-versa (Saeed & Sun, 2012).

Segundo Cooper *et al.* (1996) é possível a ocorrência simultânea, de vários mecanismos de remoção e transformação de certos constituintes (*e.g.* sólidos suspensos, material orgânico solúvel, fósforo, azoto, metais e patogénicos) presentes na água residual. O Quadro 2.5 apresenta os principais mecanismos de remoção e transformação envolvidos para cada constituinte da água residual.

Quadro 2.5 – Mecanismos de remoção de poluentes nas ZHA. **Fonte:** Cooper *et al.* (1996).

Constituintes da água residual	Mecanismo de remoção e transformação
Sólidos suspensos	Sedimentação; Filtração.
Material orgânico solúvel	Degradação microbiológica aeróbia; Degradação microbiológica anaeróbia.
Fósforo	Adsorção; Absorção pelas plantas
Azoto	Amonificação seguida de nitrificação; Desnitrificação; Absorção pelas plantas; Adsorção; Volatilização da amónia.
Metais	Adsorção e Troca iónica; Complexação; Precipitação; Absorção pelas plantas; Oxidação/redução microbiológica
Patogénicos	Sedimentação; Filtração; Predação; Radiação UV; “ <i>Natural die – off</i> ”; Excreção de antibióticos a partir das raízes das macrófitas.

Nos sistemas de ZHA com fluxo sub-superficial, a matéria orgânica pode ser degradada aeróbia ou anaerobiamente (Cooper *et al.*, 1996). A degradação aeróbia é um processo biológico pelo qual os compostos orgânicos são oxidados, utilizando o oxigénio (proveniente da difusão de oxigénio atmosférico, convecção (efeito do vento) e/ou por transferência pelas raízes das plantas) como aceitador final dos eletrões e com libertação de dióxido de carbono, como se pode observar na eq. 2.22 relativa à degradação aeróbia da sacarose. A intensidade dessa transformação é dependente da quantidade da matéria orgânica e oxigénio disponível, e bem como da biodegradabilidade da matéria orgânica (representada pelo rácio CBO/CQO) (Saeed & Sun, 2012).



Nos sistemas de fluxo vertical é natural haver degradação aeróbia, uma vez como já foi referido, são sistemas frequentemente operados sob condições oxidantes. Relativamente à degradação anaeróbia da matéria orgânica, esta só acontece em zonas do leito com ausência de oxigénio (típicos em sistemas de fluxo horizontal), através da ocorrência de vários processos biológicos, nomeadamente: metanogénese, fermentação e redução do sulfato (Saeed & Sun, 2012).

2.2.4.4 Mecanismos de remoção/transformação de azoto em ZHA

Numa ZHA, o ciclo biogeoquímico do azoto contempla a ocorrência de processos biológicos e físico-químicos que transformam o azoto (orgânico ou inorgânico) nas diversas formas químicas e estados de oxidação de azoto, nomeadamente em: azoto molecular (N_2), azoto orgânico, ião nitrato (NO_3^-), ião nitrito (NO_2^-), ião amónio (NH_4^+) e amónia (NH_3) (IWA, 2000).

Segundo Vymazal (2007) os mecanismos de transformação de azoto envolvidos nas ZHA são vários e incluem a volatilização da amónia, amonificação, nitrificação, desnitrificação, fixação, absorção e assimilação pelas plantas, adsorção de ião amónio e anammox (Figura 2.11). No entanto, nem todos os processos de transformação de azoto em ZHA envolvem a remoção efetiva do azoto da água residual, como é o caso dos processos de nitrificação e de amonificação, que apenas convertem o azoto em outras formas de azoto para que possam ser utilizadas em outros processos de remoção de azoto (desnitrificação e volatilização da amónia) (Hammer, 1989).

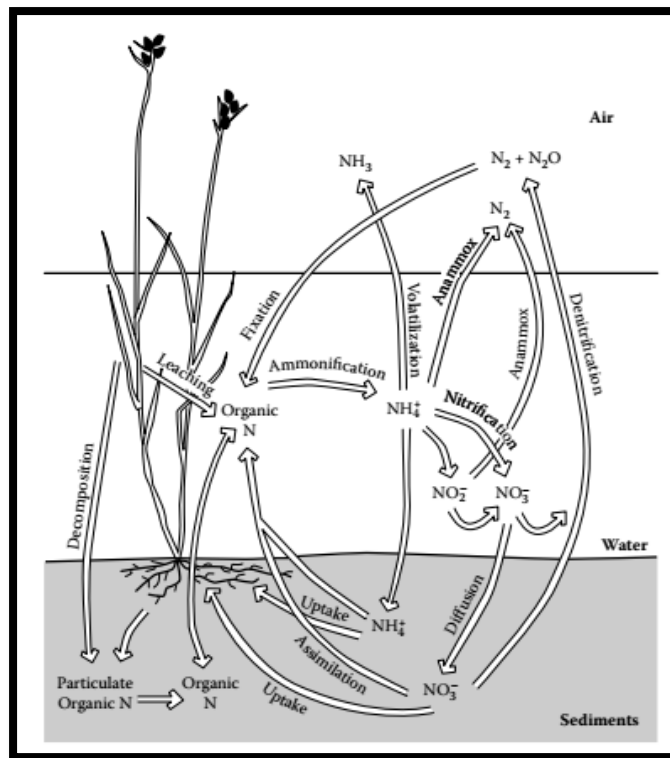


Figura 2.11 – Ciclo do azoto na ZHA. **Fonte:** Adaptado Kadlec & Wallace (2009).

Seguidamente será feita a descrição de cada um dos referidos processos.

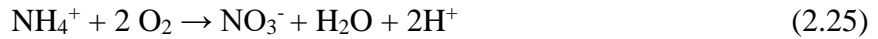
A descrição do mecanismo de remoção de NH_3 por volatilização encontra-se na secção 2.2.1.2 da presente dissertação. Poach *et al.* (2002) indica que em ZHA constituídas por solos e água não alcalinas, a perda de NH_3 pelo processo de volatilização é irrelevante, pelo simples facto de que menos de 1 % do azoto amoniacal está presente como NH_3 a valores inferiores a pH igual 8. No entanto, mais de 1 % do azoto amoniacal estará disponível para volatilização porque, em sistemas aberto, o NH_4^+ irá continuamente ser convertido em NH_3 de modo a repor o NH_3 perdido pela volatilização. Segundo Reddy & Patrick (1984) as perdas de NH_3 por

volatilização de solos e sedimentos inundados podem ser insignificantes se o pH for inferior a 7,5, ou não ser tão grave se for inferior a 8. Mas para um pH de 9,3 as perdas por volatilização podem ser significativas, é quando a proporção de NH_4^+ em relação ao NH_3 é de 1:1. Os mesmos autores referem ainda que a taxa de volatilização de NH_3 é também controlada pela concentração de NH_4^+ na água, temperatura, velocidade do vento, radiação solar, pelo tipo e número das plantas aquáticas, e indiretamente, pelo balanço de CO_2 entre a fotossíntese e a respiração. Poach *et al.* (2002) no tratamento de efluente de suinicultura em ZHA em escala piloto, obtiveram perdas médias de volatilização entre 7 a 16 % da carga de azoto aplicada (17 a 55 kg N ha⁻¹ d⁻¹), correspondendo a valores entre 12 a 28 % da remoção de azoto total, concluindo que a volatilização de NH_3 não era o mecanismo principal de remoção de azoto da água residual em ZHA, mas também não poderia ser ignorado.

Amonificação, também conhecida por mineralização, é definida como um processo de conversão biológica da matéria orgânica azotada (*e.g.* proteínas, aminoácidos, ureia, detritos da planta e de animais, e entre outros compostos orgânicos azotados) para NH_4^+ através da hidrólise e degradação bacteriana (Kadlec & Wallace, 2009). A mineralização pode acontecer tanto em condições aeróbias como condições anaeróbias, no entanto obtém-se maiores taxas de mineralização em zonas oxigenadas (IWA, 2000). Assim, o NH_4^+ produzido por este processo fica então disponível para outros processos, tais como, nitrificação, volatilização, adsorção, absorção pelas plantas (Vymazal, 2007). Em ZHA, a taxa de amonificação é dependente da temperatura, do pH, do rácio de carbono/azoto (C/N) residual, da disponibilidade dos nutrientes no solo, e das condições do solo (*e.g.* textura e estrutura) (Reddy & Patrick, 1984).

A nitrificação é definida como um processo biológico de conversão de NH_4^+ a NO_3^- que se realiza por dois passos sequenciais, sendo o primeiro passo da nitrificação a oxidação biológica de NH_4^+ a NO_2^- pela ação de bactérias do género *Nitrosomonas*, e o segundo passo da nitrificação a oxidação de NO_2^- a NO_3^- pela ação das bactérias do género *Nitrobacter*. Ambos os passos funcionam apenas sob condições aeróbias simplesmente pelo facto de esses microrganismos serem estritamente aeróbios, e podem ser representados pelas equações (2.23) e (2.24), respetivamente. A equação geral resultante da soma das referidas equações é representada pela equação (2.25) (Cervantes *et al.*, 2006).





Normalmente, em sistemas de tratamento biológico sob funcionamento estável, não acontece acumulação de grandes quantidades de NO_2^- pelo simples facto de a taxa de crescimento da *Nitrobacter* ser significativamente mais alta do que a de *Nitrosomonas*. Como resultado, a taxa de crescimento de *Nitrosomonas* geralmente controla a taxa global de nitrificação (WEF *et al.*, 2005). No entanto, Reddy & Patrick (1984) refere que o NO_2^- pode acumular em certa medida sob condições de pH com valor alto ou de temperatura baixa.

De acordo com Vymazal (1995), citado por IWA (2000), a nitrificação pode ser influenciada por vários fatores, nomeadamente pela: temperatura, pH, alcalinidade, fonte de carbono inorgânico, população microbiana, concentração de NH_4^+ e concentração de oxigénio dissolvido. Segundo Kadlec & Wallace (2009), as ZHA com sistemas de FSSV quando comparadas com as de FSSH, fornecem níveis mais altos de transferência de oxigénio, e conseqüentemente maior capacidade de nitrificação. As bactérias nitrificantes são organismos sensíveis e são extremamente suscetíveis a uma grande variedade de inibidores, incluindo altas concentrações de azoto amoniacal. Reddy & Patrick (1984) mencionam que elevadas concentrações de NH_4^+ fazem inibir a atividade da *Nitrobacter*, especialmente a valores elevados de pH, provavelmente devido a produção de NH_3 . Com base na relação estequiométrica, estima-se que o oxigénio consumido teoricamente pelas equações de reação (2.23) e (2.24) seriam cerca de 3,43 g O_2 por g de N- NH_4^+ oxidado e de 1,14 g O_2 por g de N- NO_2^- oxidado, respetivamente. Isto dá uma necessidade total de oxigénio cerca de 4,57 g O_2 por g de N- NH_4^+ oxidado a N- NO_3^- (Kadlec & Wallace, 2009). No entanto, tem sido referenciado um pouco menos de consumo de O_2 , cerca de 4,3 g O_2 por g de N- NH_4^+ oxidado (Metcalf & Eddy, 2003).

Segundo Kadlec & Wallace (2009), na nitrificação de NH_4^+ a NO_3^- é consumido aproximadamente cerca de 7,1 g de alcalinidade (como CaCO_3) por cada grama de NH_4^+ oxidado, devido à libertação de duas moles de iões H^+ por cada mole de NH_4^+ consumido. Portanto, a nitrificação resulta na diminuição da alcalinidade e do pH da água. Paul & Clark (1996), citado por Vymazal (2007) afirmam que o valor ótimo de pH pode variar de 6,6 a 8,0.

A desnitrificação é um processo biológico considerado como um importante mecanismo de remoção de azoto na maioria dos tipos de ZHA (Vymazal, 2007). Este consiste

na redução de NO_3^- a N_2 , pelas bactérias heterotróficas desnitrificantes (*e.g.* *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Gluconobacter*, *Alcaligenes*, *Thiobacillus*, *Rhodopseudomonas*, entre outros, sob condições anóxicas (sem oxigênio), pela seguinte sequência: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g})$, (Reddy & Patrick, 1984). Esta reação é irreversível e ocorre na presença de substrato orgânico disponível apenas sob condições anaeróbias ou anóxicas ($E_h = + 350$ a $+100$ mV), nas quais os organismos desnitrificantes podem usar o nitrato como aceitador de elétrons em vez do oxigênio (Vymazal, 2007). Para que a desnitrificação heterotrófica possa ocorrer é necessário a presença de uma fonte de carbono orgânico, *e.g.* sacarose. A degradação de 1 g de sacarose consome aproximadamente 1,74 g de nitrato, como pode ser ilustrada pela equação (2.26) (Schneider *et al.*, 2008):



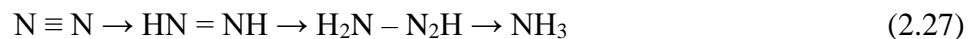
Metanol é o mais comum de usar como fonte externa de carbono devido à facilidade de assimilação pela bactéria desnitrificante e o seu baixo custo (Wasik *et al.*, 2001b). Para além da quantidade de fonte de carbono orgânico adicionada em função da quantidade de nitrato presente, existem outros fatores que influenciam o processo de desnitrificação como a ausência de oxigênio, potencial redox, humidade do solo, temperatura, pH, presença de microrganismos desnitrificantes, tipo de solo, matéria orgânica, concentração de nitrato e a presença de água sobrejacente (Reddy & Patrick, 1984)). Cooper *et al.* (1996) evidenciam que a presença de oxigênio dissolvido suprime a enzima necessária para a desnitrificação, sendo portanto um parâmetro crítico. Paul & Clark (1996) citado por Vymazal (2007) relatam que a faixa de pH ideal situa-se entre 6 e 8. A desnitrificação torna-se lenta, mas ainda pode permanecer significativa abaixo de pH 5 e desnitrificação por organotróficos é desprezável ou ausente abaixo de pH 4. Cooper *et al.* (1996) referem que o pH ótimo varia entre 7 e 8, no entanto, a alcalinidade produzida durante a desnitrificação pode resultar num aumento do pH.

Vymazal (2007) refere que a desnitrificação também é fortemente dependente da temperatura. As taxas de desnitrificação aumentam até um máximo na região de 60 a 75°C e depois diminuem rapidamente acima desta temperatura. Cooper *et al.* (1996) referem que a desnitrificação prossegue muito lentamente em temperaturas abaixo de 5°C.

Os processos de nitrificação e de desnitrificação podem ocorrer simultaneamente em solos alagados desde que existam zonas aeróbias e anaeróbias originadas pela interface solo-

rizosfera (Reddy & Patrick, 1984). Aliás, a libertação de oxigénio junto às raízes e rizomas das macrófitas, cria zonas de oxidação em volta daquelas que permitem as bactérias nitrificantes oxidar NH_4^+ em NO_3^- , por outro lado em espaços entre raízes aparecem zonas anóxicas, ou de redução por esgotamento de oxigénio, nos quais desenvolvem bactérias desnitrificantes que promovem a redução de NO_3^- em N_2 (Relvão, 1999). Segundo Moshiri (1993), uma vez que a água flui ao longo da ZH, a atividade aeróbica, muitas vezes remove oxigénio suficiente a ponto de criar um ambiente redutor que suporta a atividade bacteriana anaeróbica. Além disso, a profundidade da coluna de água no leito pode determinar a atividade aeróbica / anaeróbica.

A fixação biológica de azoto é o processo pelo qual o N_2 presente na atmosfera difunde para solução e é reduzido a NH_3 por bactérias autotróficas e heterotróficas, cianobactérias (algas azuis-verdes) e plantas superiores, de acordo com a sequência apresentada na eq. (2.27) (Kadlec & Wallace, 2009).



Vymazal (2007) evidencia que a maioria dos estudos indicam que a fixação de azoto no solo é superior sob condições anaeróbicas do que em condições aeróbias, independentemente da capacidade de fixar azoto seja distribuído entre bactérias aeróbias, facultativas, e estritamente anaeróbias.

A assimilação pelas plantas consiste na ocorrência de uma variedade de processos biológicos que convertem as formas inorgânicas de azoto tais como NH_4^+ e NO_3^- em compostos orgânicos que servem como blocos de construção para as células e tecidos, designadamente no crescimento das macrófitas, microrganismos e algas (Kadlec & Knight, 1996, citado por Vymazal, 2007). O NH_4^+ é a forma de azoto preferível para a assimilação porque é energeticamente mais reduzida do que o NO_3^- . No entanto, em ambientes ricos em NO_3^- , o NO_3^- pode tornar-se a fonte principal no processo de assimilação. O NH_4^+ é facilmente incorporado em aminoácidos por muitos autotróficos e heterotróficos microbianos (Kadlec & Knight, 1996, citado por Vymazal, 2007).

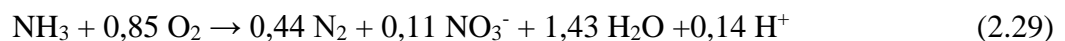
O NH_4^+ presente na água residual pode ser adsorvido aos detritos, sedimentos inorgânicos ou material de enchimento, por meio de uma reação de troca catiónica. Entretanto, em certas condições químicas da água, o NH_4^+ adsorvido pode ser facilmente

libertado. Por exemplo, quando a concentração de NH_4^+ na água residual diminui (e.g. como resultado do processo de nitrificação), acontecerá a libertação de alguns iões adsorvidos até recuperar o equilíbrio com a nova concentração. Da mesma forma, se a água residual sofrer um aumento da concentração de NH_4^+ , acontecerá um aumento de NH_4^+ adsorvido (Kadlec & Knight, 1996, citado por Vymazal, 2007).

O processo de oxidação anaeróbia de amónio, denominado de Anammox (anaerobic ammonia oxidation), consiste na conversão de NH_4^+ a N_2 , sob presença de NO_2^- e microrganismos (e.g. *candidatus Brocardia anammixidans*, *candidatus Kuenia stuttgartiensis*, *candidatus Scalindua sorokinii* e entre outros), e sob condições anaeróbias com o NO_2^- como aceitador de eletrões, de acordo com a eq. (2.28) (Mulder *et al.*, 1995; Dong & Sun, 2007; Kadlec & Wallace, 2009):



Aliado ao processo de anammox, existe uma etapa antecedente importante designada por nitrificação parcial, que consiste em transformar uma parte de NH_4^+ a NO_2^- sob condições aeróbias, para que o nitrito possa ser depois combinado com NH_4^+ e produzir N_2 . A química global, incluindo a formação de nitrito e requisitos de crescimento bacteriano, pode ser representada pela equação (2.29) (Kadlec & Wallace, 2009):



De acordo com a estequiometria anammox 1,9 g de O_2 é necessário para 1,0 g de N- NH_4 , que inclui o oxigénio necessário para converter NH_4^+ em NO_2^- (Sliekers *et al.*, 2002, citado por Vymazal, 2007), o que é muito menos do que o requisito de oxigénio para o padrão de nitrificação / desnitrificação. Comparadamente com o processo de nitrificação-desnitrificação, este processo autotrófico é uma alternativa de baixo custo, supostamente pode economizar 40% de oxigénio e não necessita de fonte de carbono orgânico para a desnitrificação (WEF *et al.*, 2005).

3. Materiais e Métodos

3.1 Caracterização físico-química da ARIEXP

A empresa de explosivos “X” dedica-se para além da venda de acessórios e de equipamentos, à produção de explosivos, tais como ANFO e emulsões, entre outros produtos.

A água residual da indústria de explosivos (ARIEXP) originada pela empresa “X” (da ordem de 400 L/dia) não é devida aos seus processos de fabricação mas resultante de efluente proveniente das operações de lavagem de equipamentos e de pavimentos da fábrica, bem como da lavagem de auto-tanques (de transporte de explosivos, à base de emulsão) que são recolhidos em bacias de retenção da bateria de tanques e da zona de estacionamento de auto-tanques.

Os efluentes depois de recolhidos são alvo de um pré-tratamento local. Este pré-tratamento consiste na quebra de quantidades de emulsão residual presentes no efluente através da adição de um detergente líquido, baseando-se no valor do balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) (ou seja, da razão entre o peso percentual dos grupos hidrofílicos sobre o peso percentual de grupos hidrofóbicos da molécula) do emulsionante e do detergente. O emulsionante utilizado apresenta um baixo BHL, que é destabilizado pelo elevado BHL do detergente, que origina a quebra da emulsão. Seguidamente é feita a recolha de resíduos de óleo no topo (que serão posteriormente queimados, no campo de queima), a água residual é recolhida em reservatórios e é encaminhada periodicamente (mensalmente) para um operador de resíduos autorizado a proceder à sua eliminação (o que constitui atualmente um custo avultado para a empresa).

Para o presente estudo utilizou-se ARIEXP pré-tratada na indústria através da separação de água e óleo no próprio local. A recolha (com recurso a depósitos de PVC de 1000 l de capacidade) e o transporte da ARIEXP foram realizados por um operador da empresa de explosivos “X”, e entregue ao Laboratório de Controlo de Qualidade de Águas e Águas Residuais da ESAB-IPBeja. No momento da receção do efluente, analisaram-se de imediato o seu pH, potencial redox, condutividade elétrica e oxigénio dissolvido.

A ARIEXP foi caracterizada através dos seguintes parâmetros físico-químicos: carência química de oxigénio, carência bioquímica de oxigénio, sólidos suspensos totais, azoto amoniacal, pH, potencial redox, condutividade elétrica, nitratos, nitritos, cloretos,

oxigênio dissolvido, dureza cálcica, dureza total, alcalinidade à fenolftaleína, alcalinidade total, azoto Kjeldahl, óleos e gorduras, hidrocarbonetos totais, cádmio e manganês.

Os procedimentos analíticos dos referidos parâmetros físico-químicos encontram-se descritos na seção 3.6.

A partir dos referidos parâmetros, também foi possível calcular: o índice de biodegradabilidade (razão CBO_5/CQO), a concentração de cálcio, a dureza magnésiana, a concentração de magnésio, o azoto orgânico, a concentração de bicarbonato, a concentração de carbonato e a concentração de hidróxidos. As concentrações de bicarbonato, carbonato e de hidróxidos foram determinadas pelo modelo de cálculo de alcalinidade "M5" depois de se ter considerado este como o melhor modelo a aplicar de entre os modelos avaliados (M1, M2, M3 e M4) e cuja fundamentação se encontra em Anexo II no marcador designado por "Bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos".

3.2 Unidade experimental desenvolvida

Com intuito de diminuir as concentrações na ARIEXP, nomeadamente de nitratos, azoto amoniacal, óleos e gorduras, matéria orgânica e hidrocarbonetos, foi avaliada a eficácia de uma sequência de três processos de baixo custo, designadamente precipitação química básica, carbonatação com o CO_2 atmosférico e afinação por ZHA (Figura 3.1).

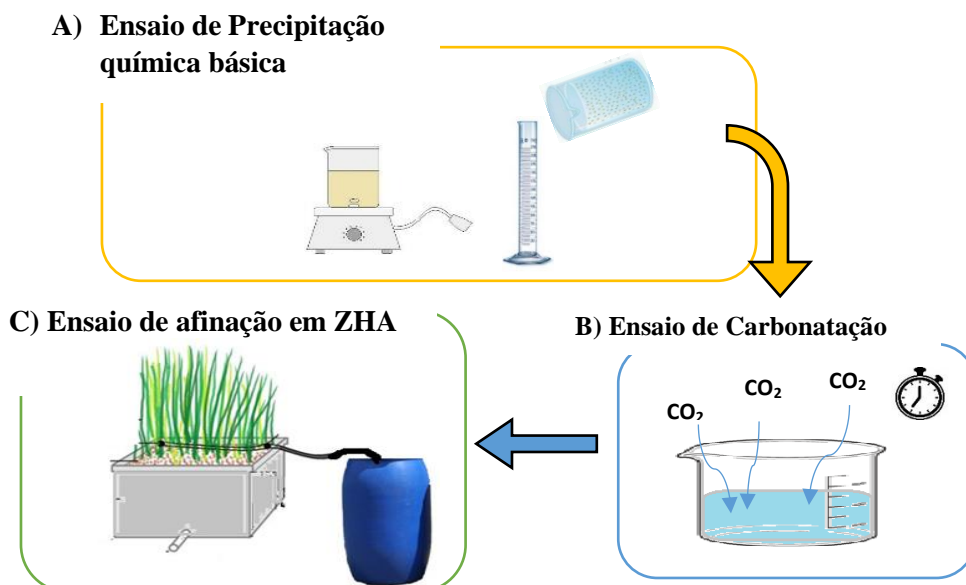


Figura 3.1 – Sequência de ensaios realizados, A, B e C. **Fonte:** O próprio autor.

3.3 Ensaio de precipitação química básica e de sedimentação

3.3.1 Estudo das condições experimentais de precipitação química e de sedimentação

Os ensaios de precipitação química básica iniciaram-se com a preparação da solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a 200 g L^{-1} da marca Hidracal produzida pela Calcidrata – Indústrias de Cal, S.A. Com a finalidade de estudar a influência da dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aplicada no tratamento da ARIEXP, foram adicionados a 1 L de ARIEXP (e registados) diferentes volumes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 200 g L^{-1} correspondentes à obtenção de valores de pH igual a 9, 9,5, 10, 10,5, 11, 11,5, 12 e 12,5. Durante o processo de precipitação, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicionado foi homogeneizado com o efluente, com auxílio da placa agitadora magnética e de magnetes, a uma velocidade de rotação de 3 Stirrer (entre uma escala de 1 a 10 Stirrer) durante cerca de 1 minuto.

Após o período de agitação, os efluentes tratados por precipitação química básica a diferentes doses de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, foram imediatamente transferidos para provetas normalizadas de 1000 mL com 37 cm de altura, a fim de estudar as condições de sedimentabilidade, nomeadamente, a identificação do tipo de sedimentação que estava a ocorrer, e o volume e altura das lamas sedimentadas ao longo do tempo, durante 46 minutos. Finalizado o período de sedimentabilidade das lamas (como se observa na Figura 3.2), procedeu-se à caracterização físico-química do sobrenadante.

Por forma a obter uma melhor reprodutibilidade dos resultados efetuaram-se três ensaios de tratamento da ARIEXP por precipitação química básica e de sedimentação das lamas, com as mesmas condições aqui descritas.



Figura 3.2 – Ilustração do ensaio de precipitação química básica realizado com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para as diferentes doses de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aplicadas, correspondentes a pH igual a 9, 9,5, 10, 10,5, 11, 11,5, 12 e 12,5, após a operação de sedimentação.

3.3.2 Caracterização da água residual pré-tratada por precipitação química básica

A ARIEXP pré-tratada por precipitação química básica com Ca(OH)_2 foi caracterizada pelos seguintes parâmetros físico-químicos: carência química de oxigénio, carência bioquímica de oxigénio, azoto amoniacal, pH, potencial redox, condutividade elétrica, dureza cálcica, concentração de cálcio, dureza total, dureza magnésiana, concentração de magnésio, alcalinidade à fenolftaleína, alcalinidade total, hidrocarbonetos totais e volume de lamas. O índice de Langelier e o pH foram determinados ao 6º e 14º dia (na presença de lamas) e ao 16º dia (já na ausência de lamas) após o ensaio de precipitação, para as diferentes doses de Ca(OH)_2 aplicadas, correspondentes a pH igual a 9, 9,5, 10, 10,5, 11, 11,5, 12 e 12,5. As concentrações de bicarbonato, carbonato e de hidróxidos foram determinadas a partir do modelo "M5" de cálculo de alcalinidade de bicarbonatos, carbonatos e de hidróxidos.

Os procedimentos analíticos dos referidos parâmetros físico-químicos encontram-se na secção 3.6.

3.4 Ensaio de carbonatação com CO_2 atmosférico

3.4.1 Estudo das condições experimentais de carbonatação natural

Após a seleção da melhor dose de Ca(OH)_2 e respetivo pH a aplicar ao tratamento da ARIEXP por precipitação química básica (descrita na secção 3.3.1 e 3.3.2), procedeu-se da mesma forma ao ensaio de precipitação química básica com aplicação da dose de Ca(OH)_2 , para o pH selecionado, para tratar cerca de 5 L de ARIEXP. Após esta última etapa e de sedimentação das lamas procedeu-se imediatamente ao ensaio de carbonatação natural. O ensaio de carbonatação natural consistiu em deixar a ARIEXP tratada por precipitação química básica, em repouso ao longo do tempo, à temperatura ambiente e em contacto com o ar atmosférico, durante um período de 11 dias, em garrações de água de 5 L com uma área superficial de 189 cm^2 , dentro do laboratório.

Por forma a obter uma melhor reprodutibilidade dos resultados efetuaram-se três ensaios de tratamento da ARIEXP por precipitação química básica e de sedimentação das lamas seguida por carbonatação natural, com as mesmas condições aqui descritas, conforme se poderá ver na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Ilustração do ensaio de carbonatação natural (com três tratamentos), para a dose de Ca(OH)_2 selecionada correspondente ao valor de pH igual a 10.

3.4.2 Caracterização da água residual pré-tratada por precipitação química básica e seguida por carbonatação natural

A ARIEXP pré-tratada por precipitação química básica com Ca(OH)_2 foi durante o ensaio de carbonatação natural, caracterizada diariamente durante 11 dias pelos seguintes parâmetros físico-químicos: azoto amoniacal, pH, potencial redox, condutividade elétrica, dureza cálcica, concentração de cálcio, dureza total, dureza magnésiana, concentração de magnésio, alcalinidade à fenolftaleína, alcalinidade total e temperatura. O índice de Langelier também foi determinado, mas apenas ao fim de 11 dias de ensaio de carbonatação. As concentrações de bicarbonato, carbonato e de hidróxidos foram determinadas a partir do modelo “M5” de cálculo de alcalinidade de bicarbonatos, carbonatos e de hidróxidos.

Os procedimentos analíticos dos referidos parâmetros físico-químicos encontram-se na secção 3.6.

3.5 Ensaio de afinação da ARIEXP tratada por precipitação química básica com Ca(OH)_2 e carbonatação natural em ZHA

3.5.1 Descrição da instalação de ZHA

Os ensaios de afinação do efluente a tratar foram realizados à escala piloto, num leito subsuperficial vertical que se encontrava operacional e que tinha sido previamente construído pela autora Almeida (2012) no ano de 2005. Esta instalação é composta por: um leito piloto com uma área superficial de $0,24 \text{ m}^2$ e dimensões (L×H) de $0,4 \times 0,7 \text{ m}$; contém uma torneira com controlo do nível de água; plantada com *Vetiveria zizanioides* em agregados leves de argila expandida do tipo Filtralite® NR 10-20 mm (tradicionalmente chamado por Leca); com

distribuição de efluente através de dispersores uniformemente distribuído pela superfície do leito, bomba submersível; e reservatório de alimentação com capacidade de 125 L.

Na Figura 3.4 pode-se observar uma fotografia do leito com escoamento em modo fluxo sub-superficial vertical descendente, com alimentação contínua e a céu aberto. O leito apresenta uma inclinação de 2% relativamente à horizontal, para um bom escoamento hidráulico.

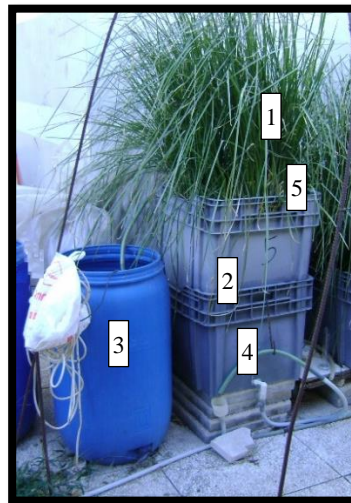


Figura 3.4 – Instalação de ZHA à escala piloto com sistema de fluxo sub-superficial vertical utilizada para afinar o efluente tratado por precipitação química básica e por carbonatação natural. **Legenda:** 1 - *Vetiveria zizanioides*; 2 - leito; 3 - reservatório de alimentação contendo no seu interior uma bomba submersível; 4 – sifão de controlo do nível de saída do efluente; 5 - sistema de tubagem de transporte de água contendo gotejadores de caudal regulável.

3.5.2 Metodologia aplicada para preparar o efluente a tratar por afinação em ZHA

Á medida que se iam desenvolvendo os ensaios, o efluente a utilizar na afinação em ZHA com *Vetiveria zizanioides* foi a ARIEXP tratada por precipitação química básica com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, à dose de cal seleccionada, sujeita a carbonatação natural e, posteriormente diluída (7:125) com água da torneira para as concentrações pretendidas. Consoante os ensaios a efectuar, adicionou-se ainda sacarose a este efluente diluído.

O estudo do tratamento do efluente por afinação em ZHA foi dividido em duas partes, sendo:

- A primeira parte, ensaios I a III, consistiu no estudo da influência da variação da carga hidráulica aplicada na remoção do azoto amoniacal, ocorrendo os mesmos sem aplicação da taxa de inundação (TI) a fim de possibilitar uma maior conversão de azoto amoniacal a nitratos. Não houve adição de sacarose;
- A segunda parte, ensaios IV a VII, consistiu no estudo da influência da carga mássica de matéria orgânica aplicada (lida em termos de CQO) sobre a remoção de nitrato, através da adição de diferentes concentrações de sacarose, sob a mesma carga hidráulica aplicada (em torno de $90 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) e à taxa de inundação de 25 % a fim de possibilitar a criação de maior zonas anóxicas para redução do nitrato a azoto molecular.

Os ensaios de afinação do efluente em ZHA estudados, compostos por vários tratamentos com condições aproximadamente semelhantes, foram realizados sequencialmente, de I a VII. As condições experimentais aplicadas nestes dois estudos estão representadas no Quadro 3.1.

Importa referir que, no início dos ensaios, o efluente a utilizar na ZHA já tinha sido sujeito a 3 dias de carbonatação natural, e o número de dias foi aumentando ao longo do tratamentos até ao tratamento n.º 24, ao fim do qual se renovou o efluente tratado com precipitação química básica com Ca(OH)_2 à dose de cal selecionada e diluído com água da torneira, a uma taxa (3,5:125) ainda maior do que tinha sido usada nos outros ensaios de I a VI.

O tempo de retenção hidráulico foi determinado experimentalmente, apenas para os ensaios IV a VII, e corresponde o tempo de contacto entre o efluente a tratar e os microrganismos. A taxa de inundação corresponde a uma medida do nível de água dentro de um leito que é mantido abaixo da superfície do leito.

Quadro 3.1 – Condições experimentais aplicadas à entrada do leito (N=1).

Ensaio	Tratamento n°:	Características físico-químicas do efluente a introduzir				Características operatórias aplicadas ao leito			
		Nº de dias após carbonatação natural	Conc. de azoto amoniacal (mg/l N-NH ₄ ⁺)	Conc. de nitritos (mg N-NO ₂ - L ⁻¹)	Conc. de nitratos (mg N-NO ₃ - L ⁻¹)	CQO (mg O ₂ L ⁻¹)	C _h (L m ⁻² d ⁻¹)	TRH (h)	TI (%)
I	1	3	70,0	0,546	48,8	87	154,1	-	0
	2	4	67,2	0,570	70,2	57	118,5	-	
	3	5	61,6	0,546	76,3	62	112,6	-	
	4	7	47,6	0,639	103,0	-	112,6	-	
II	5	10	42,0	0,580	108,0	-	47,4	-	0
	6	11	47,6	0,608	106,3	-	53,3	-	
	7	12	44,8	0,611	101,8	-	53,3	-	
	8	13	33,6	0,583	68,4	-	53,3	-	
	9	14	42,0	0,766	116,1	-	53,3	-	
	10	15	23,9	0,741	99,3	-	59,3	-	
	11	17	18,4	0,769	125,9	-	44,4	-	
III	12	19	23,0	0,763	127,0	-	83,0	-	0
	13	21	10,1	0,852	145,0	-	65,2	-	
IV	14	25	3,2	0,831	150,4	170	88,9	18	25
	15	26	6,4	0,859	148,7	265	80,0	19	
V	16	27	4,6	0,902	139,1	570	80,0	19	25
	17	28	5,5	0,927	150,9	582	115,6	16	
	18	29	3,7	0,840	140,4	498	103,7	17	
	19	31	3,7	0,868	144,6	490	59,3	21	
	20	32	5,5	0,955	146,7	497	68,1	20	
	21	33	4,6	1,054	137,4	397	85,9	18	
VI	22	34	3,7	0,961	141,1	833	80,0	19	25
	23	35	4,6	0,961	160,0	920	77,0	19	
	24	36	3,7	1,091	140,8	965	83,0	19	
VII	25	2	30,4	0,347	61,8	487	65,2	20	25
	26	4	32,2	0,465	56,3	578	77,0	19	
	27	5	28,5	0,515	59,3	683	71,1	20	
	28	6	32,2	0,620	59,1	555	65,2	20	
	29	7	32,2	0,471	68,0	530	91,9	18	
	30	9	31,3	0,552	62,0	490	85,9	18	

3.5.3 Manutenção do sistema e monitorização dos parâmetros físico-químicos

Durante o trabalho, observou-se o estado geral das plantas (*i.e.* se apresentava sinais de toxicidade tais como enrolamento das folhas e aparecimento de cor amarela, às condições operatórias aplicadas). Foi feita diariamente (com exceção do domingo), cerca de duas a três vezes, a manutenção da ZHA à escala piloto a fim de averiguar:

- 1) A funcionalidade do circuito hidráulico (*i.e.* ajustamento dos caudais hidráulicos aplicados com auxílio do cronómetro e de uma proveta);
- 2) Se havia as condições meteorológicas propícias à precipitação, e nesse caso, seriam cobertas por um plástico impermeável de modo a proteger a instalação e assim evitar a alteração das condições experimentais aplicadas sobre os leitos, não sendo assim necessário registar a pluviosidade.

Diariamente (com exceção do domingo), ao início do dia, por volta das 10 h efetuaram-se recolhas de amostras (cerca de 0,5 L), uma amostra à entrada do leito (reservatório de alimentação) e outra à saída do leito, tendo sido analisados imediatamente após a recolha, os seguintes parâmetros: pH, temperatura do ar, condutividade, potencial redox, oxigénio dissolvido, azoto amoniacal, nitritos, nitratos, CQO, caudal de entrada e caudal de saída.

Quando não era possível analisar as amostras recolhidas (com exceção dos seguintes parâmetros: pH, temperatura, condutividade, potencial redox e oxigénio dissolvido que eram medidos na hora), estas seriam guardadas em garrafas plásticas de água e conservadas de acordo com as exigências das análises a efetuar segundo APHA (2013).

As amostras foram sempre recolhidas sob regime de alimentação contínuo, ou seja, gota a gota, permitindo assim uma maior homogeneidade da amostra.

3.6 Metodologia Analítica

Apresenta-se no Quadro 3.2 um breve resumo dos métodos analíticos utilizados para avaliar os diferentes parâmetros, nos ensaios de caracterização da ARIEXP, de caracterização da ARIEXP tratada por precipitação química básica, da caracterização da ARIEXP tratada por precipitação química básica seguida por carbonatação natural, e da caracterização da ARIEXP tratada por precipitação química básica, carbonatação natural seguida por afinação em ZHA.

Quadro 3.2 – Métodos utilizados para os diferentes parâmetros físico-químicos.

Parâmetros	Método	Referência
CQO	Colorimétrico de refluxo fechado (5220-D)	APHA (2013)
CBO ₅	Manométrico (5210 D.)	APHA (2013)
Sólidos Suspensos Totais	Gravimétrico (2540 D)	APHA (2013)
Azoto amoniacal	Destilação (4500-NH ₃ B e C.)	APHA (2013)
pH	Potenciométrico (4500- H ⁺)	APHA (2013)
Potencial Redox	Potenciométrico (2580)	APHA (2013)
Condutividade Elétrica	Potenciométrico (2510)	APHA (2013)
Nitratos	Salicilato de sódio	Rodier (1989)
Nitritos	Colorimétrico (4500-NO ₂ ⁻ B)	APHA (2013)
Cloretos	Mohr (4500-Cl ⁻ B.)	APHA (2013)
Oxigénio dissolvido	Winkler modificado (4500-O C.)	APHA (2013)
Dureza Cálcica e Cálcio	Volumetria de complexação com EDTA (3500-Ca B.)	APHA (2013)
Dureza Total	Volumetria de complexação com EDTA (2340 C.)	APHA (2013)
Dureza magnesiana e magnésio	Determinação por diferença entre total e cálcica	Sawyer & MCCarty (1978)
Alcalinidade à Fenolftaleína e Alcalinidade Total	Titulometria de neutralização (2320 B.)	APHA (2013)
Azoto Kjeldahl	Kjeldahl (4500-N _{org} B)	APHA (2013)
Óleos e Gorduras	Soxhlet (5520 D.)	APHA (2013)
Hidrocarbonetos Totais	Espectrofotometria de Infra-Vermelho	¹
Metais pesados (Cádmio, Manganês, Cobre, chumbo, crómio, zinco)	Espectrometria de absorção atômica por chama	APHA (2013)
Temperatura	Termométrico (2550 B.)	APHA (2013)
Bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos	Modelos de Alcalinidades	Sawyer & MCCarty (1978); APHA (2013); Rounds (2013)
Índice de apreciação de uma água	Índice de Saturação (2330 B.)	APHA (2013)
Velocidade de Sedimentação	Talmadge & Fitch	Ramalho (1996)

¹ Boletim de análise fornecido pela empresa.

No Anexo II encontra-se uma descrição pormenorizada da metodologia aplicada na determinação de cada dos parâmetros apresentados no Quadro 3.2.

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Controlo de Qualidade de Águas e Águas Residuais da ESAB-IPBeja, exceto as análises de hidrocarbonetos totais que foram realizadas pela empresa QUIMITESTE – Engenharia e Tecnologia, Lda.

4. Resultados e Discussão

No presente trabalho utilizou-se os softwares *Excel* e o *STATISTICA 8* para tratamento e representação dos dados.

4.1 Caracterização físico-química da ARIEXP

Visualmente a ARIEXP é uma mistura homogênea, turva, de cor esbranquiçada, como se poderá observar na Figura 4.1, e emana um cheiro característico a combustível, devido a uma das matérias-primas utilizadas na formação de explosivos ANFO e/ou de emulsão (DNPL, 2010a).



Figura 4.1 - ARIEXP contida num garrafão.

A caracterização físico-química da ARIEXP encontra-se resumida no Quadro 4.1 (e no Quadro IV.1 do Anexo IV).

Quadro 4.1 - Caracterização físico-química da ARIEXP.

Parâmetros	Unidades	N ^a	Média ± Desvio Padrão
CQO	mg O ₂ L ⁻¹	3	5922 ± 1711
CBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	3	50 ± 34
CBO ₅ / CQO	-	3	0,009 ± 0,006
Sólidos suspensos totais	mg L ⁻¹	2	126 ± 3
Azoto amoniacal	mg N-NH ₄ L ⁻¹	2	1553,9 ± 23,1
pH	Sorensen	3	7,63 ± 0,11
Potencial Redox	mV	3	114,7 ± 74,3
Condutividade Elétrica	mS cm ⁻¹	3	12,21 ± 0,11
Nitratos	mg L ⁻¹	3	7233 ± 47
Nitritos	mg N L ⁻¹	3	10,96 ± 0,13
Cloretos	mg L ⁻¹	3	290,0 ± 4,7
Oxigénio dissolvido	mg O ₂ L ⁻¹	3	6,505 ± 0,054
Dureza Cálcica	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	203,4
Cálcio	mg L ⁻¹	1	81,4
Dureza Total	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	406,8
Dureza Magnésiana	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	203,4
Magnésio	mg L ⁻¹	1	49,4

(Continuação do **Quadro 4.1**)

Alcalinidade à Fenolf.	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	47
Alcalinidade Total	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	560
N-Kjeldahl	mg N-Kj. L ⁻¹	2	1897,4 ± 0,0
N- Orgânico	mg N . L ⁻¹	2	343,5 ± 23,1
Óleos e Gorduras	mg L ⁻¹	1	285,3
Hidrocarbonetos Totais	mg L ⁻¹	1	46,0
Cádmio	mg Cd L ⁻¹	1	< 0,02
Manganês	mg Mn L ⁻¹	1	0,504
Bicarbonato	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	558,2
Carbonato	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	2,2
Hidróxido	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	2,0E-02

Como se pode observar no Quadro 4.1, a ARIEXP apresenta um pH de 7,63. Em relação ao potencial redox, este é positivo com valor de +114 mV, o que indica que o efluente apresenta um ambiente oxidativo (Kadlec & Wallace, 2009). A condutividade elétrica obtida foi de 12,21 mS cm⁻¹, portanto é um efluente com uma mineralização elevada (> 800 µS cm⁻¹) (Osmonics, 1997).

No que se refere aos valores de CQO, CBO₅ e índice de biodegradabilidade (razão CBO₅/CQO) da ARIEXP obtiveram-se 5922 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹ e 0,009, respetivamente. Estes valores evidenciam dois aspetos, por um lado a ARIEXP apresenta um elevado teor de matéria orgânica, e por outro lado indica que o efluente é de difícil biodegradabilidade por apresentar um índice de biodegradabilidade muito reduzido. O elevado conteúdo de matéria orgânica presente na ARIEXP poderá estar relacionado com alguma quantidade residual de detergente utilizado para quebrar a emulsão residual do efluente e/ou a alguns dos aditivos utilizados na formação dos explosivos.

A nível de azoto, a ARIEXP apresenta elevadas concentrações de nitrato e de azoto amoniacal, da ordem de 7233 mg L⁻¹ e 1554 mg N-NH₄⁺ L⁻¹, respetivamente. Apresenta ainda uma quantidade considerável de matéria orgânica azotada, 344 mg N L⁻¹ e uma quantidade insignificante de nitritos, 11 mg N L⁻¹. As elevadas concentrações de nitrato e de amónia são característicos neste tipo de efluentes, uma vez que estes são utilizados como principais matérias-primas. Ghafari *et al.* (2008) reportaram a existência de indústrias de explosivos em geral, com níveis de concentração de nitratos superiores a 1000 mg L⁻¹ N-NO₃⁻ (ou seja, superiores a 4427 mg L⁻¹ NO₃⁻).

Observando os valores de dureza total, verifica-se que a ARIEXP apresenta uma dureza total de 406,8 mg L⁻¹ CaCO₃, que de acordo com Sawyer & McCarty (1978), é classificada como uma água muito dura (> 300 mg L⁻¹ CaCO₃).

Com base nos valores de alcalinidade total (com valor de $560 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$) e da dureza total ($406,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$) é possível averiguar se a dureza carbonatada corresponde à alcalinidade total ou à dureza total, consoante se verifique que a alcalinidade total < dureza total e alcalinidade total \geq dureza total, respetivamente (Sawyer & McCarty, 1978). Neste caso concreto, verifica-se que a alcalinidade total é superior à dureza total o que indica que a dureza carbonatada corresponde à dureza total, ou seja com valor de $406,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$. A determinação da dureza carbonatada é especialmente necessária quando se pretende reduzi-la por aquecimento ou por adição de hidróxido de cálcio (como é o caso do presente trabalho).

A principal componente de contribuição para a alcalinidade total, com valor de $560 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, é a de bicarbonatos com valor de $558,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, comparativamente com a de carbonato e hidróxidos com valores de 2,2 e $2,0\text{E}-02 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$, respetivamente.

A nível de sólidos suspensos totais e de óleos e gorduras a ARIEXP apresenta 126 e $285,3 \text{ mg L}^{-1}$, respetivamente.

Na impossibilidade de comparar as características da ARIEXP da empresa de explosivos "X" com as características de outras indústrias que envolvem a produção do mesmo tipo de explosivos (ANFO e emulsão), uma vez que a literatura nesta matéria se apresenta escassa, procurou-se comparar as mesmas com as análises realizadas anteriormente pela empresa de explosivos "X", a fim de averiguar a variabilidade temporal da composição da ARIEXP. Comparando os atuais resultados analíticos da ARIEXP com a dos vários anos (Novembro de 2006 e Maio de 2010) constantes no Quadro 4.2, para os vários parâmetros físico-químicos, verifica-se que existe uma variabilidade da concentração de nitratos, cloretos, cálcio, magnésio e sólidos suspensos, ao longo do tempo. Esta variação poder-se-á dever ao grau de diluição a que é feita a lavagem de equipamentos, pavimentos da fábrica e de auto-tanques (que transportam explosivos, a base de emulsão) ou então ao grau de contaminação em que estas áreas de lavagem se apresentam. Em relação ao valor de pH, este varia ao longo das amostragens, entre pH ligeiramente alcalino e ligeiramente ácido, mas bastante próximo da neutralidade. A nível da concentração de bicarbonato, esta tem aproximadamente o mesmo valor.

O Quadro 4.2 apresenta também alguns valores limite de emissão (VLE) de parâmetros físico-químicos relativos à admissibilidade de um efluente ser descarregado em

meio hídrico (conforme *Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto* no seu Anexo XVIII). Embora no presente trabalho não tenham sido determinados os restantes parâmetros físico-químicos constantes nas normas de descarga em meio hídrico, e cuja determinação é imprescindível na previsão relativamente à admissibilidade do efluente, mas desde já, por comparação com os valores obtidos da ARIEXP é possível verificar que a ARIEXP apresenta parâmetros cujos valores ultrapassam os VLE respeitantes à descarga em meio hídrico, nomeadamente de: CQO, CBO₅, SST, azoto amoniacal, nitratos, N-Kjeldahl e óleos e gorduras.

Quadro 4.2 - Variabilidade temporal da composição da ARIEXP e comparação dos resultados analíticos da amostra da ARIEXP com os valores limite de emissão na descarga em meio hídrico.

Parâmetros	Unidade	Resultados analíticos			Descarga em meio hídrico
		Presente trabalho	Novembro de 2006	Mai de 2010	VLE (Decreto-Lei n.º236/98)
CQO	mg L ⁻¹	5922 ± 1711	-	-	150
CBO ₅	mg L ⁻¹	50 ± 34	-	-	40
SST	mg L ⁻¹	126 ± 3	43	-	60
Azoto amoniacal	mg N-NH ₄ L ⁻¹	1553,9 ± 23,1	-	-	7,77
pH	Sorensen	7,63 ± 0,11	6,5	7,8	6,0 – 9,0
Condutividade Elétrica	mS cm ⁻¹	12,21 ± 0,11	-	7,265	-
Nitratos	mg L ⁻¹	7233 ± 47	9700	2867,5	50
Nitritos	mg N L ⁻¹	10,96 ± 0,13	-	-	-
Cloretos	mg L ⁻¹	290,0 ± 4,7	633	235,6	-
Cálcio	mg L ⁻¹	81,4	-	45,2	-
Magnésio	mg L ⁻¹	49,4	-	7,3	-
N-Kjeldahl	mg N-Kj. L ⁻¹	1897,4 ± 0,0	-	-	15
Óleos e Gorduras	mg L ⁻¹	285,3	-	-	15
Hidrocarbonetos Totais	mg L ⁻¹	46,0	-	-	-
Cádmio	mg Cd L ⁻¹	< 0,02	<0,02	-	0,2
Manganês	mg Mn L ⁻¹	0,504	0,95	0,055	2
Bicarbonato	mg L ⁻¹ CaCO ₃	558,2	-	595,6	-

4.2 Estudo do tratamento da ARIEXP pelo processo de precipitação química básica com Ca(OH)_2

Neste subcapítulo pretende-se determinar a quantidade ótima de Ca(OH)_2 a aplicar à ARIEXP no processo de precipitação química, que permita obter por um lado uma maior remoção de vários poluentes por efeito de “varredura” e por outro lado um menor volume de lamas geradas e um menor consumo de Ca(OH)_2 aplicada. A dosagem ótima de Ca(OH)_2 está relacionada com a precipitação de carbonato de cálcio e de hidróxido de magnésio, que podem ocorrer simultaneamente (Davis, 2010), tal como foi descrito na Secção 2.2.1.1, nomeadamente nas equações 2.3, 2.4, 2.5 e 2.6. Nesse sentido, foram aplicados diferentes volumes de Ca(OH)_2 a 200 g L^{-1} (correspondentes a dosagens de Ca(OH)_2 na gama de 2 a $19 \text{ g de Ca(OH)}_2 \text{ L}^{-1}$ de água residual a tratar) a fim de testar diferentes gamas de pH (de 9 a 12,5, em intervalos de 0,5 de pH) conforme é apresentado nas Figuras 4.2 a 4.7. Assim monitorizou-se: a condutividade elétrica, as concentrações de cálcio, magnésio, hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos, o azoto amoniacal, a carência química de oxigénio, os hidrocarbonetos totais, o volume de lamas originadas, a etapa da sedimentação e o índice de Langelier, em função da dose de Ca(OH)_2 aplicada. Os valores dos vários parâmetros físico-químicos apresentados nas figuras seguintes encontram-se nos Quadros V.1 e V.2 do Anexo V.

4.2.1 Efeito da dose de Ca(OH)_2 aplicada sobre o pH e a condutividade elétrica

A Figura 4.2 ilustra o efeito da quantidade de Ca(OH)_2 adicionada por litro de ARIEXP a tratar sobre o pH e a condutividade elétrica. Pode-se observar que para atingir os valores de pH de 9; 9,5; 10; 10,5; 11; 11,5; 12 e 12,4 foram necessários valores de 2,9; 5,8; 7,8; 9,3; 10,1; 10,5; 11,9 e $19,0 \text{ g de Ca(OH)}_2 \text{ L}^{-1}$ de ARIEXP a tratar, respetivamente. Verifica-se que a adição de Ca(OH)_2 contribui para um aumento do valor do pH mas não de uma forma linear, ou seja, a aplicação crescente de quantidades de Ca(OH)_2 entre os 3 a $10,5 \text{ g L}^{-1}$ faz aumentar significativamente os valores de pH e, portanto, uma diferença mínima na quantidade adicionada de Ca(OH)_2 provoca um aumento significativo de pH. Este comportamento também foi observado por Ramalho (1996) numa neutralização com cal em um efluente industrial.

Renou *et al.* (2009), ao estudarem o pré-tratamento de três amostras diferentes de lixiviados brutos de aterro sanitário com precipitação química com Ca(OH)_2 , utilizaram cerca

de 1,8; 3 e 4 g L⁻¹ de Ca(OH)₂ para atingir um pH igual a 10. No presente trabalho foram necessários cerca de 8 g L⁻¹ para que a ARIEXP apresentasse um pH igual a 10. Esta diferença de consumo de Ca(OH)₂ entre ARIEXP e os lixiviados de aterro sanitário poder-se-à dever à diferença entre as características físico-químicas da água residual, nomeadamente do pH e alcalinidade inicial da água ou ainda da concentração inicial do ião amónio. Relativamente a este último parâmetro físico-químico, a transformação de ião amónio a amónia, de acordo com a equação 2.7, envolve consumo de iões OH⁻ pelo que requer uma maior adição de Ca(OH)₂ quanto maior a concentração de ião amónio. No presente trabalho, a ARIEXP apresenta uma concentração de azoto amoniacal na ordem de 1553,9 mg N-NH₄⁺ L⁻¹ enquanto que os três lixiviados estudados por Renou *et al.* (2009) apresentavam concentrações inferiores: 468, 370 e 727 mg NH₄⁺ L⁻¹.

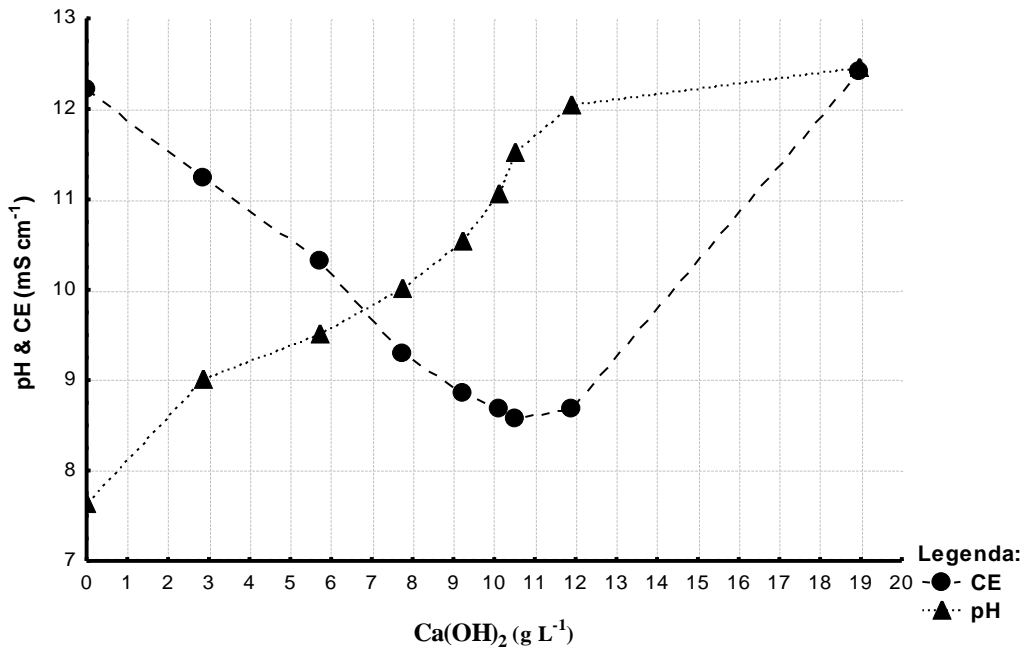


Figura 4.2 – Evolução do pH e da condutividade elétrica em função da dose de Ca(OH)₂ aplicada por cada litro de efluente a tratar (N = 3).

A condutividade elétrica corresponde à medida da capacidade dos iões presentes na água residual em conduzir corrente elétrica e o seu valor aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de sais. As reduções dos valores de condutividade elétrica devem-se às precipitações químicas de sais orgânicos e inorgânicos (Eduardo, 2007).

Observando a variação da condutividade elétrica, verifica-se que a condutividade elétrica diminui com o aumento da dose de Ca(OH)₂ aplicada, atingindo uma remoção

máxima de 29,1 % quando se adiciona cerca de 10,5 g de Ca(OH)_2 , que corresponde a um pH de afluente de 11,5. A partir desse valor a condutividade começa a subir. Renou *et al.* (2009) obtiveram máximas remoções de condutividade para as diferentes amostras de lixiviados com valores de 5,9, 33,9 e 21,4 % com aplicação das doses de 4, 2 e 6 g L^{-1} , respetivamente.

4.2.2 Efeito da dose de Ca(OH)_2 aplicada sobre a $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ e $[\text{HCO}_3^-]$ na solução

Com intuito de analisar a influência da dose de Ca(OH)_2 aplicada sobre os parâmetros de bicarbonato, carbonato e hidróxido nos ensaios de precipitação, e ao mesmo tempo querendo evitar a sua determinação por métodos analíticos, procurou-se determinar as concentrações das respetivas espécies, recorrendo ao modelo de cálculo de alcalinidade de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos que melhor poderia reproduzir o sistema de equilíbrio $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_2$, entre os cinco modelos avaliados M1, M2, M3, M4 e M5.

As expressões de cálculo utilizadas para a determinação das concentrações de carbonato, bicarbonato e hidróxido, para os modelos M1, M2, M3, M4 e M5, encontram-se no Anexo III. Para aplicação dos referidos modelos foram utilizados valores de vários parâmetros determinados analiticamente nos ensaios de precipitação, tais como o pH, a condutividade elétrica, a temperatura, a alcalinidade total e a alcalinidade à fenolftaleína, constantes no Quadro V.1 do Anexo V.

No Quadro 4.3 encontra-se apresentado, resumidamente, os resultados obtidos (cujos cálculos se encontram detalhadamente apresentados nos Quadros V.3 a V.7 do Anexo V) a nível das concentrações (em mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido, para cada modelo avaliado (M1, M2, M3, M4 e M5). No Quadro 4.4 apresenta-se a comparação entre as frações molares de carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono (\approx ácido carbónico) obtidas do sistema de equilíbrio $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_2$ e aquelas determinadas a partir dos resultados do modelo M4 e modelo M5. Estes resultados foram determinados pelas expressões constantes no final do Anexo III.

Tendo presente os Quadros 4.3 e 4.4 é possível verificar o seguinte:

1 – Os cinco modelos apresentaram diferenças significativas entre si no cálculo das alcalinidades de carbonato, bicarbonato e de hidróxido, para todas as amostras analisadas;

2 – O modelo M1 é o único modelo que apresenta uma alcalinidade de hidróxido nula nas diferentes amostras. Isto deve-se ao facto do modelo M1 não determinar a alcalinidade por hidróxido, sendo esta agrupada na alcalinidade por carbonato, o que resultará numa alcalinidade de carbonato superestimada se a amostra tiver uma contribuição significativa de hidróxido. Neste modelo verifica-se a ocorrência de valores negativos de concentrações de bicarbonato quando $A_P > A_T/2$, o que faz com que este modelo não seja coerente com o sistema $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$, ou seja, não considera os equilíbrios químicos básicos do sistema;

3 – O modelo M2 é o único modelo que apresenta uma alcalinidade de bicarbonato nula na maioria das amostras, o que significa que considera que as frações molares de bicarbonato para estas amostras são nulas. Estas frações molares do modelo M2 são consideradas diferentes das frações molares do sistema carbonato/bicarbonato/dióxido de carbono, o que faz com que o modelo não seja coerente com o equilíbrio carbonato/bicarbonato/dióxido de carbono;

4 – O modelo M3 determinou uma alcalinidade de bicarbonato negativa, nas diferentes amostras, o que faz com que este modelo não seja coerente com o sistema $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$, ou seja, não considera os equilíbrios químicos básicos do sistema;

5 – Nos modelos baseados no equilíbrio dos iões (M4 e M5), a alcalinidade é devida maioritariamente aos iões carbonato e bicarbonato, uma vez que a concentração de hidróxido é muito menor. O modelo M5, ao contrário do modelo M4, apresentou de acordo com o Quadro 4.4, valores de frações molares de bicarbonato, carbonato e de dióxido de carbono que correspondem aos valores das frações molares do sistema carbonato/bicarbonato/dióxido de carbono;

Quadro 4.3 - Resultados dos cálculos das alcalinidades obtidas dos modelos (M1, M2, M3, M4 e M5) para o ensaio de precipitação química.

Dose de cal (g/l)	$A_{CO_3^{2-}}$ (mg/l CaCO ₃)					$A_{HCO_3^-}$ (mg/l CaCO ₃)					A_{OH^-} (mg/l CaCO ₃)				
	M1	M2	M3	M4	M5	M1	M2	M3	M4	M5	M1	M2	M3	M4	M5
0	93,4	93,4	93,4	5,4	2,2	467,0	467,0	467,0	554,9	558,2	0	0	2,0E-02	2,8E-02	2,0E-02
2,86	1307,6	560,4	1306,6	173,0	79,6	-373,6	0	-373,1	760,4	854,0	0	373,6	0,5	0,7	0,5
5,75	2802,0	747,2	2798,9	741,3	410,8	-1027,4	0	-1025,9	1031,2	1362,3	0	1027,4	1,5	2,1	1,5
7,76	3736,0	747,2	3726,2	1538,8	1091,7	-1494,4	0	-1489,5	696,2	1145,0	0	1494,4	4,9	6,6	4,9
9,26	4109,6	560,4	4076,4	2037,2	1770,4	-1774,6	0	-1758,0	275,6	548,0	0	1774,6	16,6	22,2	16,6
10,13	4296,4	560,4	4187,4	2262,0	2169,6	-1868,0	0	-1813,5	93,6	204,4	0	1868,0	54,5	72,8	54,5
10,51	5043,6	560,4	4736,4	2559,4	2562,8	-2241,6	0	-2088,0	37,7	85,6	0	2241,6	153,6	204,9	153,6
11,89	5790,8	747,2	4765,8	2573,1	2729,2	-2521,8	0	-2009,3	11,3	27,3	0	2521,8	512,5	684,6	512,5
18,98	8406,0	1494,4	5710,0	3075,1	3588,5	-3455,8	0	-2107,8	4,7	13,7	0	3455,8	1348,0	1870,4	1348,0

Quadro 4.4 - Comparação entre as frações molares de carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono (\approx ácido carbônico) obtidas do sistema $CO_3^{2-} / HCO_3^- / CO_2$ e aquelas determinadas a partir dos resultados do modelo M4 e modelo M5, para as amostras do ensaio de precipitação química.

Dose de Ca(OH) ₂ (g/l)	pH	Frações molares do sistema $CO_3^{2-} / HCO_3^- / CO_2$			M4			M5		
		αCO_3^{2-}	αHCO_3^-	αH_2CO_3	αCO_3^{2-}	αHCO_3^-	αH_2CO_3	αCO_3^{2-}	αHCO_3^-	αH_2CO_3
0	7,63	1,85E-03	0,95	5,08E-02	4,62E-03	0,94	5,06E-02	1,85E-03	0,95	5,08E-02
2,86	9,00	0,04	0,95	2,15E-03	0,10	0,90	2,02E-03	0,04	0,95	2,15E-03
5,75	9,51	0,13	0,87	6,04E-04	0,26	0,74	5,11E-04	0,13	0,87	6,04E-04
7,76	10,01	0,32	0,68	1,49E-04	0,52	0,47	1,04E-04	0,32	0,68	1,49E-04
9,26	10,54	0,62	0,38	2,48E-05	0,79	0,21	1,38E-05	0,62	0,38	2,48E-05
10,13	11,06	0,84	0,16	3,13E-06	0,92	0,08	1,51E-06	0,84	0,16	3,13E-06
10,51	11,51	0,94	0,06	4,39E-07	0,97	0,03	2,01E-07	0,94	0,06	4,39E-07
11,89	12,03	0,98	0,02	4,13E-08	0,99	0,01	1,83E-08	0,98	0,02	4,13E-08
18,98	12,45	0,99	0,01	6,04E-09	1,00	3,03E-03	2,42E-09	0,99	0,01	6,04E-09

6 - A comparação entre os cinco modelos permitiu verificar que o modelo M5 era o que apresentava resultados mais compatíveis com o sistema $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_2$, para todas as amostras e, portanto, foi o modelo escolhido no presente trabalho para representar as concentrações de carbonato, bicarbonato e hidróxido.

Assim, recomenda-se o modelo M5 para a determinação das diferentes alcalinidades presentes numa ARIEXP de ANFO e emulsão tratada por precipitação química básica.

A Figura 4.3 mostra a variação da concentração de cálcio, magnésio e de diferentes alcalinidades (hidróxido, carbonato e bicarbonato) obtidas pela aplicação do modelo M5, durante a aplicação de diferentes doses de Ca(OH)_2 à ARIEXP no processo de precipitação química.

Ao comparar a evolução da condutividade elétrica (Figura 4.2) com a variação da concentração de cálcio e de magnésio (Figura 4.3 a), observa-se que a descida da condutividade entre as 0 a 10,5 g de Ca(OH)_2 adicionado não está relacionada com a concentração de cálcio, pois esta aumenta consideradamente nesse intervalo, de 81,4 a 2147,9 $\text{mg Ca}^{2+} \text{ L}^{-1}$. Já em relação ao magnésio, observa-se à primeira vista, uma descida deste quando também acontece uma diminuição da condutividade, e vice-versa, no entanto, não é uma curva totalmente igual à da condutividade. Quer isto dizer, que à partida, não é apenas o ião magnésio responsável pelo aumento da condutividade, mas possivelmente devido à existência de outros metais, que tendem inicialmente a precipitar-se sob a forma de hidróxidos e/ou carbonatos e que à medida que mais dose de Ca(OH)_2 é adicionada mais solúveis ficam. Cada metal dissolvido tem um valor de pH diferente ao qual ocorre a sua precipitação.

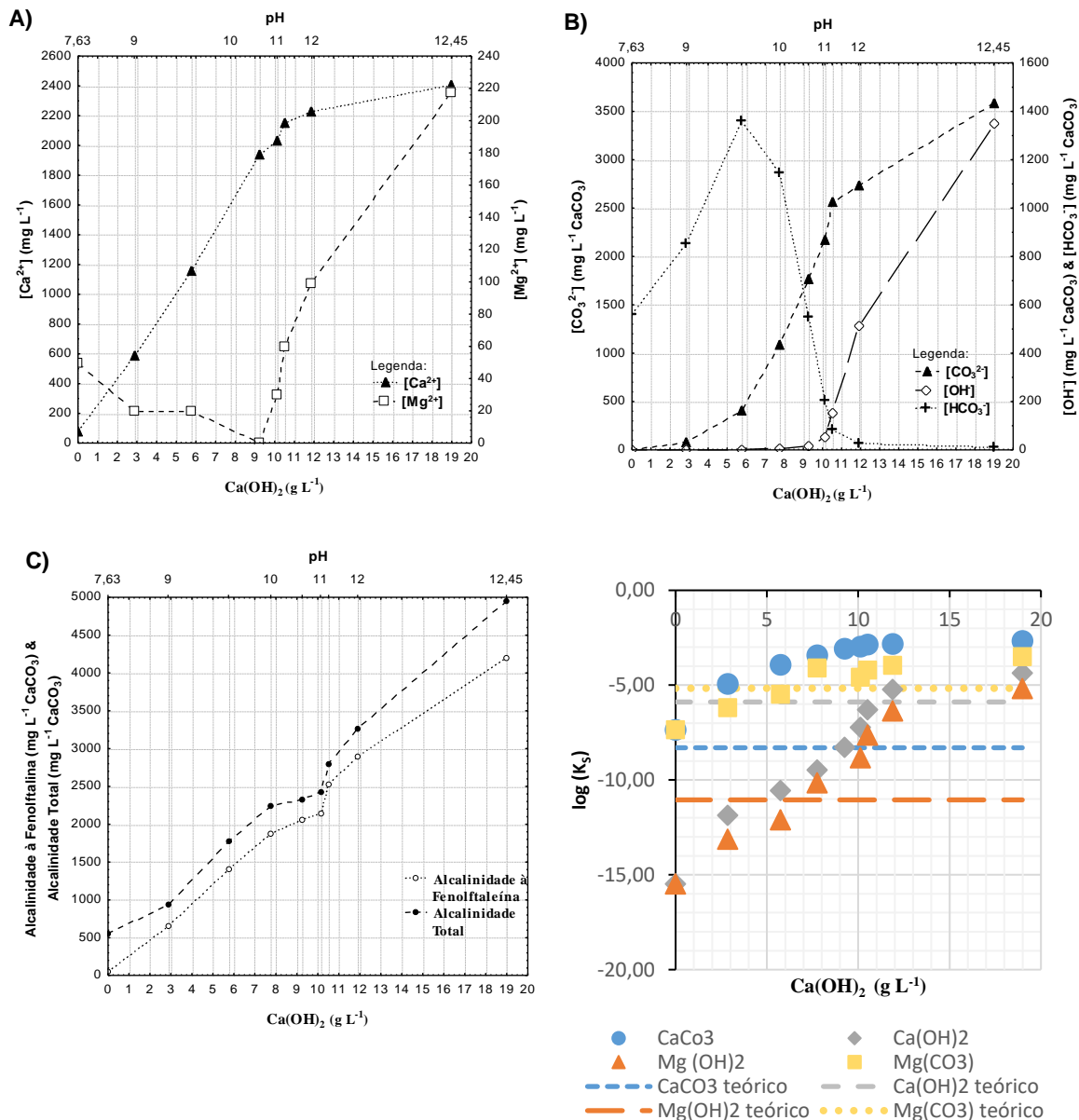


Figura 4.3 – Evolução (N=1): **A)** da concentração de magnésio e cálcio; **B)** da concentração de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos; **C)** da alcalinidade total e alcalinidade à fenolftaleína; **D)** da tendência de algumas substâncias de precipitar tendo em conta os valores teóricos do produto de solubilidade, em função da dose de $Ca(OH)_2$.

Visualizando as Figuras 4.3 a) e b) observa-se com alguma surpresa a presença de elevados teores de cálcio (que vão desde 81,4 a 2408,3 mg L⁻¹), de magnésio (de 0 a 217,5 mg Mg²⁺ L⁻¹) e de carbonatos (entre 79,6 a 3588,5 mg L⁻¹ CaCO₃), sem resultar na precipitação de carbonato de cálcio e de magnésio e na criação de um reagente limitante no processo de precipitação. Aliás, na Figura 4.3 d) é explícita tendência de precipitação de carbonato de cálcio e de magnésio, uma vez que o produto das concentrações destes iões excede o produto de solubilidade do carbonato de cálcio e do carbonato de magnésio. Tendo em conta os

resultados aqui apresentados contraditórios, uma razão mais plausível, é de o efluente ou a Ca(OH)_2 apresentar certas substâncias (como sódio e o potássio) que, na presença de carbonatos, formam compostos solúveis sem haver lugar à precipitação (Mahan & Myers, 1993). No que se refere à possibilidade de o íão amónio reagir com os carbonatos e ficar na forma solúvel, o seu efeito parece ser diminuto ou ausente, pelo menos a pH entre de 10,5 a 11,5, uma vez que a maior parte do azoto amoniacal corresponde a amónia (Berge *et al.*, 2005).

Pela visualização da figura 4.3 c) verifica-se que quanto maior for a adição de Ca(OH)_2 à ARIEXP, maiores serão os teores de alcalinidade à fenolftaleína e alcalinidade total.

Importa ainda salientar, que o Ca(OH)_2 utilizado no processo de precipitação contém algumas impurezas e outras substâncias como por exemplo o magnésio. A presença de magnésio comprova-se através da Figura 4.3 a) onde se observa que a concentração de magnésio atinge maiores concentrações do que inicialmente a ARIEXP continha para doses de Ca(OH)_2 aplicadas acima de $10,51 \text{ g L}^{-1}$.

4.2.3 Efeito da dose de Ca(OH)_2 aplicada na remoção da matéria orgânica, azoto amoniacal e hidrocarbonetos totais, e na produção de lamas

Na Figura 4.4 são apresentados as eficiências de remoção da matéria orgânica, azoto amoniacal e hidrocarbonetos totais, bem como da produção de lamas, obtidas após o tratamento da ARIEXP por precipitação química básica, a diferentes doses de Ca(OH)_2 aplicadas.

Relativamente à eficiência de remoção da matéria orgânica (quantificada através da determinação de CQO) (Figura 4.4 a), observa-se uma remoção entre 92 a 94 % quando se aplica doses de Ca(OH)_2 entre $2,86$ a $18,98 \text{ g L}^{-1}$, obtendo-se uma concentração final de matéria orgânica entre 377 a 488 mg L^{-1} que é insuficiente para este efluente ser descartado em meio hídrico (ou seja, $> 150 \text{ mg L}^{-1}$ de acordo com *Decreto-Lei n.º236/98*). A remoção da matéria orgânica está inteiramente relacionada com a formação e sedimentação do carbonato de cálcio durante o processo de precipitação, que atua como agente coagulante, fazendo arrastar a matéria orgânica. Este fenómeno tem sido designado por “efeito de varredura” e acontece quando é adicionada uma quantidade apreciável de Ca(OH)_2 (EPA, 2000; Metcalf & Eddy, 2003). Importa acrescentar que apesar não estar representado na Figura 4.4 o efeito da dose de Ca(OH)_2 sobre a remoção da matéria orgânica biodegradável (quantificada através da determinação de CBO_5), o mesmo foi determinado para diferentes doses, obtendo-se uma

remoção de 100%, indicando que, ou a matéria orgânica biodegradável foi totalmente removida e/ou houve eliminação de microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica, durante a etapa de precipitação. Aliás, WEF (1996) e Dowling *et al.* (2015) referem que as reações de precipitação permitem a redução dos microrganismos patogênicos presentes nos efluentes.

Em relação à remoção de hidrocarbonetos totais (Figura 4.4 b), foram obtidas remoções de 96, 91 e 90 % para as doses de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aplicadas de 10,13, 11,89 e 18,98 g L^{-1} , respetivamente. Não se determinou hidrocarbonetos totais para as outras doses de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por razões financeiras, no entanto, presume-se que as remoções de hidrocarbonetos totais nas restantes doses de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se encontrem acima de 90 %, uma vez que estes também constituem matéria orgânica que foi removida entre 92 a 94%.

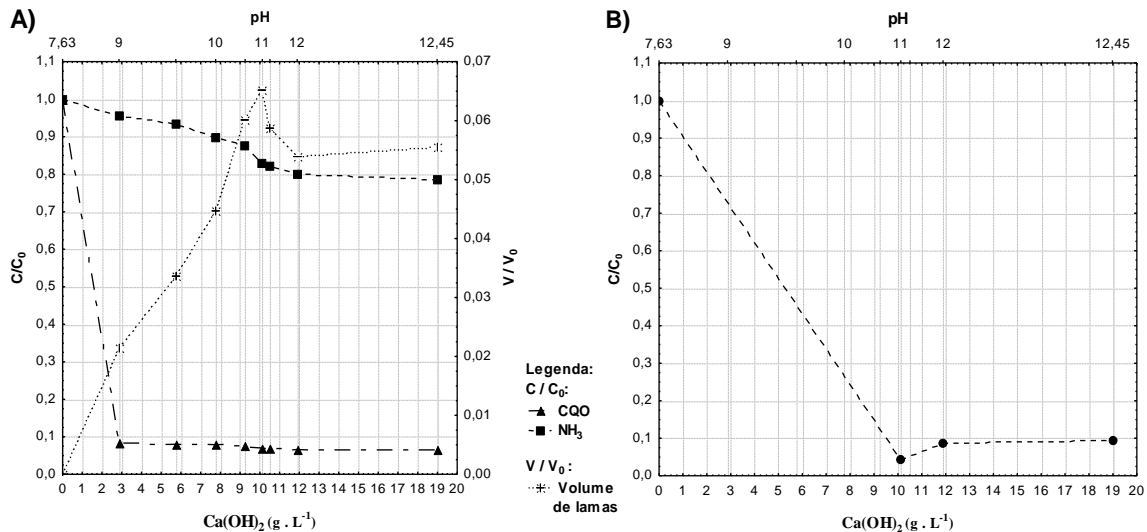


Figura 4.4 – Efeito da dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre: **A)** a relação C/C_0 para CQO, azoto amoniacal e sobre a fração de lamas formada relativamente ao volume de água tratada (V/V_0) após 46 minutos de sedimentação ($N=3$ e no instante inicial); **B)** a relação C/C_0 para Hidrocarbonetos Totais.

No que se refere à remoção de azoto amoniacal (Figura 4.4 a), pode-se observar que a aplicação de doses de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entre 2,86 a 18,98 g L^{-1} resultaram num aumento da remoção de azoto amoniacal com valores entre 5 a 21%. As concentrações finais de azoto amoniacal situaram-se entre 1483 a 1221 mg N L^{-1} , para as diferentes doses de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aplicadas, mostrando-se ainda bastante acima do valor limite de emissão de 7,77 $\text{mg N-NH}_4 \text{ L}^{-1}$ (de acordo com *Decreto-Lei n.º236/98*). Naval & Couto (2005) avaliaram a eficiência da remoção de azoto amoniacal em efluentes provenientes de sistemas anaeróbios, por elevação do pH através da aplicação da $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Estes autores verificaram que quanto maior fosse o pH, maior seria a remoção de azoto amoniacal, ou seja, para um tempo de retenção de 5 minutos e

para pH de 8, 9 e 10 obtiveram-se as seguintes remoções de amónia 5,75 %, 28,57 % e 38,28 %, respetivamente. Renou *et al.* (2008) e Renou *et al.* (2009) obtiveram remoções de azoto amoniacal na gama de 25 a 56 % em reações de precipitação com Ca(OH)_2 aplicada a lixiviados. Já Keenan *et al.* (1984) obtiveram remoções de azoto amoniacal de 11%.

O principal mecanismo de remoção de azoto amoniacal envolvido durante o processo de precipitação é a volatilização da amónia. Ao contrário do ião amónio, a amónia é passível de ser volatilizada. O aumento da dose de Ca(OH)_2 faz aumentar o pH da solução e deste modo desloca o equilíbrio químico dado pela equação 2.7 no sentido de converter o ião amónio presente na solução em amónia (Ford, 1998). Segundo Berge *et al.* (2005), quando se atinge um pH acima de 10,5 a 11,5, a maior parte do azoto amoniacal corresponde a amónia. Wang *et al.* (2005) referem que o pH é normalmente ajustado para valores acima de 10,8 a fim de deslocar o equilíbrio entre amónia e ião amónio para o lado de amónia. Tendo em conta o que é referido por estes últimos autores e também pela visualização da figura 4.4 a) pode-se dizer que a partir da aplicação da dose de 10,13 g L⁻¹ (pH = 11) praticamente todo o azoto amoniacal (cerca de 98%) se encontrava na forma de amónia.

Importa também salientar que a volatilização da amónia presente na solução pode ser facilitada recorrendo ao método de tratamento por *air stripping* que consiste na transferência das espécies químicas do líquido (tal como a água) para um gás (tal como o ar), através de uma interface gás-líquido (Ford, 1998). Este processo é influenciado pelo pH, temperatura, concentração da amónia e rácio gás-líquido (Montgomery, 1985).

Em relação à fração de lamas formada relativamente ao volume de água tratada após 46 minutos de sedimentação (Figura 4.4 a), pode-se observar que a mesma varia linearmente com a massa de precipitante aplicado, para quantidades de Ca(OH)_2 no intervalo de 2,86 a 10 g L⁻¹ ($y = 0,0062X$, $r^2 = 0,9864$) atingindo um máximo de fração de lamas formada de 0,07. A partir destes valores, a fração de lamas formada baixa até valores próximos de 0,055. Este facto deve-se ao fenómeno de compactação, pois um maior peso das últimas lamas a sedimentar tendem a compactar as lamas que sedimentaram em primeiro lugar.

4.2.4 Efeito da dose de Ca(OH)_2 aplicada na sedimentabilidade das lamas

A evolução da altura da interface entre o líquido clarificado e as lamas, para todas as quantidades de precipitantes estudadas, encontra-se resumida na Figura 4.5 (A a H) e também no Quadro VI.1 do Anexo VI. Verifica-se que para um tempo de retenção hidráulico de 46 minutos todas as lamas se encontram sedimentadas. Como se pode observar, a partir da Figura 4.5, foi possível verificar que a altura da interface diminui ao longo do tempo até estabilizar (isto é, até a velocidade de sedimentação se aproximar de zero). Esta evolução dá-se da seguinte maneira: inicialmente o material em suspensão encontra-se uniforme e tem a sua interface na parte superior da coluna de sedimentação. Quando a coluna de sedimentação é deixada em repouso, a interface começa a mover-se para baixo, formando um sobrenadante na parte superior. Ao longo do tempo, com a sedimentação das partículas, a interface entre o sobrenadante e as lamas tende a mover-se pela coluna abaixo até encontrar a interface que separa a zona de transição e a zona de compactação, a partir do qual se inicia a compressão das lamas. No final verifica-se uma separação nítida entre água e lama. Assim, a sedimentação que ocorre é uma sedimentação em “manto”.

Segundo EPA (2000), a precipitação em “manto” permite uma maior captura/arrastamento de iões e de partículas da água residual durante a formação e sedimentação, originando um precipitado volumoso facilmente sedimentável. Ao fim de 46 minutos os volumes de lamas mantiveram-se praticamente constantes, para as diferentes quantidades aplicadas de precipitante (Figura 4.5). Durante os ensaios foi possível observar, a olho nu, que para uma quantidade de precipitante de $7,76 \text{ g L}^{-1}$ (pH =10) o sobrenadante apresentava-se mais límpido, em relação às outras quantidades de precipitantes aplicadas.

A partir das curvas de sedimentação apresentadas na Figura 4.5 foi possível calcular os valores dos parâmetros de Z_i , Z_c e t_c (para determinação de V_C) e de $V_{\text{clarif.}}$ e $V_{\text{esp.}}$, e representá-los em função da quantidade de precipitante aplicada. Os valores calculados encontram-se resumidos na Figura 4.6 e também no Quadro VI.2 do Anexo VI.

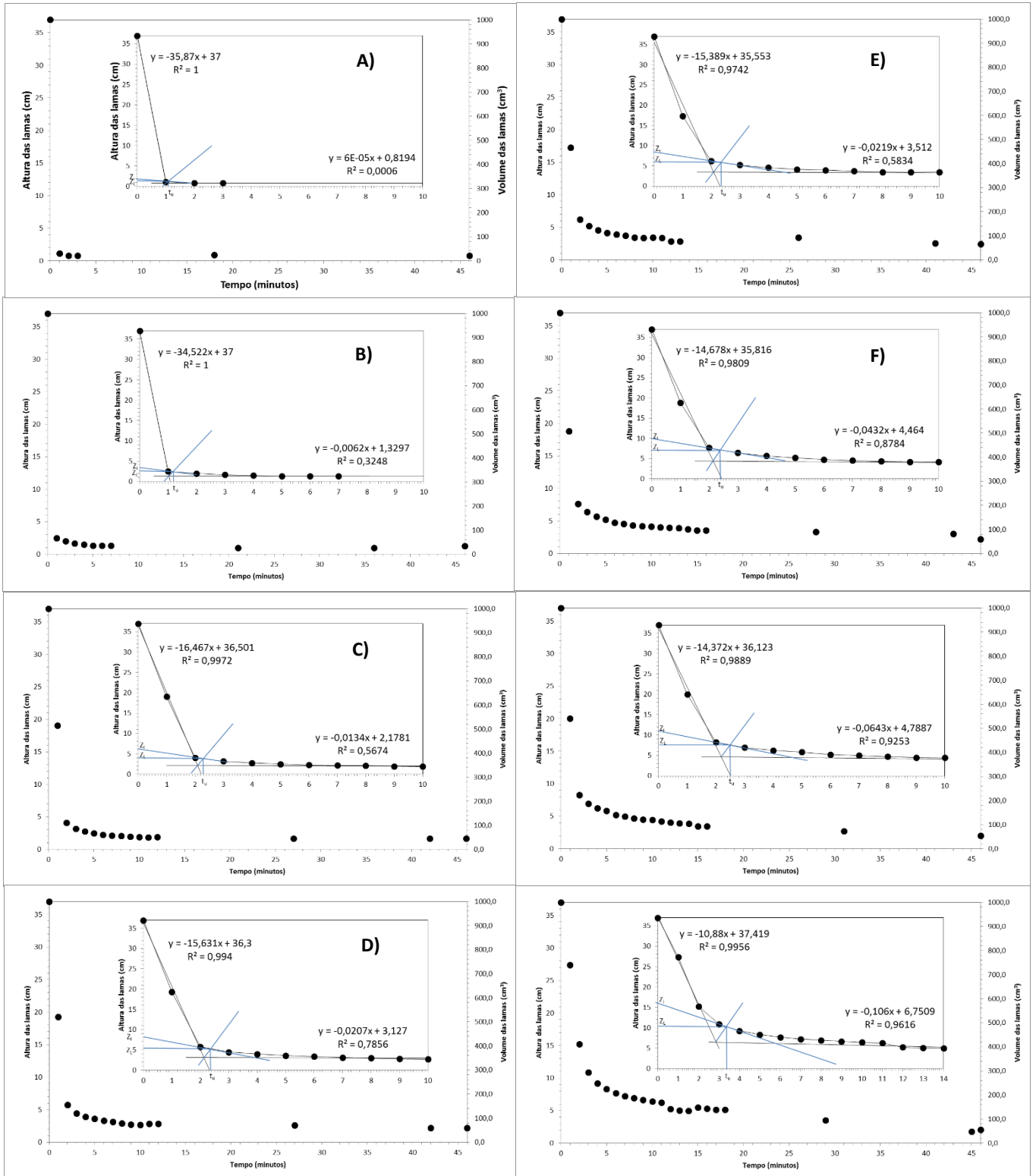


Figura 4.5 - Características de sedimentação ao longo do tempo e determinação dos parâmetros, t_c , Z_i , Z_L , para cálculo da velocidade de sedimentação no tempo crítico (V_c) segundo o Método de Talmadge & Fitch (N=3), para diferentes quantidades de precipitante aplicadas, iguais a: **A)** 2,86 g L⁻¹; **B)** 5,75 g L⁻¹; **C)** 7,76 g L⁻¹; **D)** 9,26 g L⁻¹; **E)** 10,13 g L⁻¹; **F)** 10,51 g L⁻¹; **G)** 11,89 g L⁻¹ e **H)** 18,98 g L⁻¹.

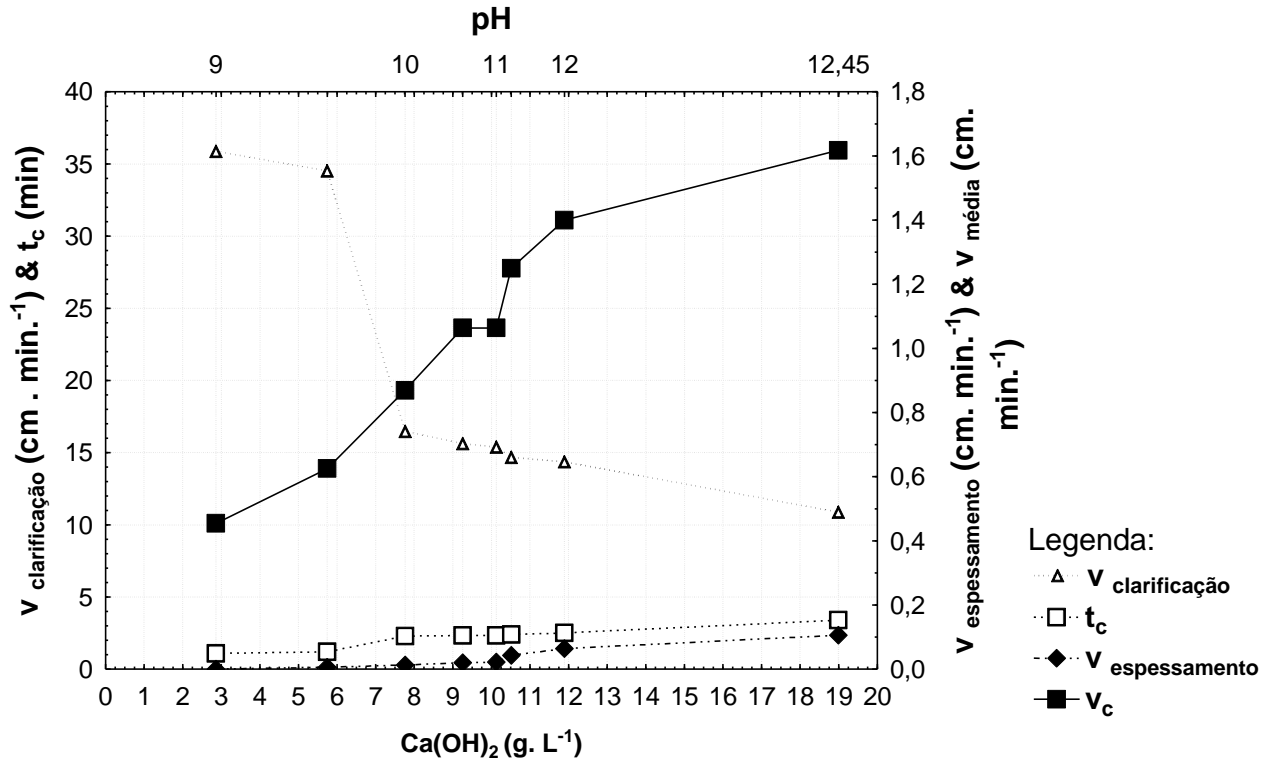


Figura 4.6 – Evolução dos parâmetros determinados pelo Método de Talmadge & Fitch: t_c , $V_{\text{clarif.}}$, $V_{\text{esp.}}$ e V_c em função da quantidade de precipitante.

A análise da Figura 4.6 permite concluir que a velocidade de clarificação ($V_{\text{clarif.}}$) diminui conforme o aumento da quantidade de precipitante, ou seja, para uma quantidade de $2,86 \text{ g L}^{-1}$ obtém-se uma velocidade de clarificação de 35 cm min^{-1} e para a dose máxima $18,98 \text{ g L}^{-1}$ corresponde uma $V_{\text{clarif.}}$ de 10 cm min^{-1} . Pode-se estabelecer uma relação linear entre a quantidade aplicada e a velocidade obtida, no intervalo de $7,76$ a $18,98 \text{ g L}^{-1}$, verificando-se que a velocidade de clarificação varia inversamente com a quantidade aplicada ($y = -0,4924x + 20,197$, $r^2 = 0,9917$). França & Massarani (2002) referem que suspensões muito concentradas apresentam características de sedimentação bem diferentes das observadas na sedimentação de uma partícula isolada, devido ao efeito da concentração. Esse efeito origina o fenómeno da sedimentação impedida (obstada), fazendo com que a taxa de sedimentação deixe de ser constante para se tornar decrescente. O movimento de uma partícula durante a sedimentação é influenciado pelo movimento das demais e pelo deslocamento da água através dos espaços entre as partículas, tendo como resultado para esta partícula, uma velocidade de sedimentação menor. Prazeres *et al.* (2016) ao aplicarem a precipitação química básica com NaOH (4 g L^{-1}) à água residual de uma queijaria obteve uma velocidade de clarificação de $3,19 \text{ cm min}^{-1}$. Os mesmos autores ao aplicarem Ca(OH)_2 ao

efluente de uma queijaria (3 g L^{-1}) obtiveram velocidades de clarificação mais elevadas de $5,23 \text{ cm min}^{-1}$. Aplicando precipitação química ácida, com H_2SO_4 a $\text{pH}=2$, no tratamento de lixiviados estabilizados de aterro sanitário, Rivas *et al.* (2004) obtiveram sedimentação do precipitado em manto e velocidade de clarificação de $0,74 \text{ cm.min}^{-1}$ para uma concentração de sólidos de 1 g L^{-1} .

No que se refere à velocidade de espessamento em função da quantidade de precipitante, verifica-se que a velocidade de espessamento das lammas tende a aumentar com o aumento da quantidade de precipitante aplicada. Isto deve-se ao facto de uma maior contribuição da quantidade de precipitante propiciar um maior período de compactação das lammas, ao contrário, de uma pequena contribuição de quantidade de precipitante cujo tempo de compactação é diminuto. Observa-se que a velocidade de espessamento obtida varia linearmente com a quantidade de precipitante utilizada, ($y= 0,0071x$, $r^2 = 0,9039$) na gama de $2,86 - 18,98 \text{ g L}^{-1}$.

O aumento da quantidade de precipitante faz com que o tempo crítico (t_c) aumente, ou seja, soluções mais concentradas de sólidos em suspensão requerem um maior período de sedimentação para que se dê o encontro entre as duas fases (interface entre o sobrenadante e as lammas com a interface que separa a zona de transição e zona de compactação), a partir do qual se possa iniciar a compressão das lammas. Verifica-se que o tempo crítico varia linearmente com a quantidade de precipitante utilizada, ($y=0,1469x$, $r^2 = 0,8904$) no intervalo de $2,86 - 18,98 \text{ g L}^{-1}$ (Figura 4.6).

Os resultados obtidos mostram também que a velocidade de sedimentação no tempo crítico (V_c) varia linearmente ($y=0,1055x$, $r^2 = 0,9632$) com a quantidade de precipitante aplicada na gama de $2,86$ a $11,89 \text{ g L}^{-1}$.

Pode-se afirmar que a quantidade de Ca(OH)_2 interfere nas velocidades de clarificação e espessamento, e conseqüentemente no dimensionamento de sedimentadores.

4.2.5 Efeito da dose de Ca(OH)_2 aplicada sobre a evolução do pH e índice Langelier ao longo do tempo

A Figura 4.7 (a) e (b) demonstra os resultados obtidos da evolução do pH e do índice de Langelier ao longo do tempo para as diferentes doses de Ca(OH)_2 aplicadas, respetivamente, cujos valores podem também ser encontrados no Quadro V.8 do Anexo V. É

de referir que desde o início do processo de precipitação e até ao 14º dia, as lamas não foram separadas do sobrenadante, apenas o foram no período 14º a 16º dia.

Como se pode verificar, a separação das lamas no 14º dia causa, num espaço de dois dias, uma diminuição repentina do pH e também uma alteração no valor do índice de Langelier para níveis incrustantes e corrosivos, o que indica que à partida existem equilíbrios químicos entre as lamas e o sobrenadante, e esse equilíbrio é afetado quando se dá a sua separação. Esta última observação faz questionar a utilização ou não utilização das lamas durante o processo de carbonatação, sendo que à partida seria uma vantagem a não separação das lamas do sobrenadante pois possibilitaria evitar uma descida repentina do pH e consequentemente uma maior probabilidade de a maior parte do azoto amoniacal se encontrar na forma de amónia durante um maior período de dias, sem haver necessidade de utilizar maiores doses de Ca(OH)_2 .

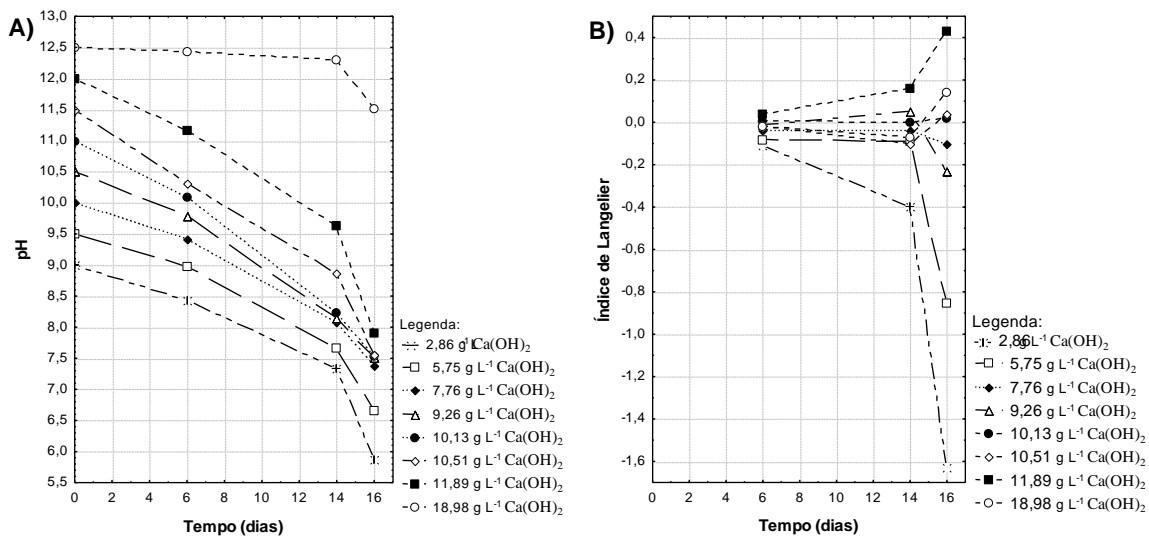


Figura 4.7 – Evolução do: **A)** pH; **B)** índice de Langelier, ao longo do tempo para as diferentes doses de Ca(OH)_2 aplicadas, sendo $0 < t$ (dias) < 14 na presença de lamas, e $14 < t$ (dias) < 16 na ausência de lamas (N=1).

Os resultados demonstram também que quanto maior for a dose de Ca(OH)_2 aplicada maior será a possibilidade da solução não atingir um pH tão baixo ao longo do tempo, ou seja, ao fim de 6 ou 14 dias de carbonatação, o pH da solução será maior quanto maior for a dose de Ca(OH)_2 aplicada. A nível do índice de Langelier observa-se que ao fim de 6 e 14 dias de carbonatação as soluções apresentavam ter condições classificadas entre ligeiramente agressivas ($I_L > -0,5$) e ligeiramente incrustantes ($I_L < 0,5$), de acordo com Lapeña (1989).

4.2.6 Seleção da dose de Ca(OH)_2 aplicar e caracterização físico-química da ARIEXP tratada por precipitação química com dose Ca(OH)_2 selecionada

A seleção da dose de Ca(OH)_2 a aplicar à ARIEXP depende da análise de vários parâmetros físico-químicos e da importância de cada um deles, ou seja dos critérios a definir pelo utilizador. A situação ideal é a que satisfaça a maior remoção de todos os contaminantes com o mínimo de dose de Ca(OH)_2 possível e conseqüentemente um menor volume de lamas originadas. No presente caso, dadas as informações de vários parâmetros físico-químicos selecionou-se a dose de Ca(OH)_2 que proporcionava, a olho nu, um efluente mais límpido em relação a outras quantidades de precipitantes aplicadas. Embora não se tenha determinado a turvação, este parâmetro poderia ter sido útil para apoiar a tomada de decisão. Assim selecionou-se a dose de Ca(OH)_2 de $7,76 \text{ g L}^{-1}$ (pH= 10) para ser utilizada no processo de precipitação química e nos posteriores processos de tratamento, designadamente carbonatação e afinação em ZHA.

O Quadro 4.5 resume as principais características físico-químicas da ARIEXP tratada por precipitação química básica com uma dose de Ca(OH)_2 aplicada de $7,76 \text{ g L}^{-1}$ (pH= 10). Conclui-se que:

- Quanto ao aspeto visual, observa-se um sobrenadante homogeneamente límpido;
- Apresenta um pH de 10,01, ou seja, alcalino;
- O potencial redox mostra ser negativo com valor médio de -14,8 mV, o que indica que a precipitação química com Ca(OH)_2 origina um ambiente redutor (Kadlec & Wallace, 2009);
- A condutividade elétrica média obtida foi de $8,99 \text{ mS cm}^{-1}$, o que ainda se considera ser um efluente com uma mineralização elevada ($> 800 \mu\text{S cm}^{-1}$) (Osmonics, 1997);
- Apresenta um elevado teor de matéria orgânica (avaliada pelo CQO), com cerca de $476 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ indicando ter ocorrido uma remoção de 92%;
- A nível de azoto, apresenta elevadas concentrações de nitrato e de azoto amoniacal, da ordem de 7430 mg L^{-1} e $1493,9 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$, respetivamente; a matéria orgânica azotada foi totalmente removida e apresenta uma quantidade insignificante de nitritos, $11,69 \text{ mg N L}^{-1}$;
- A nível de óleos e gorduras, o sobrenadante apresenta $5,2 \text{ mg L}^{-1}$, indicando assim uma remoção de 98%;

- Quanto a metais pesados, o sobrenadante apresentou concentrações médias de cádmio, manganês, cobre e zinco de 0,001 mg Cd L⁻¹, 0,466 mg Mn L⁻¹, 0,033 mg Cu L⁻¹ e 10,6 mg Zn L⁻¹, respetivamente.

Quadro 4.5 - Caracterização físico-química da ARIEXP tratada com dose de Ca(OH)₂ de 7,76 g L⁻¹ (pH igual a 10).

Parâmetros	Unidades	N ^a	Média ± Desvio Padrão
CQO	mg O ₂ L ⁻¹	3	476 ± 22
CBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	3	0 ± 0
CBO ₅ / CQO	-	3	0 ± 0
Azoto amoniacal	mg N-NH ₄ L ⁻¹	3	1493,9 ± 18,9
pH	Sorensen	3	10,01 ± 0,01
Potencial Redox	mV	3	-14,8 ± 0,4
Condutividade Elétrica	mS cm ⁻¹	3	8,99 ± 0,05
Nitratos	mg L ⁻¹	3	7430 ± 152
Nitritos	mg N L ⁻¹	3	11,69 ± 0,06
Cloretos	mg L ⁻¹	3	294,1 ± 4,7
Oxigénio dissolvido	mg O ₂ L ⁻¹	3	6,811 ± 0,317
N-Kjeldahl	mg N-Kj L ⁻¹	3	1493,9 ± 18,9
N- Orgânico	mg N L ⁻¹	3	0,0 ± 0,0
Óleos e Gorduras	mg L ⁻¹	1	5,2
Cádmio	mg Cd L ⁻¹	3	0,001 ± 0,001
Manganês	mg Mn L ⁻¹	3	0,466 ± 0,015
Cobre	mg Cu L ⁻¹	3	0,033 ± 0,002
Chumbo	mg Pb L ⁻¹	3	< 0,5 ^b
Crómio	mg Cr L ⁻¹	3	< 0,5 ^b
Zinco	mg Zn L ⁻¹	3	10,6 ± 0,6
Temperatura	°C	3	26,0 ± 0,0

^a Número de réplicas; ^b Inferior ao limite detetável.

Nota: No Quadro V.9 do Anexo V são apresentados os valores dos replicados de vários parâmetros físico-químicos aqui indicados.

4.3 Estudo das reações de carbonatação com o CO₂ atmosférico

No presente capítulo apresentam-se os resultados médios (N=3) de vários parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica, potencial redox, alcalinidade, magnésio e cálcio, e azoto amoniacal) obtidos da ARIEXP previamente tratada por precipitação química básica com Ca(OH)₂ a pH igual a 10 e sujeita ao processo de carbonatação, durante um período de 11 dias de exposição ao ar atmosférico (área de contacto de 189 cm²), sem adição de químicos, em repouso e no interior do laboratório. Todos os resultados aqui apresentados por meio de gráficos também se encontram em Anexo VII.

Todos os ensaios de carbonatação foram realizados na presença de lamas originadas durante a precipitação química com Ca(OH)_2 a fim de minimizar a descida repentina do pH (conforme os resultados obtidos no capítulo 4.2.5) e consequentemente dispor de uma maior fração de amónia passível de ser volatilizada.

4.3.1 Estudos do abaixamento de pH e sequestro de CO_2 atmosférico

Na Figura 4.8 observa-se a variação do pH, condutividade elétrica e do potencial redox ao longo de 11 dias de carbonatação. Pode-se observar uma tendência de diminuição do pH ao longo do tempo, que vai desde pH igual a 10 até 8,1 ao fim de 11 dias. Essa diminuição deve-se ao processo de carbonatação natural que pode ser explicada do seguinte modo. Durante a precipitação química básica com Ca(OH)_2 , a Ca(OH)_2 adicionada reagiu com todo o CO_2 presente na ARIEXP para converter em carbonato de cálcio de acordo com a equação de reação 2.3, o que provocou um desequilíbrio entre o CO_2 dissolvido no efluente e o CO_2 presente na atmosfera, conforme a equação de equilíbrio 2.15. De forma a contrariar esse desequilíbrio existe tendência de o CO_2 presente na atmosfera se dissolver na água por meio da interface água-ar (cuja área de superfície na experiência foi de 189 cm^2) até atingir o equilíbrio. Durante esta fase o CO_2 que se dissolve no efluente é combinado com moléculas de água para formar ácido carbónico (conforme a equação de reação 2.16), e este decompõe-se naturalmente em moléculas de bicarbonato e carbonato de acordo com as equações de reação 2.17 e 2.18, respetivamente. Estas duas últimas reações produzem iões hidrogénio (H^+) que levam a uma diminuição do pH do efluente (Mihelcic & Zimmerman, 2014). Este mecanismo permite assim baixar naturalmente o pH sem adição de produtos químicos no efluente, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e entre outros. Em semelhança ao fenómeno ocorrido em laboratório, a carbonatação natural também ocorre nos oceanos devido à libertação excessiva de CO_2 na atmosfera por parte da queima de combustíveis fósseis, o que aumenta a absorção de CO_2 dos oceanos e consequentemente um aumento da acidez do oceano (NRC, 2010).

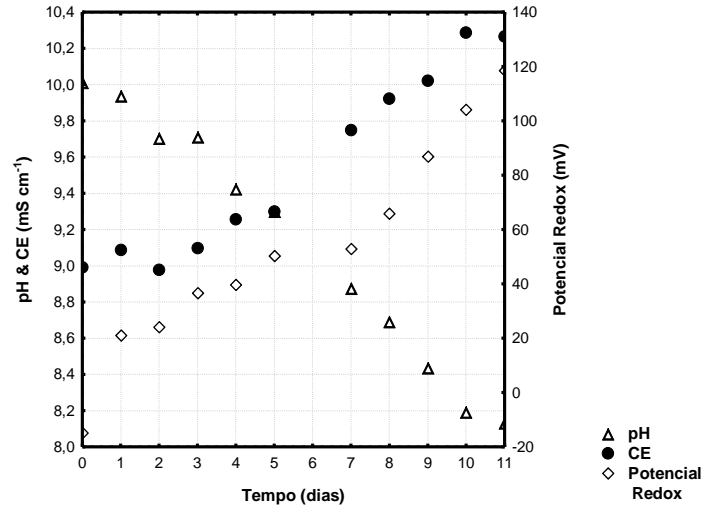


Figura 4.8 – Evolução média (N=3) do pH, condutividade elétrica e potencial redox ao longo de 11 dias de carbonatação.

Observa-se um aumento da condutividade elétrica ao longo do tempo, de 9 para 10,3 mS cm⁻¹ ao fim de 11 dias. Uma das razões para tal acontecimento poderá estar relacionada com fenómenos de evaporação ao longo do tempo e/ou então à possibilidade de haver redissolução de iões responsáveis pela condução de corrente elétrica da parte das lamas para a solução. No presente trabalho não se efetuaram ensaios de caracterização físico-química das lamas obtidas durante as reações de carbonatação, e nem o controlo da evaporação.

Também se observa um aumento do potencial redox, de -14,8 a 118,5 mV, ao longo de 11 dias de carbonatação, indicando assim que o sistema tem tendência de apresentar maiores condições oxidantes no efluente.

4.3.2 Evolução da [Mg²⁺], [Ca²⁺], [OH⁻], [CO₃²⁻] e [HCO₃⁻] durante a carbonatação

Com o objetivo de analisar a evolução das espécies de bicarbonato, carbonato e hidróxido durante as reações de carbonatação, ao longo do tempo, procurou-se determinar as concentrações das respetivas espécies, através da avaliação de cinco modelos, M1, M2, M3 (por estequiometria das reações de neutralização), M4 e M5 (por balanço iónico das equações da alcalinidade), e do cálculo da alcalinidade (OH⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻).

As expressões de cálculo utilizadas para a determinação das concentrações de carbonato, bicarbonato e hidróxido, para os modelos M1, M2, M3, M4 e M5, encontram-se no

Anexo III. Para aplicação dos referidos modelos foram utilizados valores de vários parâmetros determinados analiticamente nos ensaios de carbonatação, tais como o pH, a condutividade elétrica, a temperatura, a alcalinidade total e a alcalinidade à fenolftaleína, constantes no Quadro VII.1 do Anexo VII.

No Quadro 4.6 encontram-se os resultados obtidos (cujos cálculos se encontram detalhados nos Quadros VII.2 a VII.6 do Anexo VII) a nível das concentrações (em mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido para cada modelo avaliado (M1, M2, M3, M4 e M5). No Quadro 4.7 apresenta-se a comparação entre as frações molares de carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono (\approx ácido carbónico) obtidas pelo sistema de equilíbrio dos iões CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2 e aquelas determinadas a partir dos resultados do modelo M4 e modelo M5. Estes resultados foram determinados pelas expressões constantes no final do Anexo III.

Tendo presente os Quadros 4.6 e 4.7 e os aspetos evidenciados nos pontos identificados de 1 a 6 do subcapítulo 4.2.2, constata-se que o modelo M5 é o melhor modelo de cálculo de alcalinidade de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos (entre os cinco modelos avaliados M1, M2, M3, M4 e M5) que pode reproduzir o sistema $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_2$, sendo portanto, o modelo escolhido no presente trabalho para representar as concentrações de carbonato, bicarbonato e hidróxido durante as reações de carbonatação.

Quadro 4.6 - Resultados dos cálculos das alcalinidades obtidas dos modelos (M1, M2, M3, M4 e M5) para o ensaio de carbonatação natural.

Tempo (dias)	pH	$A_{CO_3^{2-}}$ (mg/l CaCO ₃)					$A_{HCO_3^-}$ (mg/l CaCO ₃)					A_{OH^-} (mg/l CaCO ₃)				
		M1	M2	M3	M4	M5	M1	M2	M3	M4	M5	M1	M2	M3	M4	M5
0	10,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5,9	8	5,9
1	9,94	7347	498	7338	2569	1775	-3425	0	-3420	1348	2144	0	3425	4,7	6,3	4,7
2	9,70	5978	311	5972	1666	1037	-2833	0	-2830	1474	2105	0	2833	2,9	3,9	2,9
3	9,71	4296	187	4292	1142	697	-2055	0	-2053	1096	1542	0	2055	2,0	2,7	2,0
4	9,42	2802	311	2799	568	310	-1245	0	-1244	987	1246	0	1245	1,3	1,8	1,3
5	9,30	1557	311	1555	286	149	-623	0	-622	647	784	0	623	1,1	1,4	1,1
7	8,88	809	187	809	71	33	-311	0	-311	427	465	0	311	0,4	0,5	0,4
8	8,69	560	249	560	38	17	-156	0	-155	366	387	0	156	0,2	0,3	0,2
9	8,44	374	187	373	16	7	-93	0	-93	264	273	0	93	0,1	0,2	0,1
10	8,19	187	187	187	6	3	0	0	0	181	184	0	0	0,1	0,1	0,1
11	8,13	125	125	124	3	1	0	0	4,96E-02	121	123	0	0	4,96E-02	0,1	4,96E-02

Quadro 4.7 - Comparação entre as frações molares de carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono (\approx ácido carbónico) obtidas do sistema $CO_3^{2-} / HCO_3^- / CO_2$ e aquelas determinadas a partir dos resultados do modelo M4 e modelo M5, para as amostras do ensaio de carbonatação natural.

Tempo (dias)	pH	Fracções molares do sistema $CO_3^{2-} / HCO_3^- / CO_2$			M4			M5		
		αCO_3^{2-}	αHCO_3^-	αH_2CO_3	αCO_3^{2-}	αHCO_3^-	αH_2CO_3	αCO_3^{2-}	αHCO_3^-	αH_2CO_3
0	10,01	0,33	0,67	1,45E-04	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1	9,94	0,29	0,71	1,82E-04	0,49	0,51	1,32E-04	0,29	0,71	1,82E-04
2	9,70	0,20	0,80	3,50E-04	0,36	0,64	2,78E-04	0,20	0,80	3,50E-04
3	9,71	0,18	0,82	3,72E-04	0,34	0,66	3,00E-04	0,18	0,82	3,72E-04
4	9,42	0,11	0,89	7,54E-04	0,22	0,78	6,58E-04	0,11	0,89	7,54E-04
5	9,30	0,09	0,91	1,02E-03	0,18	0,82	9,12E-04	0,09	0,91	1,02E-03
7	8,88	0,03	0,96	2,88E-03	0,08	0,92	2,75E-03	0,03	0,96	2,88E-03
8	8,69	0,02	0,97	4,59E-03	0,05	0,95	4,46E-03	0,02	0,97	4,59E-03
9	8,44	0,01	0,98	8,06E-03	0,03	0,96	7,93E-03	0,01	0,98	8,06E-03
10	8,19	0,01	0,98	1,46E-02	0,02	0,97	1,45E-02	0,01	0,98	1,46E-02
11	8,13	0,01	0,98	1,72E-02	0,01	0,97	1,71E-02	0,01	0,98	1,72E-02

A Figura 4.9 apresenta as variações da concentração de magnésio, cálcio e das diferentes alcalinidades (hidróxido, carbonato e bicarbonato) obtidas pela aplicação do modelo M5, ao longo de 11 dias de carbonatação. Visualizando a Figura 4.9 a) e b) observa-se com alguma surpresa a presença de elevados teores de cálcio (de 1405 a 1627 mg L⁻¹) e de magnésio (de 23 a 69 mg L⁻¹) e de carbonatos, sem resultar na precipitação de carbonato de cálcio e na criação de um reagente limitante no processo de carbonatação. Aliás, na Figura 4.9 d) é explícito que existe uma tendência de precipitação do carbonato de cálcio. Tendo em conta os resultados contraditórios aqui apresentados, a razão mais plausível para os mesmos é de o efluente apresentar certas substâncias (como sódio, potássio e amónio) que na presença de carbonatos formam compostos solúveis, sem haver lugar à precipitação (Mahan & Myers, 1993).

Observa-se também, que a variação do cálcio apresentada na Figura 4.9 a) parece não estar relacionada com a variação da condutividade elétrica.

Pela visualização da Figura 4.9 c) verifica-se que os elevados teores de alcalinidade, originados no processo de precipitação, são consumidos ao longo do tempo devido à reação química com CO₂ atmosférico. Uma parte da diminuição da alcalinidade (nomeadamente de hidróxidos) também pode ser devida à remoção de azoto amoniacal por volatilização, ou seja, durante o processo de carbonatação existe remoção de amónia (como se verá mais adiante) e como resultado dessa remoção existe conversão de ião amónio em amónia, para manter o equilíbrio químico e conforme apresentado na eq. 2.7, havendo assim consumo de OH⁻.

Observa-se ainda na Figura 4.9 d) que não existe tendência de precipitação de hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e carbonato de magnésio.

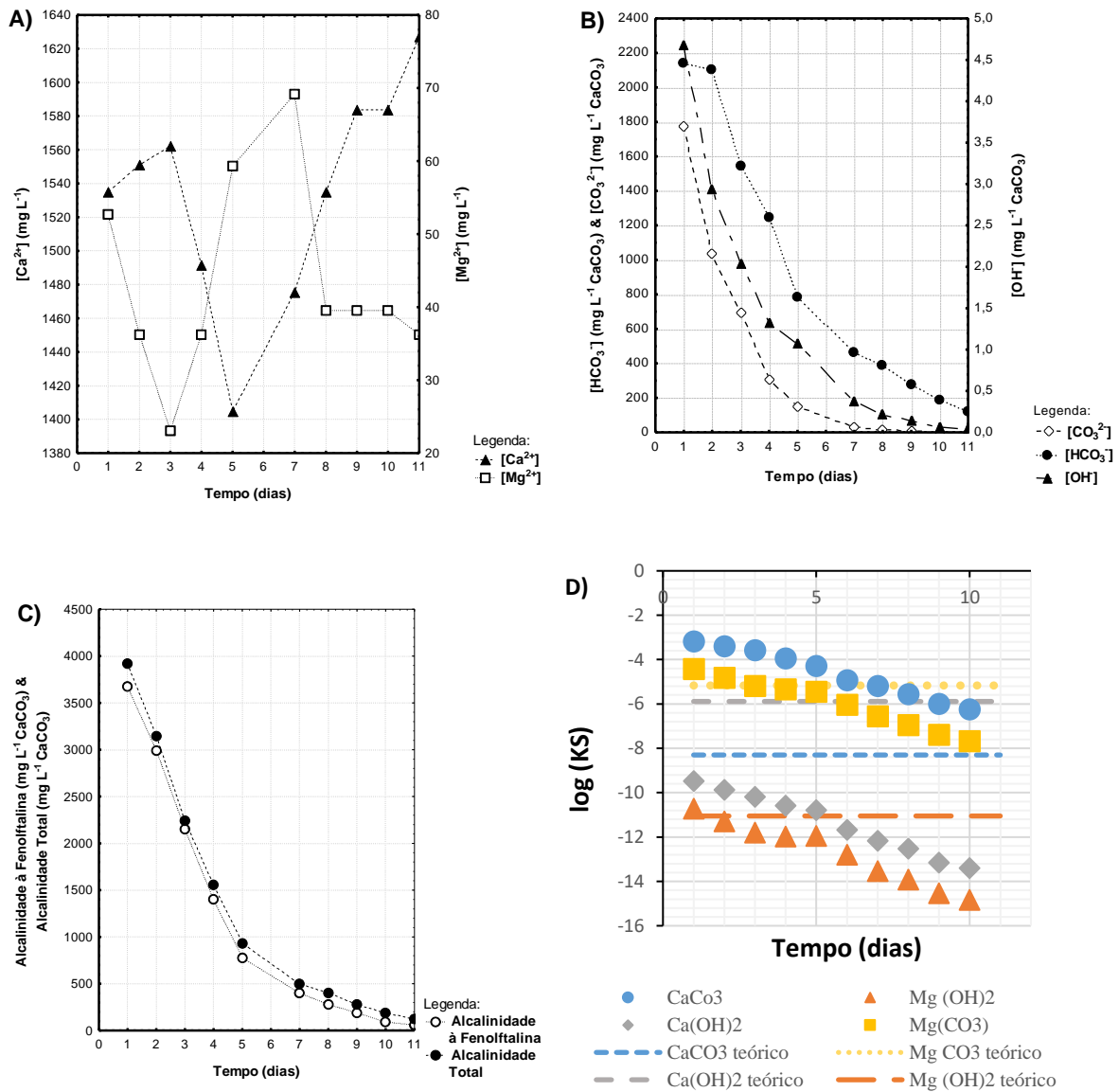


Figura 4.9 – Evolução média (N=3): **A)** da concentração de magnésio e cálcio; **B)** da concentração de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos; **C)** da alcalinidade total e alcalinidade à fenolftaleína; **D)** da tendência de algumas substâncias de precipitar tendo em conta os valores teóricos do produto de solubilidade, ao longo do tempo.

4.3.3 Estudos de remoção de amónia durante as reações de carbonatação com o CO₂ atmosférico.

A Figura 4.10 mostra a evolução média da relação C/C_0 de azoto amoniacal ao longo do processo de carbonatação. Observando a mesma figura, verifica-se uma remoção contínua de azoto amoniacal durante o processo de carbonatação, atingindo uma remoção máxima de

61% ao fim de 11 dias de carbonatação, sob uma área de exposição ao ar atmosférico de 189 cm² e sem haver lugar à agitação da solução.

Observa-se ainda que a remoção de azoto amoniacal tende a estabilizar a partir do dia 7 e a manter-se praticamente constante do dia 10 para o dia 11, motivo pelo qual se parou a análise. Tendo em conta que o ião amónio não é passível de ser volatilizado (Berge *et al.*, 2005), a razão da estabilização da remoção de azoto amoniacal deve-se ao facto do pH ter diminuído ao longo da carbonatação o que faz com que o equilíbrio entre as duas formas de azoto amoniacal (ião amónio e amónia) se desloque no sentido da formação de NH₄⁺ e consequentemente uma menor percentagem de amónia passível de ser volatilizada. No dia 11, sob condição de pH igual a 8,1 e temperatura 21°C, a percentagem de amónia era diminuta com apenas 5,45 %, de acordo com a eq. de equilíbrio 2.9.

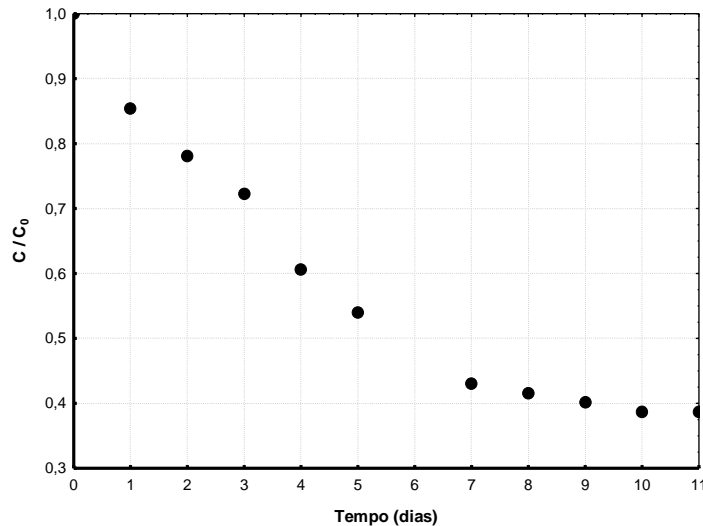


Figura 4.10 - Evolução média da relação C/C_0 de azoto amoniacal ao longo do tempo, para pH selecionado igual a 10 (C representa a concentração final de azoto amoniacal e C_0 representa a concentração inicial de azoto amoniacal).

Embora não se tenham efetuados ensaios relativamente às variações de nitritos e de nitratos durante o processo de carbonatação, de forma a perceber se a remoção de azoto amoniacal se deveria ao processo de nitrificação, presume-se que tal não tenha acontecido através da observação das Figuras 4.8 e 4.10, pelas seguintes razões. Tendo conhecimento que nos primeiros dias de carbonatação a maior parte do azoto amoniacal se encontrava na forma de amónia, pelo facto do pH do efluente se encontrar elevado, a amónia nunca poderia ser passível de nitrificação, logo a sua remoção não se deve ao processo de nitrificação mas sim ao processo de volatilização. No fim do ensaio de carbonatação, a maior parte do azoto amoniacal já se encontrava na forma de ião amónio, passível de ser nitrificado, e até com

valores de pH próximos dos valores de pH considerados ideais no processo de nitrificação (entre 7,5 a 7,8) (Stefanakis *et al.*, 2015), no entanto as remoções de azoto amoniacal foram insignificantes, querendo isto significar que também não houve nitrificação.

Por outro lado, não se acredita que tenha ocorrido remoção de nitratos por desnitrificação, uma vez que durante a carbonatação os valores do potencial redox foram sempre positivos.

4.3.4 Caracterização físico-química da água residual tratada após as reações de carbonatação com o CO₂ atmosférico

No Quadro 4.8 é apresentada a caracterização físico-química da ARIEXP após tratamento por precipitação química básica com Ca(OH)₂ com dose de 7,76 g L⁻¹ (pH=10) e 11 dias de carbonatação natural. Os dados desta tabela encontram-se no Quadro VII.7 do Anexo VII.

Quadro 4.8 - Caracterização físico-química da ARIEXP tratada por precipitação química básica e 11 dias de carbonatação natural.

Parâmetros	Unidades	N ^a	Média ± Desvio Padrão
Azoto amoniacal	mg N-NH ₄ L ⁻¹	3	577,9 ± 18,9
pH	Sorensen	3	8,13 ± 0,02
Potencial Redox	mV	3	118,5 ± 0,8
Condutividade Elétrica	mS cm ⁻¹	3	10,27 ± 0,10
Dureza Cálcica	mg L ⁻¹ CaCO ₃	3	4068,1 ± 40,7
Cálcio	mg L ⁻¹	3	1627,2 ± 16,3
Dureza Total	mg L ⁻¹ CaCO ₃	3	4217,2 ± 23,5
Dureza Magnésiana	mg L ⁻¹ CaCO ₃	3	149,2 ± 47,0
Magnésio	mg . L ⁻¹	3	36,2 ± 11,4
Alcalinidade à Fenolf.	mg L ⁻¹ CaCO ₃	3	62 ± 27
Alcalinidade Total	mg L ⁻¹ CaCO ₃	3	125 ± 54
Bicarbonato	mg L ⁻¹ CaCO ₃	3	123± 53
Carbonato	mg L ⁻¹ CaCO ₃	3	1,4± 0,7
Hidróxido	mg L ⁻¹ CaCO ₃	3	5E-02± 2E-03
Temperatura	(°C)	3	21,0 ± 0,0
Índice Langelier		3	-0,02 ± 0,04

^a Número de réplicas.

Como se pode observar no Quadro 4.8, a ARIEXP tratada por precipitação química básica e 11 dias de carbonatação apresenta um pH ligeiramente alcalino de 8,13. Em relação ao potencial redox, este é positivo com valor de +118,5 mV, o que indica que o efluente apresenta um ambiente oxidativo (Kadlec & Wallace, 2009). A condutividade elétrica obtida foi de 10,27 mS cm⁻¹, o que se considera ser ainda um efluente com uma mineralização

elevada ($> 800 \mu\text{S cm}^{-1}$) (Osmonics, 1997). O azoto apresenta elevadas concentrações de azoto amoniacal, da ordem $577,9 \text{ mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$.

Do ponto de vista de remoções, a precipitação química básica e o processo de carbonatação (11 dias) proporcionaram, em conjunto, uma remoção de azoto amoniacal de 62 %. No entanto, comparando com os valores limite de emissão (VLE) de descarga de um efluente em meio hídrico (conforme *Decreto-Lei n° 236/98 de 1 de Agosto* no seu Anexo XVIII) verifica-se que ainda não é possível descarregar a ARIEXP tratada por estes tratamentos. Uma forma de contornar o problema, seria adicionar uma base (*e.g.* hidróxido de sódio) para elevar o pH a ponto de continuar a haver volatilização da amónia.

Em relação ao índice de Langelier, tendo em conta o valor médio obtido (-0,02) e o desvio padrão (0,04), pode-se dizer que o efluente ao fim de 11 dias de carbonatação encontra-se em equilíbrio, sem tendência a precipitar ou de corroer.

4.4. Afinação do efluente em ZHA

Pelos resultados anteriormente apresentados, os tratamentos da ARIEXP por processos de precipitação química básica com Ca(OH)_2 e de carbonatação mostraram ser insuficientes na remoção de nitratos, azoto amoniacal e matéria orgânica, para que a ARIEXP possa ser descarregada no meio hídrico (*Decreto-Lei n° 236/98 de 1 de Agosto* no seu Anexo XVIII). Existe então necessidade de complementar estes tratamentos com operações que permitam a remoção destes compostos até aos níveis limite de descarga em meio hídrico. Nesse sentido, este capítulo visou estudar a possibilidade de utilizar uma ZHA com escoamento em modo vertical, contínuo e plantada com *Vetiveria zizanioides*, enraizada em leitos de argila expandida.

Assim, com intuito de avaliar a remoção de azoto amoniacal, de nitratos e de matéria orgânica, identificar os respetivos mecanismos envolvidos e obter parâmetros para o dimensionamento de uma ZHA, o leito foi alimentado com a ARIEXP previamente tratada por precipitação química e carbonatação natural e posteriormente diluída, em modo contínuo, com escoamento vertical (conforme apresentado na Figura 3.4), e com aplicação de diferentes taxas de inundação, cargas hidráulicas, concentrações de azoto amoniacal, nitratos e de matéria orgânica, conforme as condições operatórias apresentadas no Quadro 3.1.

Os gráficos seguintes encontram-se essencialmente constituídos por duas séries de ensaios, sendo a primeira série de ensaios (I, II e III) sem aplicação da taxa de inundação e

sem adição de matéria orgânica (*i.e.* sacarose) a fim de favorecer a nitrificação, e a segunda série de ensaios (IV, V, VI e VII) com aplicação de uma taxa de inundação de 25 % e adição de matéria orgânica (*i.e.* sacarose) a fim de favorecer a desnitrificação. Uma vez que as características físico-químicas do efluente tratado por precipitação química básica com Ca(OH)_2 à entrada do leito variaram diariamente devido ao processo de carbonatação, como foi o caso do azoto amoniacal, os tratamentos realizados foram dispostos sequencialmente pela data da sua realização, constituindo um total de 30 tratamentos, que foram depois agrupados em ensaios consoante carga hidráulica, taxa de inundação aplicada e adição de sacarose.

As cargas hidráulicas aplicadas (isto é, a razão entre o caudal aplicar e a área superficial do leito) nos ensaios I, II, III, IV, V, VI e VII situaram-se entre: 113 a 154; 44 a 59; 65 a 83; 80 a 89; 59 a 116; 77 a 83; 65 a 92 $\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respetivamente (Quadro 3.1). As cargas hidráulicas foram escolhidas no sentido de não provocar arrastamento de biofilme ou causar qualquer problema no enchimento, e ao mesmo tempo proporcionar um tempo de retenção hidráulico que permita um bom contacto entre plantas, microrganismo e efluente (Almeida, 2012). A presença de intervalos nas cargas hidráulicas aplicadas deve-se à dificuldade de conseguir manter o mesmo caudal, em cada ensaio, em torno de 120, 60, 90, 90, 90, 90 $\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$ para os ensaios I, II, III, IV, V, VI e VII, respetivamente.

Para cada tratamento foi analisado à entrada e à saída do leito, os seguintes parâmetros: potencial redox, oxigénio dissolvido, condutividade elétrica, pH, CQO, azoto amoniacal, nitritos e nitratos. No Anexo VIII podem-se observar todos os valores utilizados na construção dos gráficos.

4.4.2 Estudo da remoção da CQO e da transformação dos compostos de azoto no leito com *Vetiveria zizanioides*

O azoto amoniacal ou orgânico pode ser removido através de processos biológicos, nomeadamente as lamas ativadas modificadas através da nitrificação seguida de desnitrificação, normalmente em reatores separados e com diferentes condições de oxigenação e matéria orgânica. Também quando se recorre a leitos de macrófitas, promove-se a nitrificação seguida de desnitrificação. Este tipo de sistema de tratamento possibilita, em primeiro lugar, a conversão de azoto amoniacal a nitratos e, numa segunda etapa, a redução de nitratos a nitrito e posteriormente a azoto molecular. Como resultado todo o azoto, ou grande

parte dele, é removido. A inconveniência destes sistemas é a adição manual da matéria orgânica na etapa da desnitrificação, uma vez que se esta estiver presente no efluente pode ter sido removida pelas bactérias heterotróficas através do processo de oxidação aeróbia da matéria orgânica enquanto a etapa de nitrificação ocorria. Nesse sentido, à semelhança do que aqui foi referido, começou-se no presente trabalho por estudar a remoção do azoto amoniacal (secção 4.4.2.1) e depois a remoção de nitrato (secção 4.4.2.2).

4.4.2.1 Sem aplicação da taxa de inundação e da adição de sacarose

Como já foi referido, a taxa de inundação corresponde ao nível de água dentro de um leito mantido abaixo da superfície do mesmo. Quando não se aplica a taxa de inundação, ocorre uma difusão do oxigénio proveniente do ar atmosférico para o efluente enquanto este percola verticalmente ao longo do leito, o que é vantajoso na criação de condições aeróbias para o processo de nitrificação e característico em leitos com fluxo vertical.

No entanto, sem ou com taxa de inundação, a ocorrência simultânea do processo de nitrificação e do processo de desnitrificação no leito não está inviabilizada. Isto deve-se, segundo Kadlec (2010), a existir um gradiente de oxigénio entre a superfície e os sedimentos, causado pelo tipo de material e escoamento vertical usado, associado à alternância de zonas com diferentes estados de oxigenação nas proximidades das raízes das plantas, o que permite que nas zonas aeróbias ocorra a nitrificação e que o nitrato seja difundido para as microzonas anaeróbias do solo para ser desnitrificado. Assim, não é necessário que exista uma quantidade muito baixa de oxigénio dissolvido para que ocorra a desnitrificação (Kadlec, 2010).

Assim, tendo em conta este pressuposto e as características do efluente a tratar (presença de azoto amoniacal, nitratos e matéria orgânica), procurou-se averiguar se é possível ocorrer nitrificação e desnitrificação ao mesmo tempo e no mesmo leito, se a matéria orgânica era suficiente para promover a desnitrificação, bem como se havia efeito inibitório da matéria orgânica sobre o processo de nitrificação sem aplicação da taxa de inundação e adição de sacarose, conforme os ensaios efetuados I, II e III.

A Figura 4.11 apresenta as cargas mássicas de CQO e o rácio carbono/azoto, à entrada e à saída do leito. Pela observação da Figura 4.11 verifica-se que não houve remoção de matéria orgânica na maioria dos tratamentos do ensaio I. A não remoção pode ser esclarecida pelo índice de biodegradabilidade determinado tanto para a ARIEXP como para o efluente proveniente do tratamento por precipitação química básica, que definiram um efluente com

matéria orgânica pouco biodegradável (conforme os resultados apresentados durante o processo de precipitação química (Quadro 4.5)). É de acrescentar que o rácio C/N (Figura 4.11 b) encontra-se muito abaixo do considerado ideal para que possa ocorrer desnitrificação, ou seja, 1,25 g C/g N (Metcalf & Eddy, 2003). Com estes resultados não se procedeu à continuação da análise da matéria orgânica no tratamento nº 4 do ensaio I, nem nos ensaios II e III.

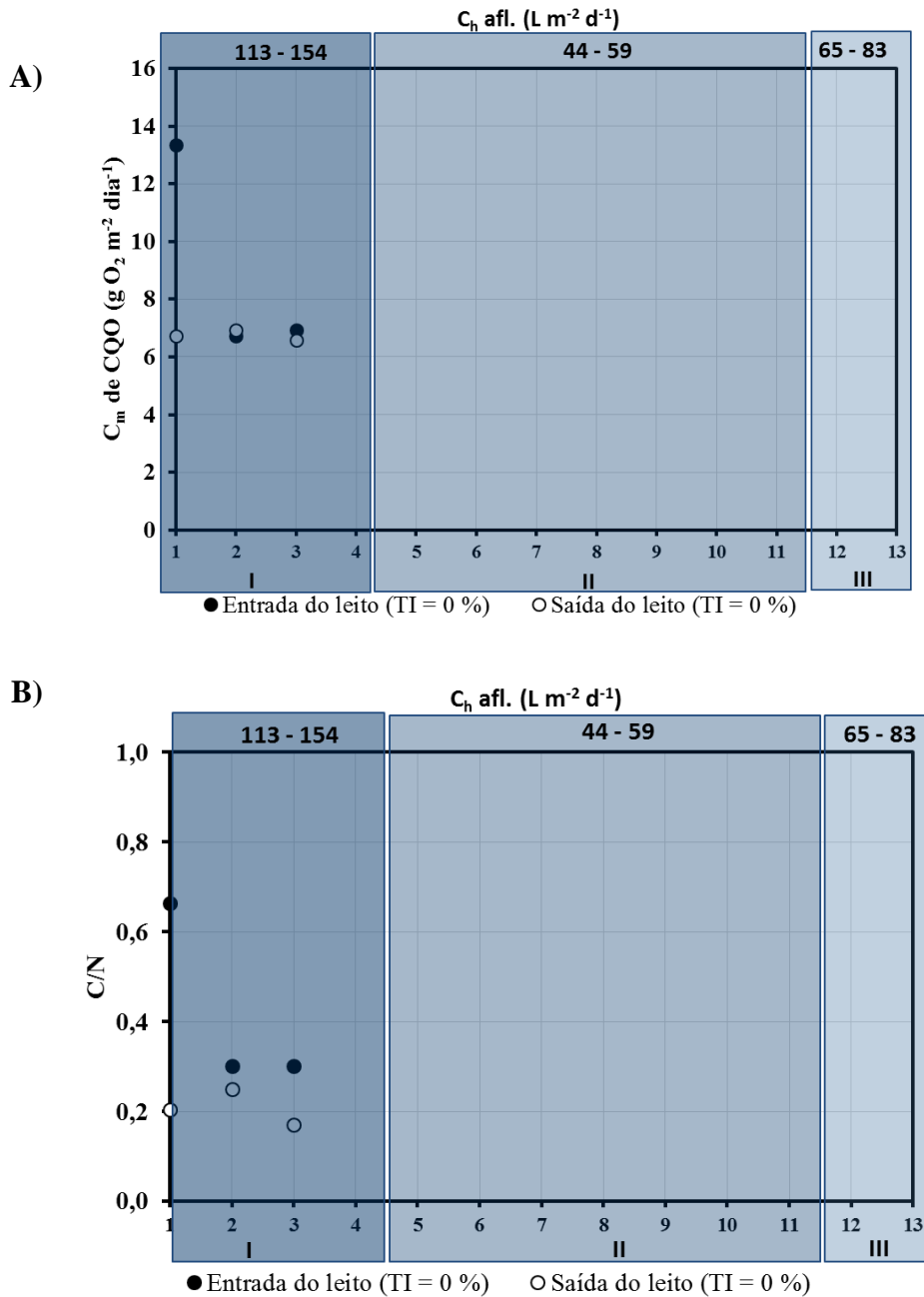


Figura 4.11 – Variação da: (A) carga mássica de CQO; (B) relação C/N, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.

A Figura 4.12 apresenta as cargas mássicas de azoto amoniacal, nitritos e nitratos, à entrada e à saída do leito, para os ensaios I, II e III cujas cargas hidráulicas aplicadas foram de 113 a 154, 44 a 59 e 65 a 83 L m⁻² d⁻¹, respetivamente. Antes de entrar em discussão sobre as transformações de azoto ocorridas dentro do leito, a partir da figura verifica-se uma certa tendência da carga mássica aplicada de azoto amoniacal diminuir ao longo dos ensaios e até mesmo ao longo dos tratamentos em cada ensaio (isto é, de 1 a 4, de 5 a 11, e de 12 a 13) contrariamente ao pretendido. A carga mássica aplicada de azoto amoniacal diminuiu porque a concentração do azoto amoniacal à entrada diminuiu. Ao longo dos ensaios existe uma diminuição da concentração de azoto amoniacal de 70 mg N-NH₄⁺ para 18,4 N-NH₄⁺. Essa diminuição deve-se ao facto de, ao longo dos tratamentos estar-se a utilizar um efluente tratado por precipitação química com Ca(OH)₂ seguido de carbonatação natural que origina a volatilização da amónia ao longo do tempo.

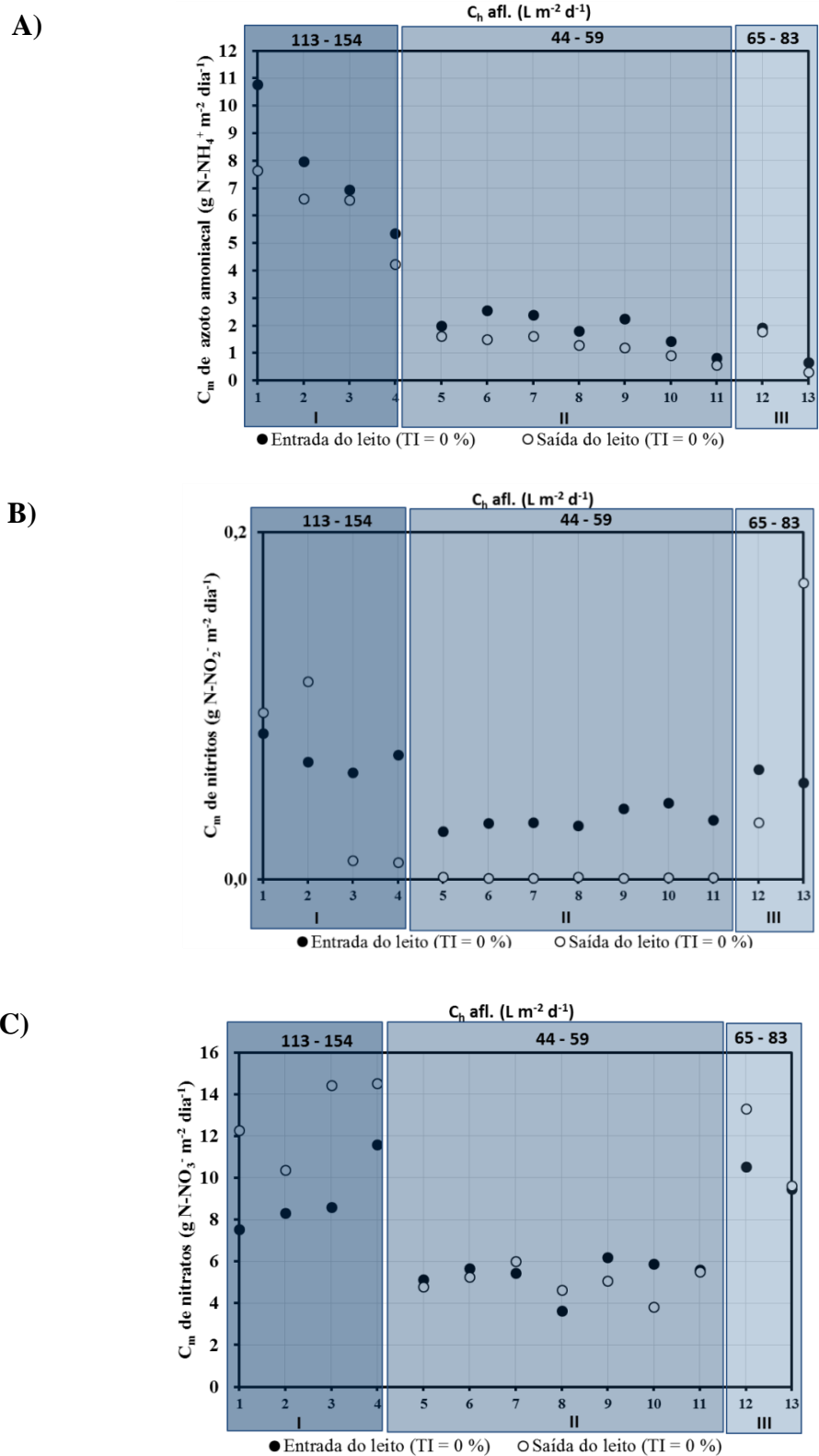


Figura 4.12 – Variação da: (A) carga mássica de azoto amoniacoal; (B) carga mássica de nitritos; (C) carga mássica de nitratos, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.

Dado que a concentração do azoto amoniacoal e a carga hidráulica aplicadas variaram simultaneamente de tratamento para tratamento, é difícil de avaliar apenas o efeito da carga

hidráulica aplicada sobre a transformação dos compostos de azoto. No entanto, perante os resultados encontrados na Fig. 4.12 a), as condições apresentadas no ensaio I são aquelas que permitem escolher os parâmetros de dimensionamento, uma vez que é onde ocorrem maiores remoções de cargas mássicas de azoto amoniacal. Ou seja, é com aplicação de uma carga mássica de 5,4 a 10,8 g N-NH₄⁺ m⁻² d⁻¹ que se remove entre 0 a 3,2 g N-NH₄⁺ m⁻² d⁻¹, sob condições de carga hidráulica de 113 a 154 L m⁻² d⁻¹, sem aplicação da taxa de inundação e de sacarose, sob regime de escoamento por fluxo vertical.

Ao comparar-se a diferença de cargas mássicas de azoto amoniacal aplicadas entre o tratamento n.º 1 e o tratamento n.º13 (Figura 4.12 a), com a diferença de cargas mássicas de azoto amoniacal aplicada e à saída do leito, para qualquer tratamento do ensaio I (uma vez que ainda contém azoto amoniacal), verifica-se que o tratamento da ARIEXP por precipitação química básica com Ca(OH)₂ seguido por carbonatação durante 21 dias é mais eficaz em termos de remoção de azoto amoniacal do que com aplicação de um tratamento por ZHA plantada com *Vetiveria zizanioides* nas condições aplicadas no ensaio I. Isto pode indicar a não necessidade de aplicar ZHA para remover azoto amoniacal, uma vez que é possível remover com carbonatação natural. As ZHA poderiam ser usadas para converter o azoto amoniacal em nitrato, para se obter uma solução nutritiva de nitratos, e nesse as melhores condições operatórias seriam as do ensaio I, com o mínimo de dias de carbonatação natural.

Pela visualização da Figura 4.12 (A) observa-se que com aplicação de azoto amoniacal de 0,7 a 10,8 g N-NH₄⁺ m⁻² d⁻¹ existe uma diminuição da carga de azoto amoniacal para 0,3 a 7,6 g N-NH₄⁺ m⁻² dia⁻¹ à saída do leito, no conjunto de ensaios I, II e III. Segundo Vymazal (2007), os processos responsáveis pela remoção/transformação de azoto amoniacal podem ser a volatilização da amónia, a assimilação pelas plantas, a nitrificação, a oxidação anaeróbia de azoto amoniacal (*i.e.* anammox) e a adsorção ao solo. Quantificar a contribuição de cada um destes processos é bastante complexo e difícil quando não se possui todos os dados, como é o caso do presente trabalho. Aqui não foi, por exemplo, estudada a capacidade de assimilação de azoto pela planta *Vetiveria zizanioides* através da análise de azoto na biomassa foliar e radicular, uma vez que as plantas utilizam o azoto amoniacal para o seu crescimento e reprodução (Vymazal, 2007), nem a adsorção de azoto amoniacal no material de enchimento (argila expandida do tipo Filtralite® NR 10-20 mm). No entanto, Almeida (2012) utilizou o mesmo material de enchimento e verificou que o mesmo não adsorve azoto amoniacal. Resta assim fazer uma análise sobre a possibilidade de ocorrência dos restantes processos.

Relativamente à possibilidade da ocorrência do processo de volatilização para justificar a descida do azoto amoniacal, verifica-se que esta possibilidade está descartada, uma vez que como se pode observar na Figura 4.13, o pH à saída do leito manteve-se próximo ou abaixo de 7. Segundo Berge *et al.* (2005), quando o efluente contendo azoto amoniacal apresenta um pH igual ou abaixo de 7, cerca de 99% do azoto amoniacal encontra-se na forma de NH_4^+ , forma esta que não é passível de volatilização para a atmosfera, ao contrário da amónia.

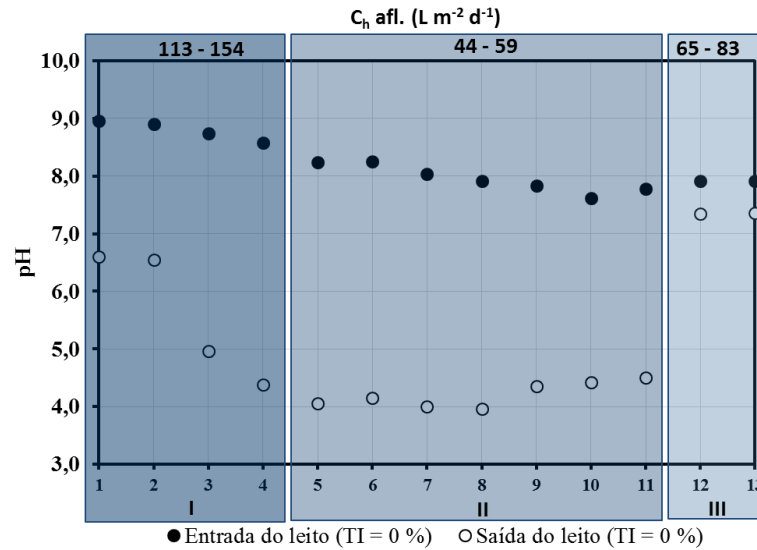


Figura 4.13 – Variação do pH, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.

No que respeita à possibilidade de ter ocorrido oxidação anaeróbia do azoto amoniacal, ou seja, o processo ANAMMOX, considera-se descartada esta hipótese nos ensaios I, II e III, uma vez que as cargas de nitrato presentes no efluente foram bastante superiores àquelas que seriam produzidas caso este processo tivesse ocorrido (Figura 4.12 (A)).

Resta então a análise do processo de nitrificação. Sem ainda analisar os dados obtidos, espera-se antemão que existam fortes possibilidades de ter ocorrido nitrificação, uma vez que utilizou-se um leito com escoamento vertical e sem aplicação da taxa de inundação. Estas condições permitem, segundo Kadlec & Wallace (2009), promover altos níveis de transferência de oxigénio e consequentemente uma maior nitrificação. O processo de nitrificação é definido como um processo biológico de conversão de NH_4^+ a NO_3^- que se realiza por dois passos sequenciais: no primeiro passo dá-se a oxidação biológica de NH_4^+ a NO_2^- pela ação de bactérias do género *Nitrosomonas* (conforme a expressão 2.23), e o segundo passo ocorre a oxidação de NO_2^- a NO_3^- pela ação das bactérias do género

Nitrobacter (conforme a expressão 2.24). Ambos os passos funcionam apenas sob condições aeróbias simplesmente pelo facto de esses microrganismos serem estritamente aeróbios. Como resultado dessa conversão, são produzidos iões H^+ e consome-se o oxigénio dissolvido (Cervantes *et al.*, 2006). No presente caso, observou-se um aumento das cargas mássicas de nitrato na maioria dos tratamentos dos ensaios I, II e III (Figura 4.12 (c)), associado a uma diminuição do pH (Figura 4.13), consumo de O_2 dissolvido (Figura 4.14) e aumento do potencial redox (Figura 4.15), o que parece indicar que tenha ocorrido nitrificação. Assim, observa-se que não houve inibição do processo de nitrificação na presença de matéria orgânica. Aliás, como já foi referido, a matéria orgânica a remover do efluente constitui uma matéria de pouca biodegradabilidade, levando assim a não haver o seu consumo e consequentemente a competição por oxigénio entre as bactérias heterotróficas (que usam o oxigénio como aceitador de eletrões e a matéria orgânica como doador de eletrões) e as bactérias nitrificantes (que usam o oxigénio como aceitador de eletrões, mas o azoto amoniacal ou o nitrito como doadores de eletrões).

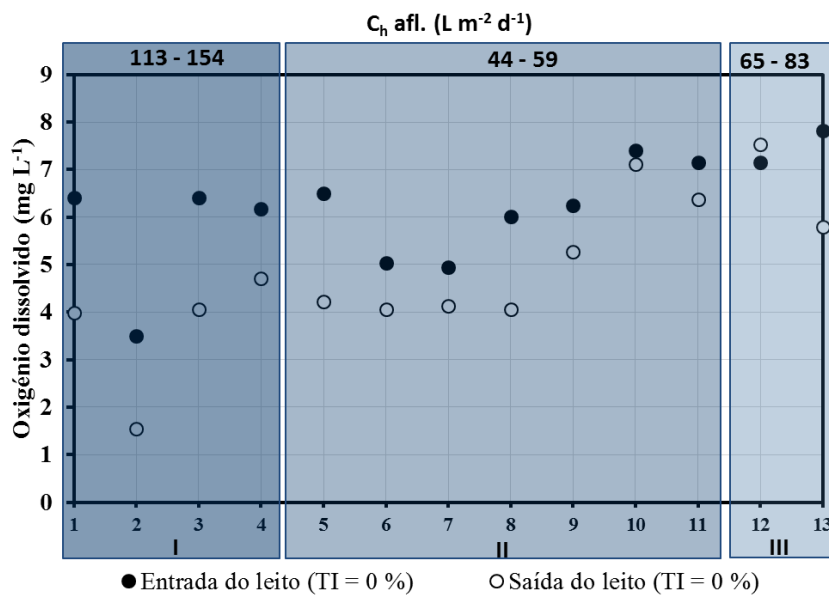


Figura 4.14 – Variação do oxigénio dissolvido, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.

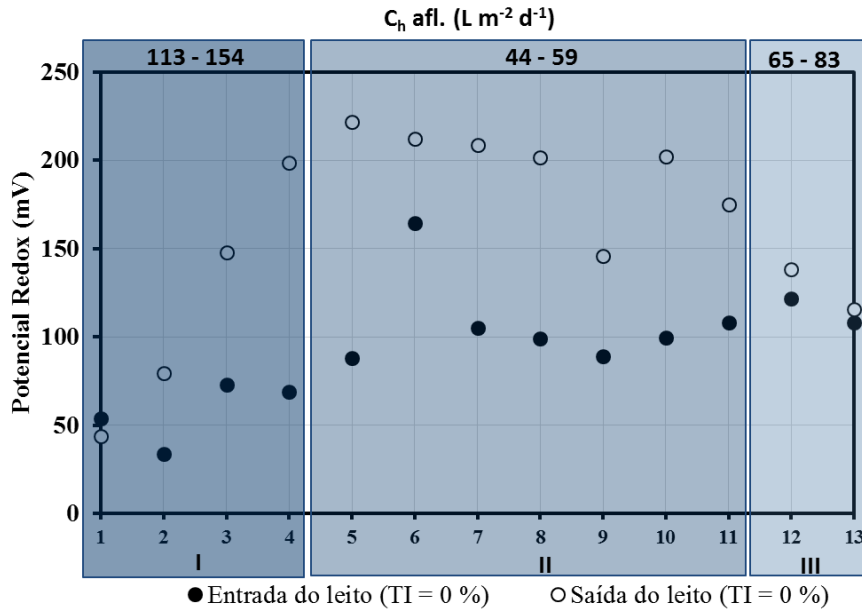


Figura 4.15 – Variação do potencial, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.

Ainda relativamente ao potencial redox, os autores Reddy & DeLaune (2008) citados por Almeida (2012), referem que o valor do potencial redox (Eh) influencia o tipo de metabolismo microbiano desenvolvido, referindo que para valores de Eh entre +300 a +700 mV ocorrem reações aeróbias, entre 0 a +300 mV ocorrem reações de cariz facultativo com limitações de oxigénio, e para valores negativos de Eh ocorrem reações anaeróbias. Ou seja, quanto mais oxidada está uma substância, mais positivo será o seu potencial elétrico; valores positivos de Eh indicam condições oxidantes, enquanto que valores negativos indicam disponibilidade de eletrões ou condições redutoras (Kadlec & Wallace, 2009). Na Figura 4.15 verifica-se que os mesmos foram sempre positivos e inferiores a 300 mV (zona já não de completa aerobiose) indicando que se está perante um sistema com limitações de oxigénio, onde ocorreram reações de transferência de eletrões, nomeadamente a formação de nitrato devido à oxidação do azoto amoniacal, entre outros.

Observou-se um comportamento estável das cargas de nitrito à saída nos ensaios I, II e III (Figura 4.12 (b)). Normalmente, em sistemas de tratamento biológico sob funcionamento estável, não acontece acumulação de grandes quantidades de NO_2^- pelo simples facto de a taxa de crescimento da *Nitrobacter* ser significativamente mais alta do que a de *Nitrosomonas*. Como resultado, a taxa de crescimento de *Nitrosomonas* geralmente controla a taxa global de nitrificação (WEF *et al.*, 2005).

A Figura 4.16 apresenta a relação entre a carga mássica à saída do leito, C , e a carga mássica à entrada do leito, C_0 , para o azoto amoniacal, nitrito, nitrato, e matéria orgânica

(quantificada pelo CQO) em função da carga hidráulica aplicada. Valores de C/C_0 acima de 1 indicam produções, enquanto abaixo de 1 indicam remoções. De acordo com a Figura 4.16 (a) não se consegue estabelecer uma relação entre as cargas mássicas de azoto amoniacal removidas e as cargas hidráulicas aplicadas, pois as mesmas eficiências encontram-se bastante dispersadas variando entre 5 a 55% sem alguma tendência. Esta dispersão deve-se ao facto de as concentrações de azoto amoniacal terem variado diariamente de tratamento para tratamento, conforme já foi referido.

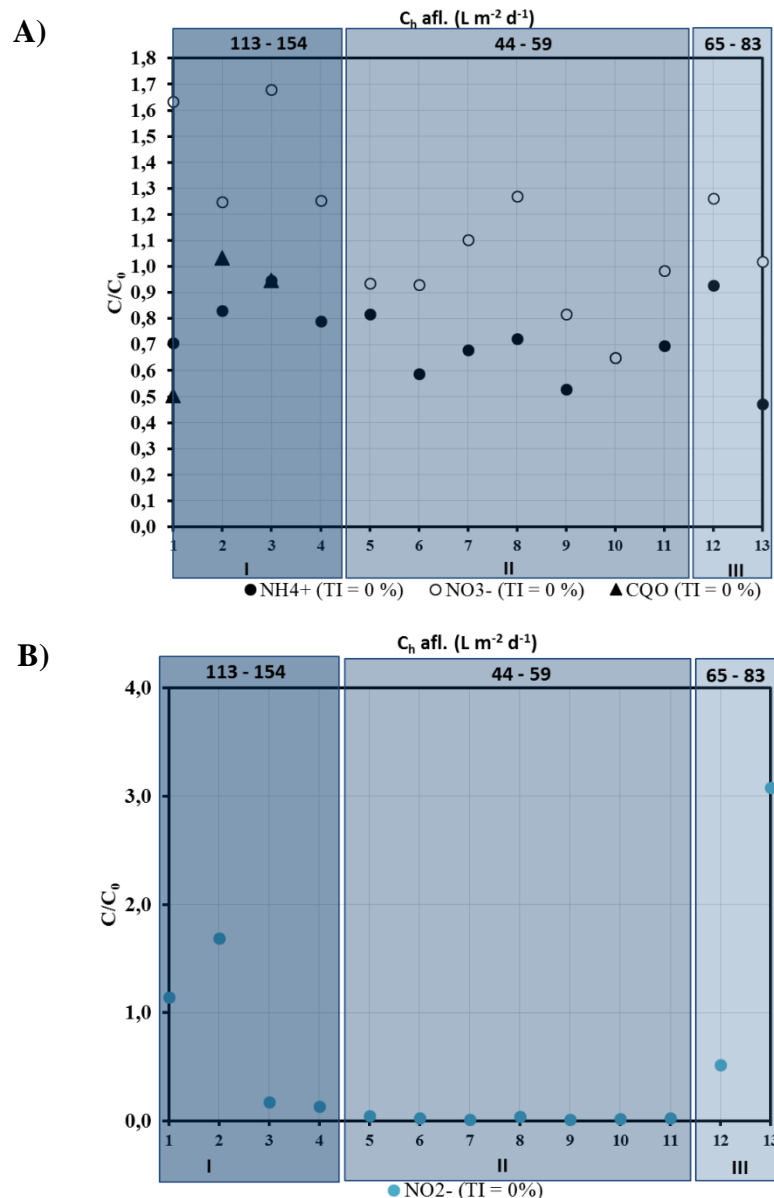


Figura 4.16 – Relação entre a carga mássica à saída do leito, C , e a carga mássica à entrada do leito, C_0 , para: (a) NH_4^+ , NO_3^- e CQO, (b) NO_2^- , ao longo dos ensaios.

No presente estudo foi ainda analisado a condutividade elétrica nos três ensaios (I a III), como se pode observar na Figura 4.17. A condutividade elétrica, representativa da concentração total de substâncias ionizadas capazes de conduzir a corrente elétrica, permite avaliar o teor em sólidos dissolvidos (minerais) na água residual, bem como avaliar a existência de variações na concentração desses mesmos sais minerais. Deste modo, quanto maior for o número de iões presentes numa água residual, maior será o valor da condutividade da mesma. A CE sofreu grandes oscilações no afluente em alguns ensaios o que se traduz por uma resposta similar no efluente. A CE do afluente variou de 0,9 a 1,6 dS m^{-1} , devendo-se esta variação às diferentes quantidades de ARIEXP utilizado para preparar a alimentação do leito bem como à variação da CE da ARIEXP durante o processo de carbonatação num reservatório. Verificaram-se alterações significativas da CE, entre a entrada e a saída do leito. Observa-se um aumento acentuado da CE à saída do leito nos ensaios I a III possivelmente devido à ocorrência do efeito de evapotranspiração e/ou formação de nitrato.

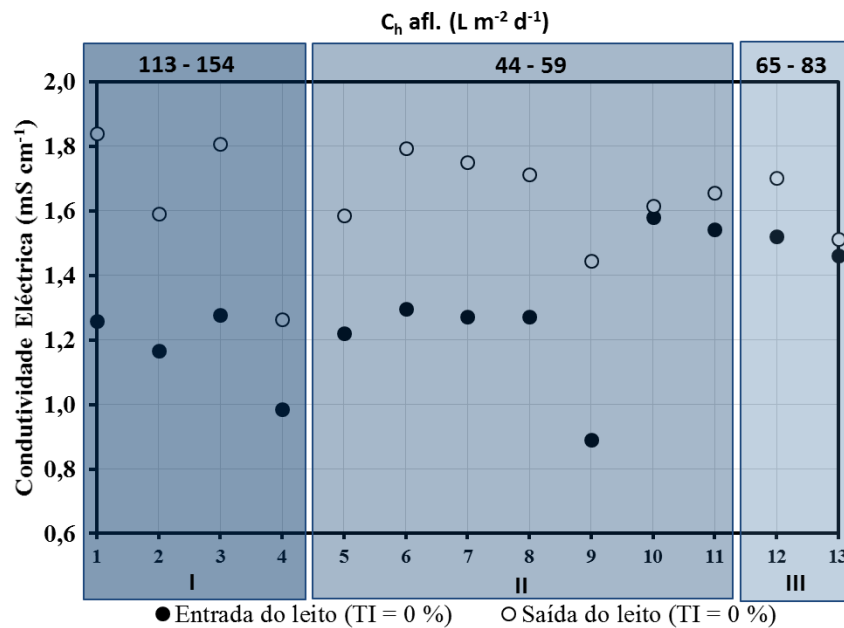


Figura 4.17 – Variação da condutividade elétrica, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.

É de referir ainda que durante os ensaios (I a III), não se detetaram efeitos de toxicidade nas plantas nem sintomas de carência de micronutrientes (*e.g.* amarelecimento das folhas) através da inspeção visual das plantas. A *Vetiveria zizanioides* apresentou sempre um aspeto de grande vitalidade e foi notório o crescimento da biomassa vegetal.

4.4.2.2 Com aplicação da taxa de inundação e da adição de sacarose

Os efluentes urbanos ou industriais submetidos a tratamento biológico visando a remoção de nitrato, geralmente possuem carbono em quantidade considerada suficiente, para suprimir as necessidades das bactérias desnitrificantes. Caso este não seja suficiente recorre-se à adição de fonte de carbono externa, para aumentar o rendimento da desnitrificação (Almeida, 2012). No presente caso, a maior parte da matéria orgânica presente na ARIEXP foi removida durante o processo de precipitação química básica com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a que ficou no efluente é considerada como matéria pouco biodegradável, conforme o índice de biogradabilidade apresentado no Quadro 4.5. No entanto, mesmo que fosse biodegradável era insuficiente para haver desnitrificação, uma vez que o rácio carbono/azoto é menor que 1,25, ou seja, abaixo do rácio C/N que Metcalf & Eddy (2003) consideram como ideal no processo de desnitrificação, sendo então necessário a adição de uma fonte de carbono.

Assim, com intuito de promover a desnitrificação e estudar as melhores condições para que possa ocorrer, o leito com *Vetiveria zizanioides* foi sujeito às seguintes condições (que também estão apresentados no Quadro 3.1 para os ensaios IV, V, VI e VII):

- Alimentado com ARIEXP tratada por precipitação química básica e carbonatação a partir do ar atmosférico, e posteriormente diluída;
- Sujeito a uma taxa de inundação de 25% em todos os ensaios; quando se aplica uma determinada taxa de inundação, acontece que os espaços de ar entre o material de enchimento são ocupados permanentemente pelo efluente até ao nível de água definido, o que origina mais zonas do leito com condições anóxicas para a ocorrência da desnitrificação. Considerando que o leito tem uma altura de 70 cm, a aplicação de uma taxa de 25 % significa que o nível da água no leito encontrava-se a 17,5 cm;
- Sujeito a adição de diferentes cargas mássicas de sacarose, para além da matéria orgânica já presente no efluente tratado, sendo que no total a matéria orgânica é de 13 ± 4 ; 44 ± 14 ; 73 ± 7 ; 42 ± 7 g O_2 m^{-2} d^{-1} para os ensaios IV, V, VI e VII, respetivamente, e conseqüentemente diferentes rácios de C/N aplicados;
- Sujeito a cargas hidráulicas aplicadas que variam entre 80 a 89, 59 a 116, 77 a 83 e 65 a 92 L m^{-2} d^{-1} para os ensaios IV, V, VI e VII, respetivamente, ou seja, próximas do valor pretendido obter nos quatro ensaios, isto é de 90 L m^{-2} dia^{-1} .

Na Figura 4.18 (a) são apresentadas as cargas mássicas da matéria orgânica (quantificada através da CQO) à entrada e à saída do leito, para os ensaios IV, V, VI e VII. A diferença entre as cargas mássicas da sacarose aplicadas à entrada do leito, a um caudal constante, resultam da variação da concentração de sacarose aplicada.

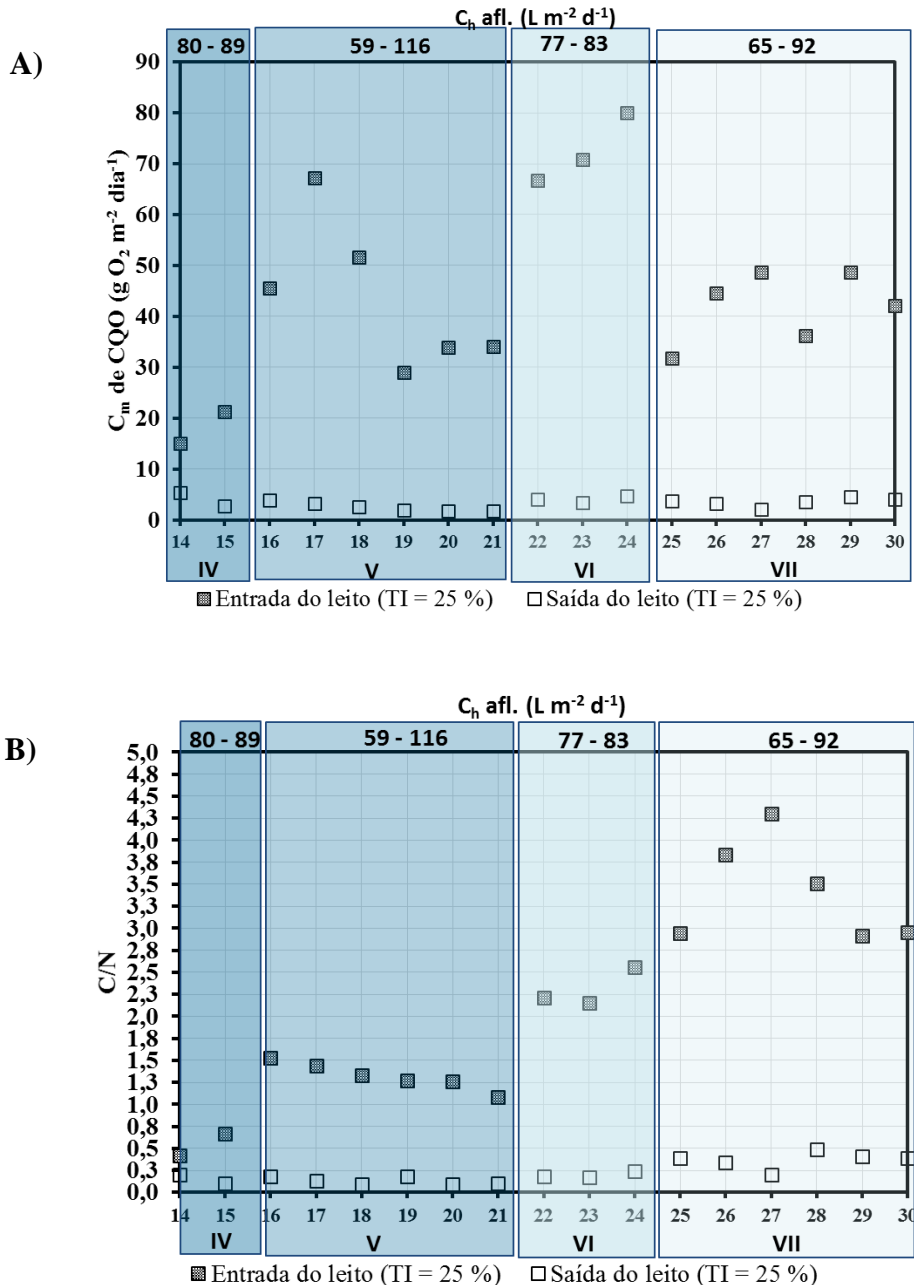


Figura 4.18 – Variação da: (A) carga de CQO; (B) relação C/N, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.

Como se pode observar na Figura 4.18 (A), constata-se uma remoção bastante significativa da carga mássica de CQO, a rondar entre os 64 a 96%, para as diferentes cargas mássicas de CQO aplicadas em todos os ensaios (IV, V, VI e VII). Além disso, ao longo dos

ensaios é possível observar que qualquer que seja a carga mássica de matéria orgânica aplicada, a carga mássica da matéria orgânica à saída do leito tende a situar-se entre $3,3 \pm 1,1 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Suspeita-se que esse limite de carga mássica de matéria orgânica à saída do leito seja a própria matéria orgânica de difícil biodegradação que estava presente na ARIEXP tratada por precipitação química básica e carbonatação, e não a sacarose. Uma vez observadas remoções da matéria orgânica, é importante saber se a remoção da mesma se deve à degradação aeróbia da matéria orgânica, à desnitrificação porque nestes ensaios havia muito nitrato, ou aos dois processos.

Na Figura 4.18 (B) encontram-se indicados os rácios C/N aplicados em cada ensaio (IV, V, VI e VII) com valores a rondar entre 0,4 a 4,3 g C/g N, e os observados à saída do leito, a rondar os 0,1 a 0,5 g C/g N. Em todos os ensaios pode-se observar uma diminuição do rácio C/N do afluente para o efluente. Ora tendo em conta a diminuição observada da carga mássica de matéria orgânica à saída do leito (Figura 4.18 (A)) e a diminuição da carga mássica de nitrato à saída do leito (Figura 4.19 (C)), pode-se concluir que a diminuição do rácio C/N deve-se ao maior consumo de matéria orgânica do que ao consumo de azoto, tornando a matéria orgânica como reagente limitante no leito. Quer isto dizer que, para além de ter ocorrido o processo de desnitrificação pois foram removidos nitratos, houve também consumo de matéria orgânica por parte das bactérias heterotróficas. Um maior consumo de matéria orgânica não indica propriamente uma maior redução de nitratos, até pelo contrário, foi no ensaio V comparativamente aos outros, que se observou uma maior remoção de nitratos (*i.e.* remoções entre $2,9$ a $8,3 \text{ g N-NO}_3^- \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (Figura 4.19 (C)) com aplicação de rácios em torno de $1,25 \text{ g C/g N}$, ou seja, menores cargas mássicas de matéria orgânica aplicada.

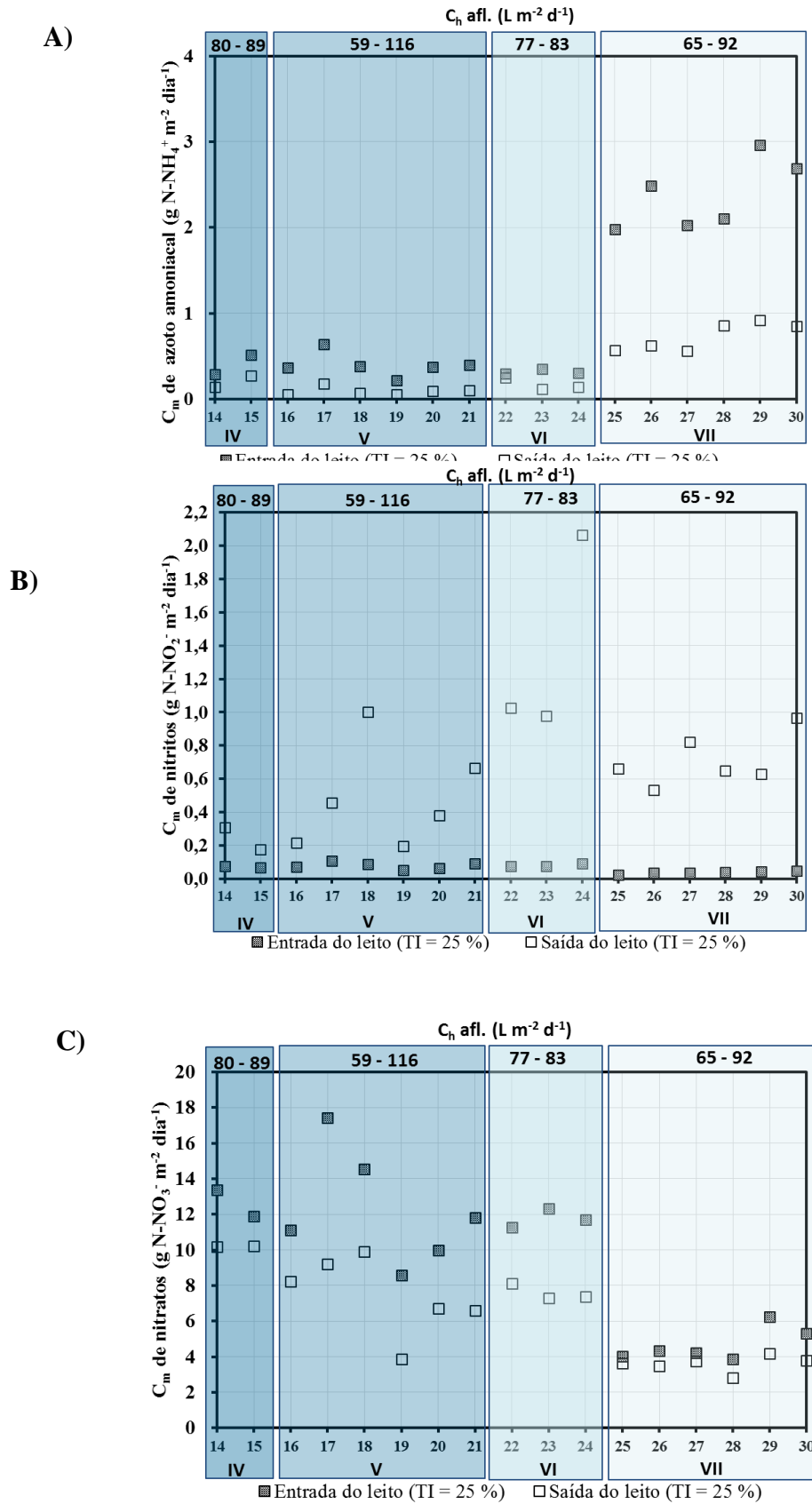


Figura 4.19 – Variação da: **(A)** carga mássica de azoto amoniacoal; **(B)** carga mássica de nitritos; **(C)** carga mássica de nitratos, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.

Considera-se desprezável a quantidade de nitrato removida pelas plantas, uma vez que estas têm maior tendência de absorver NH_4^+ do que nitrato, bem como nula a possibilidade de ocorrência do processo de amonificação do nitrato (redução do NO_3^- a NH_4^+) porque a carga de azoto amoniacal diminuiu do afluente para o efluente (Figura 4.19 (a)). Para que a amonificação pudesse ocorrer, os valores de potencial redox deveriam ser menores que -100 mV (Kadlec & Wallace, 2009) o que tal não aconteceu como se observa na Figura 4.20, pois os valores de redox à saída do leito nos ensaios IV a VII situaram entre 67 a 247 mV.

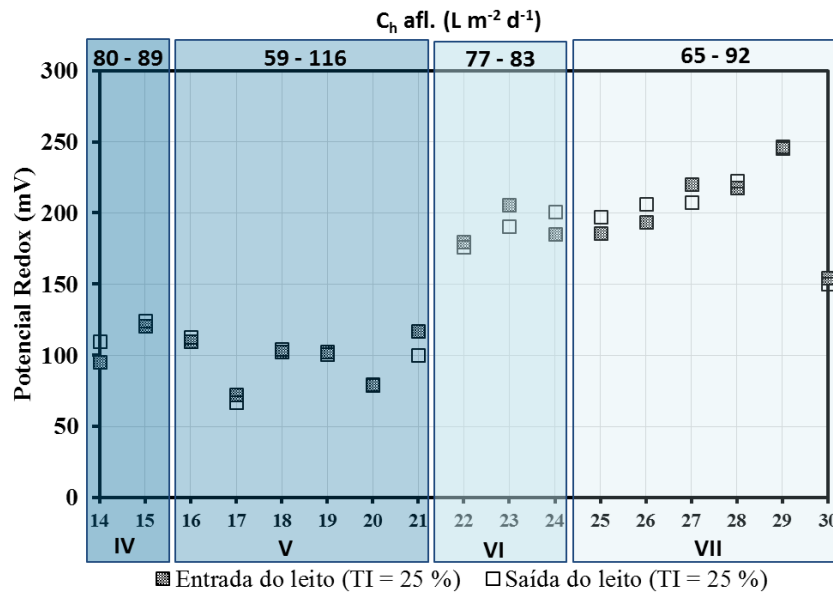


Figura 4.20 – Variação do potencial redox, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.

Ainda relativamente ao processo de desnitrificação importa salientar que o mesmo ocorreu em todos os ensaios (IV, V, VI e VII) com concentrações de oxigénio dissolvido no afluente que variaram entre 5 a 10 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e no efluente entre 6 a 12 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, como se pode observar na Figura 4.21. Ora segundo Metcalf & Eddy (2003), a desnitrificação é tradicionalmente conhecida por ser um processo biológico anóxico, ou seja, ocorre na ausência de oxigénio na qual o nitrato é o aceitador de eletrões. A presença de oxigénio dissolvido suprime a enzima necessária para a desnitrificação (Cooper *et al.*, 1996). Foi observado a ocorrência de desnitrificação quando as concentrações de oxigénio dissolvido são inferiores a 1 mg L^{-1} (Metcalf & Eddy, 2003), com concentrações de 0,3 a 1,5 mg L^{-1} em sistemas de biomassa fixa e suspensa (Kadlec & Wallace, 2009) e também em sistemas de lamas ativadas (Bernat & Wojnowska-Baryla, 2007). A desnitrificação foi observada em ZHA, com concentrações consideráveis de OD à superfície ($6 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$) (Phipps & Crumpton, 1994 e van Oostrom & Russel, 1994, citado por Kadlec, 2010). Kadlec (2010)

refere que não é necessário que exista uma quantidade muito baixa de oxigênio dissolvido no efluente para que possa ocorrer a desnitrificação nas ZHA. O mesmo autor refere que nas ZHA existe um gradiente de oxigênio, entre a superfície e os sedimentos, associado à alternância de zonas com diferentes estados de oxigenação nas proximidades das raízes das plantas que permite que nas zonas aeróbicas ocorra a nitrificação e que o nitrato seja difundido para as microzonas anaeróbicas do solo para ser desnitrificado. Moshiri (1993) refere também que uma vez que a água flui ao longo da ZH, a atividade aeróbica, muitas vezes remove oxigênio suficiente a ponto de criar um ambiente redutor que suporta a atividade bacteriana anaeróbica. Além disso, a profundidade da coluna de água no leito pode determinar a atividade aeróbica / anaeróbica.

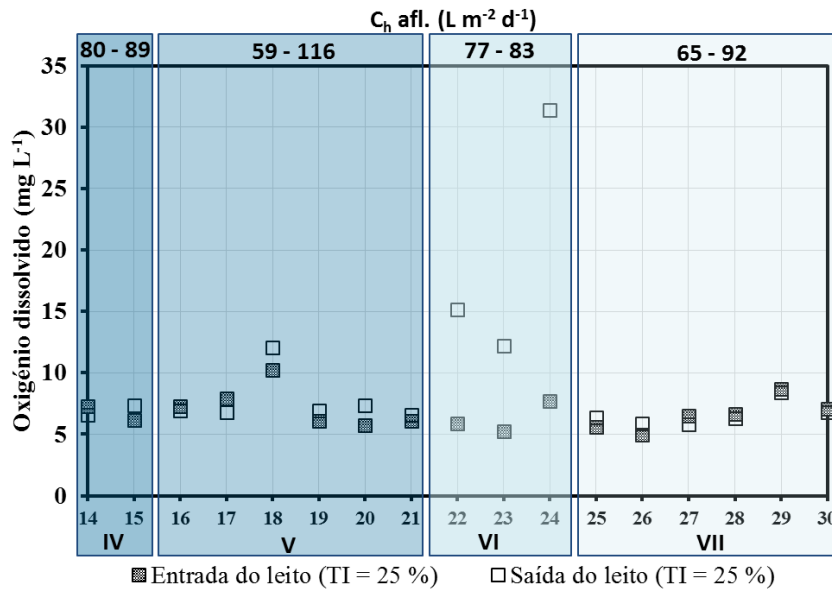


Figura 4.21 - Variação do oxigênio dissolvido, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.

Apesar da ocorrência do processo de desnitrificação nos presentes ensaios (IV, V, VI e VII), observou-se, contrariamente ao previsto, uma ligeira diminuição do pH (Figura 4.22), ou seja, com valores de pH a rondar entre 7,7 a 8,3 no afluente e entre 7,1 a 8,2 no efluente. Essa diminuição ligeira do pH é indicativa da ocorrência de outro (s) mecanismo (s) que contribui (em) para baixar o pH, como é o caso do processo de oxidação aeróbica da matéria orgânica que, como já se viu, contribuiu para a remoção da matéria orgânica e pela libertação de CO₂ para a matriz, e consequentemente pela diminuição do pH. Outros processos como a nitrificação e a assimilação pelas plantas podem também ser responsáveis pela diminuição do pH. Aliás, segundo Iamchaturapatr *et al.* (2007) e Kadlec & Wallace (2009) citados por Almeida (2012), as plantas também podem contribuir para um abaixamento dos valores de

pH, pela libertação de exsudados de ácidos orgânicos fracos pelo sistema radicular das plantas que contribuem para a acidificação do meio, e durante a noite, quando respiram e libertam CO_2 , pode diminuir o pH. Nenhum destes aspectos foi quantificado neste trabalho. Assim, o pH à saída do leito resulta da acrescida contribuição da alcalinidade do efluente e do balanço de todas as reações ocorridas.

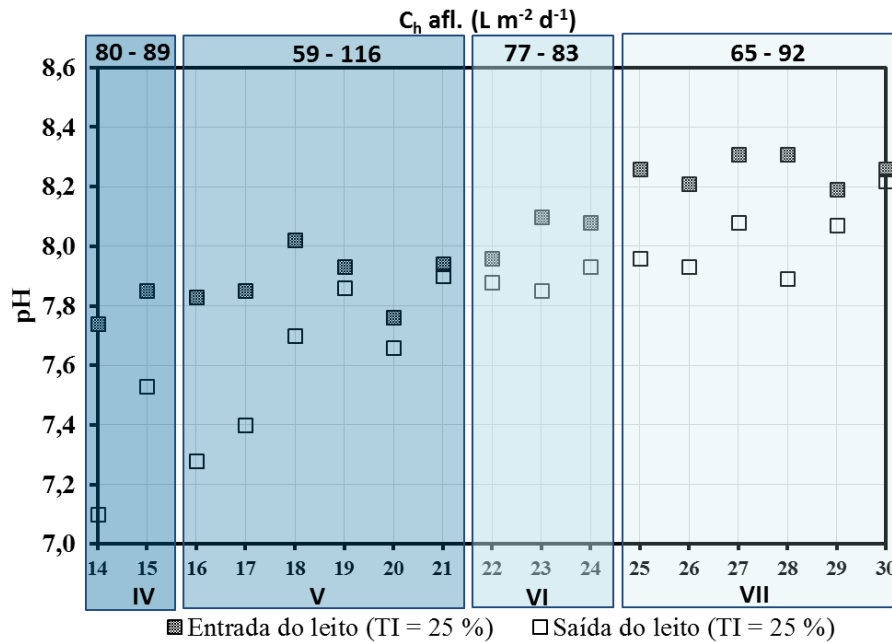


Figura 4.22 – Variação do pH, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.

Pela visualização da Figura 4.19 (B) observa-se que as cargas de nitrito no afluente variaram entre 0 a $0,1 \text{ g N-NO}_2^- \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ enquanto que as cargas no efluente variaram entre $0,2$ a $2,1 \text{ g N-NO}_2^- \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, verificando assim um comportamento bastante irregular e um aumento da carga de nitritos no efluente em todos os ensaios (IV, V, VI e VII). Songliu *et al.* (2009) verificaram também um aumento de nitrito no efluente, quando suplementaram o sistema com carbono. A acumulação de nitrito indica que existem condições adversas que inibem a atividade da *Nitrobacter* e conseqüentemente a remoção de nitrito. Dentre essas condições adversas estão as elevadas concentrações de amónia (obtidas pelos altos valores de pH), a temperatura baixa (Reddy & Patrick, 1984) e a concentração de oxigénio dissolvido (Vymazal, 1995, citado por IWA, 2000). Observando os valores de concentrações de oxigénio dissolvido à saída do leito nos ensaios IV, V, VI e VII (Figura 4.21) verifica-se que o oxigénio nunca foi limitativo, os seus valores no efluente até foram superiores aos valores de oxigénio dissolvido à saída do leito nos ensaios I, II e III (ensaios estes em que não ocorreu acumulação de nitritos). Pode-se assim descartar a hipótese de nitrificação incompleta devido

à limitação de oxigénio. Relativamente ao efeito adverso da temperatura, também se considera descartada esta hipótese uma vez que houve ensaios, como é o caso dos ensaios II e V, em que ambos foram sujeitos a temperaturas média do ar iguais a 25°C, e verifica-se que no ensaio V houve acumulação de nitritos mas no ensaio II já não se observou o mesmo efeito. No que se refere à possibilidade da acumulação de nitrito ser devida ao pH (ou indiretamente pela presença de amónia), esta parece ser bastante plausível pelo facto de os ensaios IV, V, VI e VII, em que houve acumulação de nitritos, foram os mesmos que apresentaram valores de pH no efluente ligeiramente inferiores ao do afluente situando-se entre 7,10 a 8,22 (como resultado da desnitrificação) (Figura 4.22), enquanto que nos ensaios I, II e III, em que não se observou essa acumulação, obtiveram-se valores de pH muito mais baixos compreendidos, entre 3,97 a 7,36 (como resultado da nitrificação) (Figura 4.13). Ou seja, quanto maior for o pH no efluente maior será a percentagem de azoto amoniacal na forma de amónia, e conseqüentemente maior será o efeito da amónia na inibição da bactéria *Nitrobacter*, como resultado da acumulação de nitrito no efluente.

Para além da remoção de nitrato e da matéria orgânica adicionada, foi também possível observar a remoção de azoto amoniacal em todos os ensaios (IV, V, VI e VII) como se poderá verificar na Figura 4.19 (A). A presença de N-NH_4^+ foi sempre muito pequena nos ensaios IV, V e VI, com cargas afluente de 0,2 a 0,6 $\text{g N-NH}_4^+ \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ e no efluente de 0,1 a 0,3 $\text{g N-NH}_4^+ \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$, porque como já foi referido trata-se de ensaios com utilização do efluente tratado com precipitação química básica com muitos dias de carbonatação. Já no ensaio VII, as cargas de azoto amoniacal encontravam-se a 2 - 3 $\text{g N-NH}_4^+ \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ no afluente (pois foi o ensaio em que se renovou o efluente tratado por precipitação química básica a utilizar na afinação em ZHA, com poucos dias de carbonatação) e 0,56 - 0,92 $\text{g N-NH}_4^+ \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ no efluente.

Portanto, em relação à remoção de azoto amoniacal, observa-se maiores cargas mássicas removidas no ensaio VII, com remoções mássicas de azoto amoniacal na ordem de 1,2 a 2 $\text{g N-NH}_4^+ \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$, quando são aplicadas cargas mássicas de azoto amoniacal entre 2 a 3 $\text{g N-NH}_4^+ \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ e de matéria orgânica de 32 a 49 $\text{g O}_2 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$, com taxa de inundação de 25 % e cargas hidráulicas aplicadas de 65 a 92 $\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (Figura 4.19 A).

No que se refere ao nitrato, as maiores cargas mássicas removidas ocorrem no ensaio V, com remoções da ordem de 3 a 8 $\text{g N-NO}_3^- \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ através de cargas mássicas aplicadas de nitratos de 9 a 17 $\text{g N-NO}_3^- \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ de 46 a 67 $\text{g O}_2 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ de matéria orgânica, com taxa de

inundação de 25 % e cargas hidráulicas aplicadas de 59 a 116 L m⁻² d⁻¹ (Figura 4.19 C). Sob estas condições, também ocorreu a remoção de azoto amoniacal. Pode-se assim dizer que os processos de nitrificação e de desnitrificação podem ocorrer simultaneamente em solos alagados desde que exista zonas aeróbias e anaeróbias originadas pela interface solo-rizosfera (Reddy & Patrick, 1984). Aliás, a libertação de oxigénio junto às raízes e rizomas das macrófitas, criam-se zonas de oxidação em volta daquelas que permitem as bactérias nitrificantes oxidar NH₄⁺ em NO₃⁻. Por outro lado, em espaços entre raízes aparecem zonas anóxicas, ou de redução por esgotamento de oxigénio, nos quais desenvolvem-se bactérias desnitrificantes que promovem a redução de NO₃⁻ em N₂ (Relvão, 1999).

No que se refere à análise da condutividade elétrica (CE) nos quatro ensaios (IV a VII) (Figura 4.23), a CE sofreu grandes oscilações no afluente em alguns ensaios que se traduz por resposta similar no efluente. A CE do afluente variou de 1,03 a 1,58 dS m⁻¹, devendo-se esta variação às diferentes quantidades de ARIEXP utilizada para preparar a alimentação do leito bem como à variação da CE da ARIEXP durante o processo de carbonatação num reservatório. Não se verificaram alterações significativas da CE entre a entrada e a saída do leito em todos os ensaios, com exceção do último ensaio, em que se observou um aumento e diminuição do afluente para o efluente, indicando haver evapotranspiração e precipitação de sais/redução de nitratos, respetivamente.

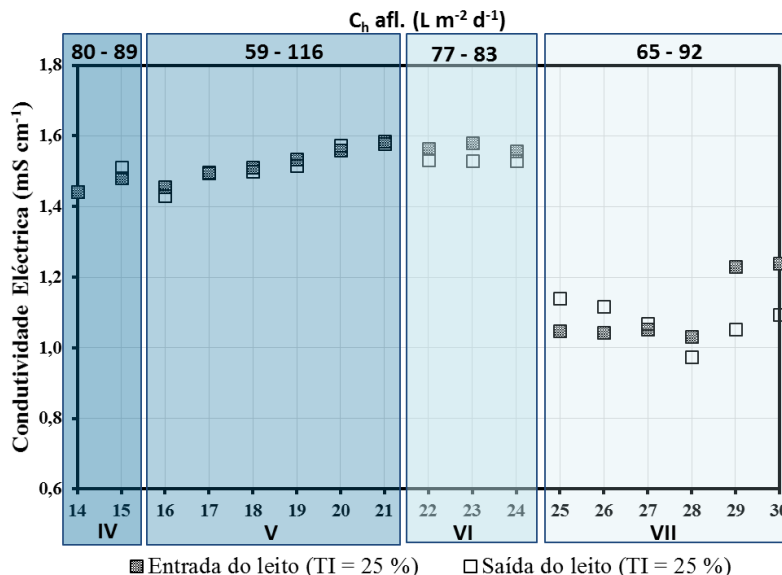


Figura 4.23 – Variação da condutividade elétrica, à entrada e à saída do leito, ao longo dos ensaios.

É de referir ainda que durante os ensaios (IV a VII), não se detetaram efeitos de toxicidade nas plantas nem sintomas de carência de micronutrientes (*e.g.* amarelecimento das folhas) através da inspeção visual das plantas. A *Vetiveria zizanioides* apresentou sempre um aspeto de grande vitalidade e foi notório o crescimento da biomassa vegetal.

Uma vez que é conhecido que as bactérias nitrificantes e as bactérias heterotróficas competem pelo oxigénio dissolvido, seria de esperar que não houvesse remoções de carga de azoto amoniacal na presença da matéria orgânica, mas tal não aconteceu, como se pode observar na Figura 4.19 (A), o oxigénio dissolvido sempre esteve disponível no efluente (Figura 4.21). Observa-se que é possível remover azoto amoniacal na presença de matéria orgânica.

5. Considerações finais e perspectivas de investigação futura

Conforme o objetivo proposto, pretendeu-se com o presente trabalho estudar uma proposta de tratamento de águas residuais da indústria de explosivos (ARIEXP) do tipo ANFO e de emulsão, aplicada a um caso de estudo “Empresa X”, através de processos de precipitação química básica com solução de cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), neutralização através de reações de carbonatação com o CO_2 atmosférico e afinação em ZHA plantadas com *Vetiveria zizanioides* em agregados leves de argila expandida, como uma alternativa face ao atual descarte do efluente para um operador de resíduos.

As características físico-químicas principais da ARIEXP foram pH de 7,63, CQO de 5922 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e elevados teores de azoto (1553 $\text{mg N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$; 7233 $\text{mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$; 345,5 mg N-orgânico) e óleos e gorduras de 285,3 mg L^{-1} . Os resultados obtidos permitiram definir na precipitação química básica com cal hidratada a dose aplicada de 7,76 g L^{-1} (pH= 10), onde, por meio do efeito de “varredura”, removeu-se cerca de 92 % da matéria orgânica, 98 % de óleos e gorduras, 100 % da matéria orgânica azotada e 10 % de azoto amoniacal. Quando a carbonatação é aplicada, após a precipitação química com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, é possível remover ao fim de 11 dias, 62 % de azoto amoniacal, o que evita a formação de mais nitratos se o mesmo efluente for seguidamente afinado em ZHA.

Os trabalhos publicados decorrentes da presente dissertação (Anexo IX) mostram o estudo da etapa de sedimentação e o melhor modelo de cálculo de alcalinidade de hidróxido, carbonato e de bicarbonato. O estudo da etapa de sedimentação foi apresentado, através de uma comunicação oral no 17º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, e publicado no respetivo livro de atas. Este consistiu em estudar a influência da quantidade de cal adicionada na sedimentabilidade das lamas, bem como o volume de lamas produzido, tendo-se observado uma sedimentação em manto que permitia um arraste das partículas, em todas as doses aplicadas. Os resultados sobre o modelo de cálculo de alcalinidade foram apresentados na forma de poster e publicados no livro de resumos do XII Encontro Nacional de Química Física. Neste trabalho demonstrou-se que o modelo M5, baseado no balanço iónico das equações de alcalinidade, foi o mais adequado para analisar a evolução das alcalinidades durante as reações de carbonatação natural.

O estudo do processo de afinação do efluente tratado por precipitação química e carbonatação natural em ZHA sob regime de fluxo vertical, permitiu conhecer os processos

biológicos envolvidos por análise de vários parâmetros. Permitiu também conhecer as melhores condições operatórias aplicadas para remover maiores cargas mássicas de azoto amoniacal e de nitratos, bem como a influência de vários fatores. Assim, em termos de parâmetros de dimensionamento conclui-se que:

- cargas mássicas de azoto amoniacal entre 2 a 3 g N-NH₄⁺, taxa de inundação de 25 %, cargas hidráulicas aplicadas de 65 a 92 L m⁻² d⁻¹ possibilitam obter uma maior remoção de carga mássica de azoto amoniacal, na ordem de 1,2 a 2 g N-NH₄⁺ m⁻² d⁻¹, comparativamente aos outros ensaios estudados;
- cargas mássicas de nitrato entre 9 a 17 g N-NO₃⁻ m⁻² d⁻¹ e de matéria orgânica de 46 a 67 g O₂ m⁻² d⁻¹, taxa de inundação de 25 %, cargas hidráulicas aplicadas de 59 a 116 L m⁻² d⁻¹, possibilitam obter uma maior remoção da carga mássica de nitrato, na ordem de 3 a 8 g N-NO₃⁻ m⁻² d⁻¹, comparativamente aos outros ensaios estudados;
- cargas mássicas de azoto amoniacal de 5,4 a 10,8 g N-NH₄⁺ m⁻² d⁻¹, carga hidráulica de 113 a 154 L m⁻² d⁻¹, sem aplicação da taxa de inundação e de sacarose, é possível obter uma maior remoção da carga mássica de azoto amoniacal, da ordem 0 a 3,2 g N-NH₄⁺ m⁻² d⁻¹, comparativamente aos outros ensaios estudados. No entanto, este processo mostrou-se pouco vantajoso na remoção de azoto amoniacal quando se compara à remoção de azoto amoniacal por volatilização durante a carbonatação natural. Caso se pretendesse obter uma solução nutritiva de nitrato para fertirega evitar-se-ia a utilização do processo de carbonatação e utilizar-se-ia a afinação em ZHA por forma a transformar todo o azoto amoniacal em nitrato.

No que respeita à possibilidade de o efluente tratado pelo sistema proposto ser passível de descartar no meio hídrico (conforme *Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto* no seu Anexo XVIII), pode-se afirmar que tal não é possível uma vez que as concentrações de CQO (863 mg O₂ L⁻¹), nitratos (11.152 mg NO₃⁻ L⁻¹) e azoto amoniacal (1.150 mg N-NH₄⁺ L⁻¹) excedem o valor limite de emissão.

Finalmente, o sistema proposto parece tecnicamente viável na remoção de azoto amoniacal, matéria orgânica, nitratos de um efluente do tipo ANFO e emulsão. No entanto, o tratamento ainda precisa de ser afinado.

Assim são sugeridos também os seguintes estudos para melhoria do tratamento proposto:

- Realizar ensaios de precipitação química básica e carbonatação natural com diferentes composições e concentrações de cal hidratada, a fim de estudar a sua influência nos diversos parâmetros;
- Avaliar a composição das lamas produzidas de modo a estudar as potencialidades de reutilização que apresentam e a concluir sobre o mecanismo de remoção do CO₂ atmosférico sequestrado durante as reações de carbonatação;
- Estudar a remoção do azoto amoniacal pelo processo de carbonatação natural através da adição de doses superiores à estudada neste trabalho ($> 7,76 \text{ g L}^{-1}$);
- Realizar a carbonatação natural em atmosfera controlada para recuperação da amónia da ARIEXP e para viabilizar a sua reutilização como matéria-prima na fábrica de explosivos;
- Estudar a influência da altura e área de superfície do efluente quando este está sujeito à carbonatação;
- Efetuar estudos de remoção de nitrato através do aumento das taxas de inundação em leitos verticais, com variação da carga hidráulica e carga mássica de carbono orgânico aplicar;
- Procurar formas de haver anammox nos leitos, a fim de evitar gastos de matéria orgânica;
- Estudar a influência da carga hidráulica aplicada sobre a desnitrificação;
- Colocar os leitos ZHA em série como alternativa para remover o nitrato, de modo atingir a concentração adequada para descartar no meio hídrico. Segundo Almeida (2012), a aplicação destes mesmos leitos no tratamento de efluente de suinicultura reduziu o nitrato embora com alguma perda de eficiência, mas não muito significativa.
- Experimentar a afinação em ZHA com outras espécies de plantas e outras matrizes.

Este estudo apresentou as seguintes limitações:

- Na selecção da dose de Ca(OH)₂ a aplicar no processo de precipitação química em meio básico recorreu-se à observação visual (a olho nu) sobre a melhor dose de Ca(OH)₂ a aplicar e que resultava num efluente mais límpido, e deveria ter-se efectuado a determinação analítica da turvação;
- Durante as reacções de carbonatação não se efectuaram ensaios de caracterização físico-química das lamas obtidas nem o controlo da evaporação, para justificar o aumento da condutividade eléctrica ao longo do tempo. Nesta etapa também não se efectuaram as medições de nitrito e de nitrato de forma a perceber se a remoção de azoto amoniacal se deveria ao

processo de nitrificação, no entanto, presume-se que tal não tenha acontecido, conforme explicado;

- Não houve adição de inócuo na determinação do CBO_5 . Assim, pode-se ficar em dúvida se os valores baixos de CBO_5 obtidos na caracterização físico-química da ARIEXP e do efluente proveniente da precipitação química se devem ao facto de não haver microrganismos suficientes para degradar a matéria orgânica (visto que o processo de precipitação química é reconhecido por eliminar microrganismos) e/ou se devem ao facto de haver matéria pouco biodegradável;

- Nos ensaios de precipitação química e de carbonatação natural recorreu-se à determinação de diferentes tipos de alcalinidade (carbonato, bicarbonato e hidróxido) a partir de modelos. Acontece que estes modelos consideram apenas estas espécies como responsáveis pela alcalinidade, desprezando a contribuição de outras espécies como a amónia. A presença de elevada concentração de amónia (como é o caso do efluente a tratar) pode causar uma maior necessidade de adicionar mais ácido titulante durante a titulação para alcançar o primeiro ponto de equivalência que de outra forma seria representada por carbonato e hidróxido;

- Não se conseguiu observar o efeito da carga hidráulica sobre a remoção da carga mássica de azoto amoniacal no tratamento por ZHA, pelo simples facto de os efluentes terem sido sujeitos a diferentes períodos de carbonatação natural.

6. Referências bibliográficas

- AECOM (2009).** *Proposed Ammonium Nitrate Facility Expansion Greenleaf Road, Kooragang Island. Volume 1 - Main Report.* Junho de 2009.
- Agrawal, J. P. & Hodgson, R. D. (2007).** “*Organic Chemistry of Explosives*”. John Wiley & Sons Ltd, 414 p.
- Aibibu, N.; Liu, Y.; Zeng, G.; Wang, X.; Chen, B.; Song, H. & Xu, L. (2010).** Cadmium accumulation in *vetiveria zizanioides* and its effects on growth, physiological and biochemical characters. *Bioresource Technology*, Volume **101**, Issue 16, 6297–6303.
- Akhavan, J. (2004).** “*The Chemistry of Explosive*”. 2nd Edition, Royal Society of Chemistry (Great Britain).
- Albuquerque, A.; Oliveira, J.; Semitela, S. & Amaral, L. (2009).** Influence of bed media characteristics on ammonia and nitrate removal in shallow horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Bioresource Technology*, Volume **100**, Issue 24: 6269–6277.
- Almeida, M. (2012).** *Remoção de Compostos de Azoto em Efluente de Suinicultura por Recurso à Fitorremediação.* Tese de Doutoramento em Engenharia do Ambiente. Universidade Técnica de Lisboa – Instituto Superior Técnico. Lisboa, Portugal. 188 pp.
- Almeida, C. C.; Costa, M. C.; Dill, A. C.; Fernandes, J.; Francés, A.; Midões, C.; Müller, I.; Nunes, F.; Nuzzo, M. & Reis, M. P. (2002).** Reabilitação de Aquíferos Contaminados pela Indústria - Resultados Preliminares no Caso de Estudo do Seixal. In: *6º Congresso da Água*: Porto, APHR.
- Alnaizy, R. & Akgerman, A. (1999):** Oxidative Treatment of High Explosives Contaminated Wastewater. *Wat. Res.* Vol. **33**, No. 9, pp. 2021 – 2030.
- Alves, C. (2007).** *Tratamento de Águas de Abastecimento.* 2ªEdição, Publindústria.
- AMEC Earth & Environmental (2004).** *Ammonium Nitrate and Explosives Management Plan Jericho Diamond Mine Nunavut.* Submitted to: Tahera Diamond Corporation Toronto, Ontario. Agosto de 2004.
- APHA (2013).** *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22st Edition, Washington.
- Areva (2011).** *Kiggavik Project Environmental Impact Statement.* Tier 3 Technical Appendix 2C. Explosives Management Plan. Dezembro de 2011.
- Aslam, M. M.; Malik, M.; Baig, M. A.; Qazi, I. A. & Iqbal, J. (2007).** Treatment performances of compost-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for refinery wastewater treatment in Pakistan. *Ecological Engineering*, **30**: 34–42.
- AWWA (American Water Works Association) (1990).** *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies.* Fourth Edition, Mcgraw-Hill.
- Bailey, A. & Murray, S. G. (1989).** *Explosives, propellants and pyrotechnics.* Brassey’s World Military Technology, Ed. Colonel R. G. Lee, Royal Military College of Science, Shrivenham, UK.
- Benson, S. J.; Lennard, C. J.; Maynard, P.; Hill, D. M.; Andrew, A. S. & Roux, C. (2009).** Forensic analysis of explosives using isotope ratio mass spectrometry (IRMS)-discrimination of ammonium nitrate sources. *Science and Justice* **49** (2): 73-80.

- Berge, N. D.; Reinhart, D. R. & Townsend, T. G. (2005).** The Fate of Nitrogen in Bioreactor Landfills. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **35**: 365-399.
- Bernat, K. & Wojnowska-Baryła, I. (2007).** Carbon source in aerobic denitrification. *Biochemical Eng. Jour.*, **36**, (2), 116-122.
- Brix, H. & Arias, C. A. (2005).** The use of vertical flow constructed wetlands for on-site treatment of domestic wastewater: new Danish guidelines. *Ecological Engineering*, **25**: 491–500.
- Brix, H. & Schierup, H. H. (1989).** The use of aquatic use of aquatic macrophytes in water – pollution control. *Ambio*, **15**: 100-107.
- Burrup Nitrates Pty Ltd (2010).** *Technical Ammonium Nitrate Production Facility – Response to Public Submissions (PER)*. Agosto de 2010.
- Cavalotti, L. F. R ; Rodrigues M. B.; Paiva, T. C. B. & Zamora, P. P. (2009).** Degradação de espécies nitroaromáticas e remediação de efluentes da indústria de explosivos, utilizando-se processos redutivos-oxidativos fundamentados no uso de ferro metálico. *Química Nova*, v. **32**, No. 6 :1504-1508.
- Cervantes, F. J.; Pavlostathis, S. G. & Van Haandel A. C. (2006).** *Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters, Principles and Applications*. International Water Association, London, 416 p.
- Chang, S. J. & Liu, Y. C. (2007).** Degradation mechanism of 2,4,6-trinitrotoluene in supercritical water oxidation. *J. Environ. Sci.* **19**: 1430-1435.
- Chen, Y.; Shen, Z. & Li, X. (2004).** The use of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides*) in the phytoremediation of soils contaminated with heavy metals. *Applied Geochemistry*. Volume **19**, Issue 10: 1553-1565.
- Cheremisnoff & Rosenfeld (2010).** *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production Vol. 3: Best Practices in the Agrochemical Industry*, 1st Edition, Dezembro de 2010.
- Chou, S.T.; Shih, Y. & Lin, C.C. (2016).** Vetiver Grass (*Vetiveria zizanioides*) Oils. *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*, **96**, 843-848.
- Cooper, P. F.; Job, G.D.; Green, M. B. & Shutes, R. B. E. (1996).** *Reed Beds and Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*. WRC Publications, Medmenham, Marlow, UK.
- Davis, M. L. (2010).** *Water and Wastewater Engineering: Design principles and Practice*. Professional Edition, McGraw-Hill.
- Davis, G.; Paulson, D. & Delebo, J. (1990).** Membrane Selection and Optimal Ammonium Nitrate Chemistry for Reverse Osmosis Treatment of Explosives Wastewater. *Paper Presented at the 1990 International Congress on Membranes and Membrane Processes*, 20-24, Chicago, Illinois. Quoted in Environmental Expert - The environmental Industry Online. Acedido em 12 de Dezembro de 2015, em: <http://www.environmental-expert.com/articles/membrane-selection-and-optimal-ammonium-nitrate-chemistry-for-reverse-osmosis-treatment-of-explosive-wastewater-1134/view-comments>.
- Decreto-lei n.º 152/97 de 19 de Junho.** Normas de qualidade a que as águas superficiais devem obedecer, em função dos respectivos usos.

- Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto.** Normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.
- Deifel, K.S.; Kopitke, P.M. & Menzies, N.W. (2006).** Growth response of various perennial grasses to increasing salinity. *J. Plant Nut.*, **29**, 1573-1584.
- DNG (Dyno Nobel Group). (2006).** *Initial Advice Statement for Moranbah - Ammonium Nitrate Project.* Março de 2006.
- DNPL (Dampier Nitrogen Pty Ltd). (2010a).** *Report for Ammonium Nitrate Project - Air Quality Assessment.* Setembro de 2010.
- DNPL (Dampier Nitrogen Pty Ltd). (2010b).** *Ammonium Nitrate Project - Public Environmental Review.* Dezembro de 2010.
- Dong, Z. & Sun, T. (2007).** A potential new process for improving nitrogen removal in constructed wetlands-promoting coexistence of partial-nitrification and anammox. *Ecological Engineering*, v.**31**, n.2 : 69-78.
- Dowling, A.; O'Dwyer, J. & Adley, C. C. (2015).** Review Lime in the limelight. *Journal of Cleaner Production* **92**: 13 - 22.
- Droste (2005).** *Theory and Practice of Water and Wastewater.* Wiley Eastern Ltd India (WSE), 800 pp.
- Eckenfelder, W. W. (2000).** *Industrial Water Pollution Control.* 3ª Edition, McGraw-Hill, New York, United States.
- Edelstein, M.; Plaut, Z.; Dudai, N. & Ben-Hur, M. (2009).** Vetiver (*Vetiveria zizanioides*) responses to fertilization and salinity under irrigation conditions. *Journal of Environmental Management*, Volume **91**, Issue 1, 215-221.
- Eduardo, J. (2007).** *Avaliação das características microbiológicas e físico-químicas do lixiviado (chorume) no processo de tratamento do Aterro Metropolitano de Gramacho.* Dissertação de Mestrado. UERJ, Rio de Janeiro.
- EEAA (Egyptian Environmental Affairs Agency). (2002).** "Inspection Manual: Fertilizer Industry". Egyptian Pollution Abatement Project (EPAP).
- Emerson, K.; Russo, R. C.; Lund, R. E. & Thurston, R. V. (1975).** Aqueous Amonia Equilibrium Calculations: Effect of pH and Temperature. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, v. **32**: 2379-2383.
- EPA (2000).** *Wastewater Technology Fact Sheet. Chemical Precipitation.* September, Washington, D.C.
- Eriksson, P. (2004).** "Reverse osmosis to concentrate ammonium nitrate in condensates from laboratory studies to industrial scale design and operation." *Proc., AIChE Annual Meeting*, Austin, Tex.
- Fernando, D. (1999).** *Manual de Utilização de Explosivos em Explorações a Céu Aberto.* Divisão de Minas e Pedreiras do Instituto Geológico e Mineiro.
- Ford, D. L. (1998).** *Toxicity Reduction: Evaluation and Control.* Volume 3. Second edition. 356 p.
- França, S. C. A.; Massarani, G. (2002).** "Separação Sólido-Líquido". Comunicação Técnica elaborada para a 3ª Edição do Livro de Tratamento de Minérios; p. 579.

- Gain, E.; Laborie, S.; Viers, Ph.; Rakib, M.; Hartmann, D. & Durand, G. (2002).** Ammonium nitrate wastewaters treatment by an electromembrane process. *Desalination* **149**: 337-342.
- Gauss, M.; WSP (Editor). (2008).** *Constructed Wetlands: A Promising Wastewater Treatment system for Small Localities. Experiences from Latin America.* Washington D.C.: The World Bank.
- Ghafari, S.; Hasan, M. & Aroua, M. K. (2008).** Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater. A review: *Bioresource Tech.*, **99**, 3965-3974.
- GHD (GHD Pty Ltd) (2006).** *Supplementary Report for the proposed Moranbah Ammonium Nitrate Project.* Responses to issues raised. Dyno Nobel Ammonium Nitrate Plant. Dezembro de 2006.
- Gowariker, V.; Krishnamurthy, V. N.; Gowariker, S.; Dhanorkar, M.; Paranjape, K. & Borlaug, N. (2009).** *The Fertilizer Encyclopedia.* John Wiley and Sons. p. 767.
- Gross, A.; Shmueli, O.; Ronen, Z. & Raveh, E. (2007).** Recycled vertical flow constructed wetland (RVFCW) - a novel method of recycling greywater for irrigation in small communities and households. *Chemosphere*, **66**, 916-923.
- Hammer, D. A. (1989).** *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment Municipal, Industrial and Agricultural.* Chelsea, MI: Lewis Publ., Inc.
- Headley, T. R.; Davison, L. & Yeomans, A. (2004).** Removal of ammonia-N from landfill leachate by vertical flow wetland: a pilot stud. In: *Proc. 9 th Internat. Conf. Wetland Systems for Water Pollution Control*, ASTEE, Lyon, France, pp. 143-150.
- Henry-Silva, G. G. & Camargo, A. F. M. (2008).** Impacto das Atividades de Aquicultura e Sistemas de Tratamento de Efluentes com Macrófitas Aquáticas – Relato de Caso. *. *B. Inst. Pesca*, São Paulo, **34**(1): 163-173.
- Iamchaturapatr, J.; YI, S. W. & Rhee, J.S. (2007).** Nutrient removals by 21 aquatic plants for vertical free surface-flow (VFS) constructed wetland. *Ecol. Eng.*, **29** (3), 287-293.
- IEE (International Explosives Equipment). (2016).** *ANFO Mix Units.* Acedido a 2 de Janeiro de 2016, em: <http://www.explosiveequipment.com/product-category/anfo-mix-units>.
- IGAOT (2006):** *Sector dos Explosivos em Portugal, Trabalho temático – 2006.* Relatório síntese. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
- IGAOT (2007):** *Desempenho Ambiental e Conformidade Legal de Estabelecimentos de Fabrico e Armazenagem de Produtos Explosivos Campanha Temática 2006.* Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.
- IWA (International Water Association). (2000).** *Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation.* Scientific and Technical Report No. 8. London, England: IWA Publishing, 156 p.
- Jampeetong, A.; Brix, H. & Kantawanichkul, S. (2012).** Effects of inorganic nitrogen forms on growth, morphology, nitrogen uptake capacity and nutrient allocation of four tropical aquatic macrophytes (*Salvinia cucullata*, *Ipomoea aquatica*, *Cyperus involucratus* and *Vetiveria zizanioides*). *Aquatic Botany*, Volume **97**, Issue 1, 10-16.

- Johansen, N. H. & Brix, H. (1996).** Design criteria for a two-stage constructed wetland. In: *Proc. 5th Internat. Conf. Wetland Systems for Water Pollution Control*, Universitat fur Bodenkultur Wien, Austria, Chapter IX/3.
- Kadlec, R. H. (2010).** Nitrate dynamics in event-driven wetlands. *Ecol. Eng.*, **36** (4),503-516.
- Kadlec, R. H.; Knight, R. L.; Vymazal, J.; Brix, H.; Cooper, P. & Haberl, R. (2000).** *Constructed Wetlands for Pollution Control. Processes, Performance, Design and Operation*. IWA Specialist Group on the Use of Macrophytes in Water Pollution Control, IWA Scientific and Technical report No. 8, IWA Publishing, London.
- Kadlec, R. H. & Wallace, S. D. (2009).** *Treatment Wetlands*. Second Edition, CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL.
- Kanekar, S. P.; Kanekar, P. P.; Sarnaik, S. S.; Gujrathi, N. P.; Shede, P. N.; Kedargol, M. R. & Reardon, K. F. (2009):** Bioremediation of nitroexplosive wastewater by an yeast isolate *Pichia sydowiorum* MCM Y-3 in fixed film bioreactor. *J Ind Microbiol Biotechnol* **36**:253–260.
- Kantawanichkul, S.; Neamkam, P. & Shutes, R. B. E. (2001).** Nitrogen removal in a combined system: vertical vegetated bed over horizontal flow sand bed. *Water Science and Technology*, **44**, 137–142.
- Keenan, J. D.; Steiner, R. L. & Fungaroli, A. A. (1984).** “Landfill Leachate Treatment” *Journal Water Pollution Control Federation* **56** (1): 27-33.
- Kern, J. & Idler, C. (1999).** Treatment of domestic and agricultural wastewater by reed bed systems. *Ecological Engineering* **12**: 13-25.
- Kirova-Yordanova, Z. (2010).** Application of the exergy method to environmental impact estimation: The ammonia nitrate production as a case study. *Energy* **35**(8):3221-3229.
- Klomjek, P. & Nitorisavut, S. (2005).** Constructed treatment wetland: a study of eight plant species under saline conditions. *Chemosphere*, **58**, 585-593.
- Kurniawan, T. A; Chan, G. Y. S.; Wai-Hung, L. & Babel, S. (2006).** Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, n. **118**, p. 83-98.
- Lapeña, M. R. (1989).** *Tratamiento de aguas industriales: Aguas de proceso y residuales*. Ed. Marcombo. 157 p.
- Lipták, B. G. & Liu, D. H. F. (2000).** *Wastewater treatment*. Boca Raton, Fla : Lewis Pub., 457 p.
- Mahan, B. H.; Myers, R. J. (1993).** *Química, um Curso Universitário*, trad. 4. ed. São Paulo: EdgardBlücher.
- Maloney, S. W.; Adrian, N. R.; Hickey, R. F. & Heine, R. L. (2002).** Anaerobic treatment of pinkwater in a fluidized bed reactor containing GAC. *Journal of Hazardous Materials* **92**, 77–88.
- Martins, A. R. (1997).** *Segurança na Aplicação de Explosivos na Indústria da Construção Civil*. Instituto Superior Técnico. 1.º Curso de Especialização em Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho.
- Mattio, J. A. (1999).** “Reuso de Água Industrial”. *Revista de Meio Ambiente Industrial*. ano IV, edição 20, n.19 (Jul./Ago), pp. 130-134.

- McGill, R.; Basran, D.; Flindall, R. & Pries, J. (2000).** Vertical-flow constructed wetland for the treatment of glycol-laden stormwater runoff at Lester B. Pearson International Airport. In: *Proc. 7 th Internat. Conf. Wetland Systems for Water Pollution Control*, Lake Buena Vista, Florida, University of Florida and IWA, pp. 1080-1081.
- McKinlay, R.G. & Kasperek, K. (1999).** Observations on decontamination of herbicide-polluted water by marsh plant systems. *Water Research* **33**: 505-511.
- Metcalf & Eddy (2003).** *Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse*. Fourth edition. New York: McGraw-Hill Higher Education, 1815 pp.
- Mihelcic, J. R. & Zimmerman, J. B. (2014).** *Environmental Engineering: Fundamentals, Sustainability, Design*, 2nd Edition, Wiley Global Education, 768 pp.
- Miller A. & Cramer, M. (2005).** Root nitrogen acquisition and assimilation. *Plant Soil* **274** (1-2), 1-36.
- Monte, H. M. do & Albuquerque, A. (2010).** *Reutilização de Águas Residuais*. Lisboa, Ed. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos e Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2010.
- Montgomery, J. M. (1985).** *Water Treatment Principles and Design*. John Wiley and Sons, Inc. 696 pp.
- Moshiri, G. A. (1993).** *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 632 pp.
- Mulder, A.; Van de Graaf, A. A.; Robertson, L. A. & Kuenen, J. G. (1995).** Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiology Ecology*, v. **16**, n. 3, 177-184.
- Munaretti, E.; Koppe, J. C.; Costa, J. F. C. L. & Feijó, F. (2004).** Estudo da utilização de ANFO na Mina de Carvão do Recreio, Butiá, RS. In: *III Congresso Brasileiro de Mina a Céu Aberto e III Congresso Brasileiro de Mina Subterrânea*, 2004, Belo Horizonte. *Anais do III Congresso Brasileiro de Mina a Céu Aberto e III Congresso Brasileiro de Mina Subterrânea*. Belo Horizonte : IBRAM - Instituto Brasileiro de Mineração, 2004. v.1. p. 1-16.
- Naval, L. P. & Couto, T. C. (2005).** *Remoção de Nitrogênio Amoniacal em Efluentes de Sistemas Anaeróbios*. In: AIDIS; Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Avanzando hacia los Objetivos de Desarrollo del Milenio en el marco de la ingeniería sanitaria ambiental. Asunción, AIDIS Paraguay, p.1-5, Ilus, tab, mapas.
- NRC (National Research Council). (2010).** *Ocean Acidification: A National Strategy to Meet the Challenges of a Changing Ocean*. Washington, DC: The National Academies Press.
- Oommen, C. & Jain, S. R. (1999).** Ammonium nitrate: a promising rocket propellant Oxidizer. *Journal of Hazardous Materials A* **67**: 253-281.
- Orica (2009).** *Preliminary Environmental Assessment – Proposed Ammonium Nitrate Emulsion Production Facility and Continued Operation of Orica Mining Services Technology Park*, Richmond Vale, NSW, Março de 2009.
- Osmonics (1997).** *Pure Water Handbook*. 2nd Ed. Minnetonka.

- Pinto, T. C. S.; Lima, J. R. B.; Moraes J. D. & Leal Filho, L. S. (2009).** Dimensionamento de espessadores: validação experimental de três técnicas convencionais. *Rem: Rev. Esc. Minas.* vol.62, n.2, pp. 243-249.
- Poach, M. E.; Hunt, P. G.; Sadler, E. J.; Matheny, T. A.; Johnson, M. H.; Stone, K. C.; Humenik, F. J. & Rice, J. M. (2002).** Ammonia volatilization from constructed wetlands that treat swine wastewater. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, V. 45, 619-627 p.
- Prazeres, A. R.; Rivas, J.; Almeida, M. A.; Patanita, M.; Dôres, J.; Carvalho, F. (2016).** Agricultural reuse of cheese whey wastewater treated by NaOH precipitation for tomato production under several saline conditions and sludge management. *Agricultural Water Management* 167: 62–74.
- Prochaska, C. A.; Zouboulis, A. I. & Eskridge, K. M. (2007).** Performance of pilot-scale vertical-flow constructed wetlands, as affected by season, substrate, hydraulic load and frequency of application of simulated urban sewage. *Ecological Engineering*, 31, 57-66.
- Rajagopal, C. & J.C. Kapoor, J. C. (2001):** *Development of adsorptive removal process for treatment of explosives contaminated wastewater using activated carbon.* Journal of Hazardous Materials B87, 73–98.
- Ramallo, R. S. (1996).** *Tratamiento de aguas residuales.* Edición revisada, Editorial Reverté, S. A., Barcelona, España.
- Reddy, K. R. & Patrick, W. H. (1984).** Nitrogen transformations and loss in flooded soils and sediments. *CRC. Crit. Rev. Envir. Control* 13, 273-309.
- Reddy, R. & DeLaune, R. (2008).** *Biogeochemistry of wetlands: science and applications.* CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, New York, 1-806.
- Relvão, A. (1999).** *Sistemas de Tratamento de Efluentes em Aglomerados Urbanos por Leitões de Macrófitas Emergentes.* CCDR Centro, Coimbra.
- Renou, S.; Givaudan, J. G; Poulain, S.; Dirassouyan, F.; Moulin, P. (2008).** Landfill leachate treatment: review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 468-493.
- Renou, S.; Poulain, S; Givaudan, J. G. & Moulin, P. (2009).** Amelioration of ultrafiltration process by lime treatment: case of landfill leachate. *Desalination*, 249:72-82.
- Revey, G. F. (1996).** Practical Methods to Control Explosives Losses and Reduce Ammonia and Nitrate Levels in Mine Water. *Mining Engineering*, 61-64.
- Ribeiro, E. N. (2008).** “Avaliação da sensibilidade dos organismos utilizados em testes de toxicidade nos efluentes das indústrias de explosivos: seleção de uma bateria de testes na busca dos organismos ideais”, PhD, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena-SP.
- Rita Singh, R.; Soni, P.; Kumar, P.; Purohit, S. & Antaryami Singh, A. (2009):** Biodegradation of high explosive production effluent containing RDX and HMX by denitrifying bacteria. *World J Microbiol Biotechnol* 25:269-275.
- Rivas, J. F.; Beltrán, F.; Carvalho, F.; Acedo, B.; Gimeno, O. (2004).** Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials* B116: 95–102.

- Rodier, J. (1989).** *Análisis de las aguas, aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar.* Ediciones Omega.
- Rodrigues, M. B.; Silva, F. T. & Paiva, T. C. B. (2007).** Caracterização física, química e ecotoxicológica de efluentes da indústria de fabricação de explosivos. *Química Nova*, Vol. **30**, No. 7, 1623-1627.
- Rodrigues, M. B.; Silva, F. T. & Paiva, T. C. B. (2009).** Optimization of Brazilian TNT industry wastewater treatment using combine zero-valent iron and fenton processes. *Journal of Hazardous Materials* **168**: 1065-1069.
- Roongtanakiat, N.; Tangruangkiat, S. & Meesat, R. (2007).** Utilization of Vetiver Grass (*Vetiveria zizanioides*) for Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters. *ScienceAsia* **33**: 397-403.
- Rounds, S. (2012).** *Office of Water Quality Technical Memorandum.* Acedido a 29 março 2016, em: <http://water.usgs.gov/admin/memo/QW/qw12.05.pdf>.
- Rounds, S. (2013).** *Alkalinity Calculation Methods.* Acedido a 27 março 2016, em: <http://or.water.usgs.gov/alk/methods.html#speciation>.
- Saeed, T. & Sun, G. (2012).** A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media. *J. Environ. Manage.* **112**, 429–448.
- Santafé-Moros, A.; Gozávez-Zafrilla, J.M. & Lora-García, J. (2005):** Performance of commercial membranes in the removal of nitrate ions. *Desalination* **185**: 281-288.
- Santiago, A. F.; Calijuri, M. L. & Luís, P. G. (2015).** Potencial para a Utilização de Sistemas de Wetlands no Tratamento de Águas Residuárias: Uma Contribuição a Sustentabilidade dos Recursos Hídricos no Brasil. *Natureza & Desenvolvimento*, v. **1**, n. 1, p. 29-39.
- Sawyer C. N. & McCarty, P. L. (1978).** *Chemistry for Environmental Engineering.* 3. Ed. McGraw – Hill Book Company.
- Schneider, A. C.; Corseuil, H. X. & Costa, A. H. R. (2008).** Remoção de nitrato de águas subterrâneas após biorremediação de gasolina com etanol. In: *XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, 2008, Natal.
- Schoeman, J. J. & Steyn, A. (2003).** Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. *Desalination* **155**: 15-26.
- Scholz, M. (2016):** *Chapter 20 – Constructed Wetlands.* Wetlands for Water Pollution Control (Second Edition), pp. 137–155.
- Seco, T. C.; Duarte, A. A. L. S; Peres, J. A. & Bentes, I. (2008).** Avaliação do Desempenho de Sistemas de Leitões de Macrófitas no Tratamento de Águas Residuais Domésticas. *Engenharia Civil • UM*, Número **33**: 163-174.
- Sezerino, P. H. (2006).** *Potencialidade dos filtros plantados com Macrófitas (constructed wetlands) no pós-tratamento de lagoas de estabilização sob condições de clima subtropical.* Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Silva, R. D. R.; Rubio, J. & Rodrigues, R. T. (2010).** Remoção de dureza da água por precipitação dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} e flotação por ar dissolvido - Processo P-FAD. In:

- XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química.
- Songliu, L.; Hongying, H.; Yingxue, S. & Jia, Y. (2009).** Effect of carbon source on the denitrification in constructed wetlands. *Jour. of Env. Sciences*, **21** (8), 1036-1043.
- Speight, J. G. (2002).** *Chemical Process and Design Handbook*. McGraw-Hill. New York.
- Stefanakis, A.; Akrotos, C.; Tsihrintzis, V. (2015).** *Vertical Flow Constructed Wetlands, Eco-engineering Systems for Wastewater and Sludge Treatment*. 1st Edition, Elsevier Science, 392 p.
- Strategen & Parsons Brinckerhoff (2010).** *CSBP Kwinana: Ammonium Nitrate Production Expansion Project: Phase 2 Public Environmental Review*. Prepared by Strategen & Parsons Brinckerhoff for CSBP Limited.
- Sun, G.; Zhao, Y. & Allen, S. (2005).** Enhanced removal of organic matter and ammoniacal-nitrogen in a column experiment of tidal flow constructed wetland system. *Journal of Biotechnology*, **115**, 189-197.
- Trögl, J.; Boušková, A.; Mrákota, J.; Pilařová, V.; Krudencová, J.; Měchurová, J.; Kříženecká, S. & Stloukal, R. (2011).** Removal of nitrates from simulated ion-exchange brines with *Paracoccus denitrificans* encapsulated in Lentikats Biocatalyst. *Desalination* **275**: 82-86.
- Truong, P.; Gordon, I. & Armstrong, F. (2002).** Vetiver grass for saline land rehabilitation under tropical and Mediterranean climate, *Eight National Conference Productive Use of Saline Lands* Perth, Australia.
- Truong, P. & Hart, B. (2001).** *Vetiver system for wastewater treatment*. Technical Bulletin n° 2001/2. Pacific Rim Vetiver Network. Office of the Royal Development Projects Board, Bangkok, Thailand.
- Umwelt Pty Limited (Australia). (2009).** *Environmental Assessment – Proposed Ammonium Nitrate Emulsion Production Facility and Continued Operation of Orica Mining Services Technology Centre, Richmond Vale, NSW*.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). (1981).** *Ammonium Nitrate Manufacturing Industry – Technical Document*.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). (2000).** Profile of the Agricultural Chemical, Pesticide, and Fertilizer Industry.
- Valk, A. G. V. D. (2012).** *The Biology of Freshwater Wetlands*. Second Edition, Oxford University press inc., New York.
- Veenstra, S. (1998).** The Netherlands. In: *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment*, J. Vymazal, H. Brix, P.F. Cooper, B. Green and Haberl, R., eds., Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, pp. 289-314.
- Vymazal, J. (2001).** Removal of organics in Czech constructed wetlands with horizontal sub-surface flow, in: Vymazal, J. (Ed.), *Transformations on Nutrients in Natural and Constructed Wetlands*. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, 305-327.
- Vymazal, J. (2005).** Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems wastewater treatment. *Ecol. Eng.* **25** (5), 478-490.
- Vymazal, J., (2007).** Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment* **380**: 48-65.

- Vymazal, J., (2008).** Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: a review. In: *Proceedings of Taal2007: The 12th World Lake Conference*: 965-980.
- Vymazal, J. (2011).** Plants used in constructed wetlands with horizontal subsurface flow: a review. *Hydrobiologia* **674**:133-156.
- Vymazal, J., (2013).** Emergent plants used in free water surface constructed wetlands: a review. *Ecol. Eng.* **61**, 582-592.
- Vymazal, J., (2014).** Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. *Ecological Engineering* **73**: 724-751.
- Vymazal, J.; Brix, H.; Cooper, P. F.; Green, M. B. & Haberl, R. (1998).** Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands.
- Wang, L. K.; Hung, Y. T.; Lo, H. H. & Yapijakis, C. (2004).** *Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment*. 7nd Ed. New York, Marcel Dekker, 1345pp.
- Wang, L.; Hung, Y. T. & Shamma, N. K. (2005).** *Physicochemical Treatment Processes*. Handbook of Environmental Engineering, volume 3, Humana Press. New Jersey.
- Wasik, E.; Bohdziewicz, J. & Blaszczyk, M. (2001a).** Removal of nitrate ions from natural water using a membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology* **22-23**: 383 - 392.
- Wasik, E.; Bohdziewicz, J. & Blaszczyk, M. (2001b).** Removal of nitrates from ground water by a hybrid process of biological denitrification and microfiltration membrane. *Process Biochemistry* **37**: 57-64.
- WEF (1996).** *Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants*, Vol. 2 – Fifth Edition.
- WEF; ASCE & EWRI. (2005).** *Biological nutrient removal (BNR) operation in wastewater treatment plants*. Manual of Practice n° 29 of WEF and Manuals and Reports on Engineering Practice n° 109 of WEF, ASCE, EWRI, WEF Press, McGraw-Hill, New York.
- WEF (Water Environment Federation) (2008).** *Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal*; Manual of Practice No. FD-3, Third Edition. Alexandria, Va.: Water Environment Federation.
- Wu, Y. G.; Jiao, J. & Zhao, D. W. (2003).** Advanced oxidation processes for treatment of wastewater contaminated by explosives. *J. Energetic Mater.* **11**: 166-169.
- Wu, H.; Zhan, J.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Hu, Z.; Liang, S.; Fan, J. & Liu, H. (2015).** A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation. *Bioresource Technology* **175**: 594-601.
- Xiao, W.; Bao-Ping, H.; Ying-Zheng, S. & Zong-Qiang, P. (2009).** Advanced wastewater treatment by integrated vertical flow constructed wetland with *vetiveria zizanioides* in north China. *Procedia Earth and Planetary Science* **1**: 1258-1262.
- Xu, W.; Li, W.; He, J.; Singh, B. & Xiong, Z. (2009).** Effects of insoluble Zn, Cd, and EDTA on the growth, activities of antioxidant enzymes and uptake of Zn and Cd in *Vetiveria zizanioides*. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 21, Issue 2, 186-192.

- Yaseen, M.; Singh, M. & Ram, D. (2014).** Growth, yield and economics of vetiver (*Vetiveria zizanioides* L. Nash) under intercropping system. *Industrial Crops and Products*, **61**: 417-421.
- Zhang, X.; Lin, Y. M.; Shan, X. Q. & Chen, Z. (2010).** Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal* **158**: 566-570.
- Zhao, Y. J., Liu, B., Zhang, W. G., Ouyang, Y. & An, S. Q. (2010).** Performance of pilot-scale vertical-flow constructed wetlands in responding to variation in influente C/N ratios of simulated urban sewage. *Bioresource Technology*, **101**, 1693-1700.
- Zoha, K. D. & Stenstrom, M. (2002).** Application of a membrane bioreactor for treating explosives process wastewater. *Water Research* **36**: 1018-1024.
- Zurita, F.; De Anda, J. & Belmont, M. A. (2009).** Treatment of domestic wastewater and production of commercial flowers in vertical and horizontal subsurface-flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, **35**, 861-869.

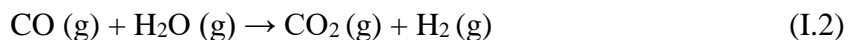
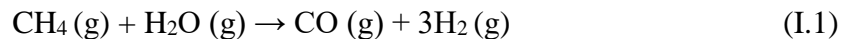
Anexos

Anexo I – Descrição do fluxograma do processo produtivo de nitrato de amónio, ANFO e Emulsão.

O processo produtivo de nitrato de amónio, ANFO e Emulsão é composto pelas seguintes instalações: pela instalação de gás amónia, pela instalação de ácido nítrico, pela instalação da solução de nitrato de amónio, pela instalação de *prill* de nitrato de amónio, pela instalação de ANFO e pela instalação de Emulsão, se pode observar na Figura I.1, e que são descritos seguidamente:

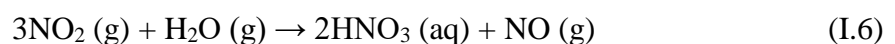
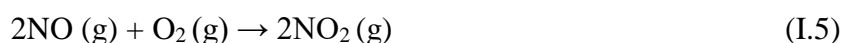
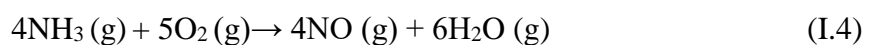
✚ Instalação de gás amónia

O gás amónia pode ser adquirido de duas formas, através da importação do gás amónia ao próprio local, ou através da sua produção a partir de três principais matérias-primas: gás natural, ar atmosférico, e água na forma de vapor. A produção de gás amónia a partir do processo Haber dá-se pela reação do hidrogénio proveniente do gás natural (metano) com o azoto extraído da atmosfera, em alta temperatura e pressão na presença de um catalisador (ferro). De acordo com as seguintes reações (I.1), (I.2) e (I.3) (DNG, 2006; Gowariker *et al.*, 2009):



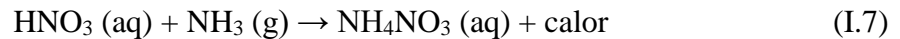
✚ Instalação de ácido nítrico

Na instalação de ácido nítrico ocorre a formação de ácido nítrico a partir da reação entre o gás amónia com o ar atmosférico, sob alta temperatura e pressão, sobre um catalisador (Gowariker *et al.*, 2009). O gás amónia reage com o oxigénio do ar atmosférico transformando-se em óxido nítrico, e este último por sua vez é oxidado originando dióxido de azoto que ao misturar-se com a água dá origem ao ácido nítrico, de acordo com as seguintes reações (I.4), (I.5) e (I.6) (DNPL, 2010a):



Instalação de solução de nitrato de amónio

Nesta instalação ocorre a síntese da solução de nitrato de amónio a partir da reação exotérmica entre o gás amónia e ácido nítrico, no neutralizador, representada pela seguinte equação (I.7) (USEPA, 1981; Gowariker *et al.*, 2009):



Os neutralizadores são projetados para garantir que a maior parte do calor produzido na reação seja usada para evaporar a água presente na solução de nitrato de amónio, tanto quanto possível, de modo a concentrar a solução de nitrato de amónio (Kirova-Yordanova, 2010).

Instalação de *prill* de nitrato de amónio

Nesta instalação ocorre a conversão da solução de nitrato de amónio em *prill* de nitrato de amónio, de acordo com um conjunto de principais operações unitárias: 1) a concentração da solução (*i.e.* evaporação); 2) a formação dos sólidos (*i.e.* solidificação); 3) finalização dos sólidos; 4) a triagem dos sólidos; 5) revestimento dos sólidos; e 6) armazenamento e transporte a granel e/ou empacotamento (USEPA, 1981), que serão descritas seguidamente:

1) Concentração da solução

Após a produção da solução de nitrato de amónio, esta é transferida para um evaporador, a qual remove a maior parte da água existente na solução de modo a concentrar a solução de nitrato de amónio para um determinado valor de percentagem em termos de peso desejado, para ser utilizada na etapa seguinte (USEPA, 1981; USEPA, 2000). Na evaporação resulta a produção de um condensado contendo amónia e nitrato de amónio (Eriksson, 2004). Esse condensado poderá ser combinado com a solução de nitrato de amónio obtida, e enviada para a etapa seguinte.

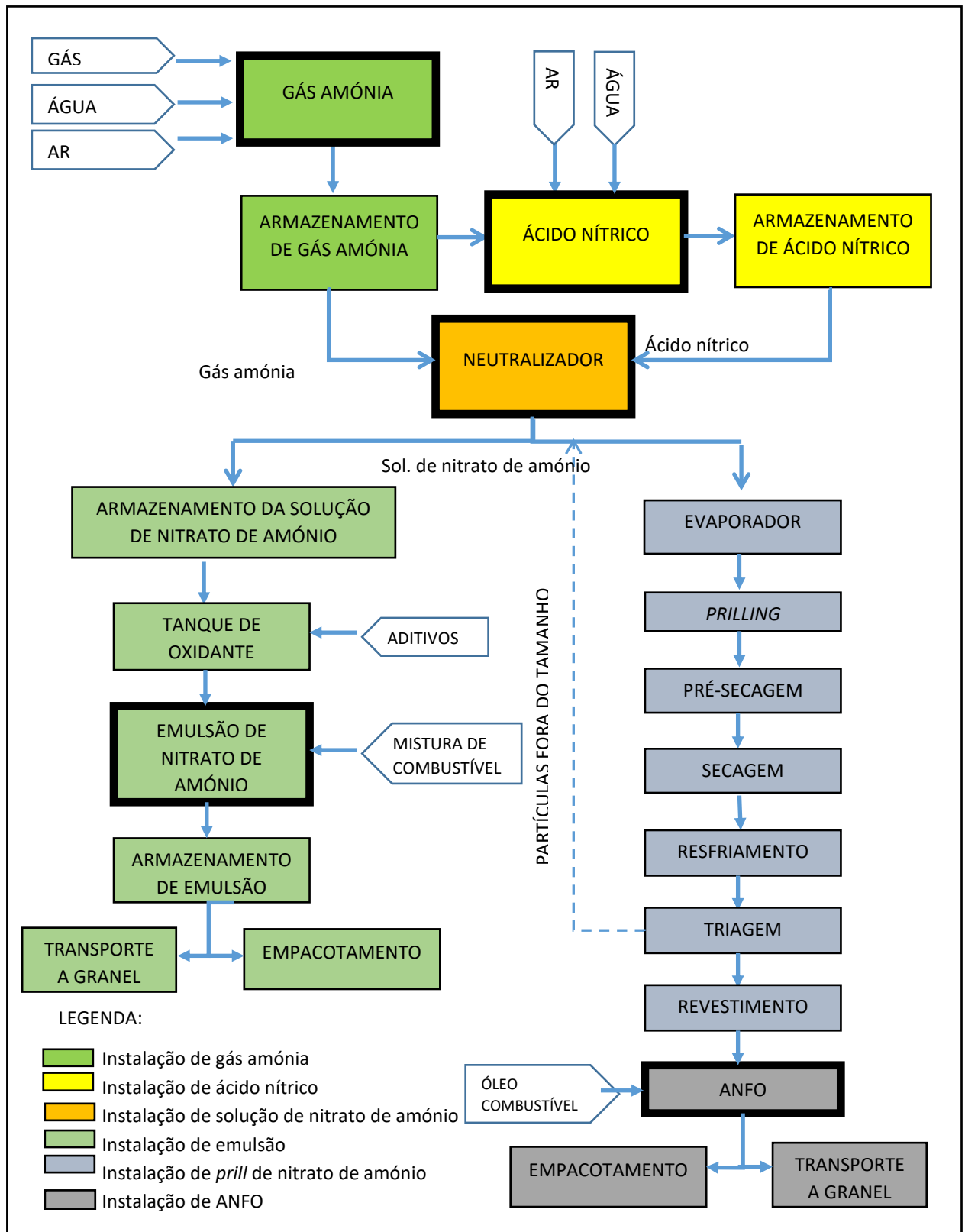


Figura I.1 - Fluxograma do processo produtivo de nitrato de amônio, ANFO e Emulsão.

Fonte: Adaptado de DNPL (2010a).

2) Formação dos sólidos

A solução concentrada de nitrato de amónio é bombeada para o topo de uma torre de “*prill*” com cerca de 33 a 60 m de altura, e a partir deste ponto é descarregada através de uma cabeça de pulverização (Oommen & Jain, 1999). As gotas de nitrato de amónio, á medida que caem em contracorrente com um ar ascendente frio, resfriam-se e solidificam-se formando pequenos grãos esféricos denominados de “*prill*” (USEPA, 1981; Speight, 2002). Dependendo da concentração da solução de nitrato de amónio adicionada na torre de *prilling*, pode-se produzir “*prills*” de baixa ou alta densidade. Os “*prills*” de baixa densidade são mais porosos do que os “*prills*” de alta densidade, permitindo absorver óleo e por isso são os mais produzidos na fabricação de explosivos, enquanto os “*prills*” de alta densidade são os mais produzidos na fabricação de fertilizantes (USEPA, 1981).

3) Finalização dos sólidos

Depois de formados os “*prills*”, o objetivo da finalização dos sólidos é expulsar a água presa no “*prill*” durante a solidificação. Para tal, os “*prills*” são secos em duas fases, através da pré-secagem e da secagem, utilizando ar quente (vapor aquecido). Esta operação, normalmente, é menos utilizada na produção de “*prills*” de alta densidade uma vez que estes contêm menos água do que os “*prills*” de baixa densidade. Por fim, o “*prill*” é resfriado para prevenir a sua deterioração e aglomeração durante o armazenamento e transporte (USEPA, 1981).

4) Triagem dos sólidos

Os “*prills*” de nitrato de amónio depois de resfriados são sujeitos a uma triagem, separados pelo seu tamanho. Os “*prills*” de tamanhos não adequados são dissolvidos na água ou numa solução de nitrato de amónio e reciclados para o processo de concentração da solução (USEPA, 1981).

5) Revestimento dos sólidos

Os “*prills*” de nitrato de amónio de tamanho correto podem ser revestidos por materiais de revestimento para evitar que se tornem húmidos e aglomerantes durante o armazenamento e carregamento (USEPA, 1981).

6) Armazenamento e transporte a granel e/ou empacotamento

Os *prills* formados serão armazenados e poderão ser transferidos para a Instalação de ANFO para a produção do explosivo ANFO, ou então serem transportados na forma de granel ou em sacos.

Instalação de ANFO

Os “*prills*” de nitrato de amónio são porosos e quando é adicionado óleo combustível, numa proporção de 94 % de nitrato de amónio e de 6 % de óleo combustível, permitirá a absorção de óleo combustível, resultando a formação do explosivo ANFO (Fernando, 1999). O explosivo ANFO é armazenado e pode ser transportado na forma de granel ou em sacos (USEPA, 1981).

Instalação de emulsão

Na instalação de Emulsão ocorre a produção da emulsão explosiva de nitrato de amónio. No tanque de oxidação ocorre a preparação da solução oxidante (ou seja, uma solução aquosa de químicos que são agentes oxidantes). Dependendo do grau de emulsão a ser fabricado, a concentração e o pH da solução de nitrato de amónio armazenada são ajustados e outros produtos químicos são adicionados (por exemplo, perclorato de sódio, nitrato de sódio, água e/ou ureia) (Orica, 2009; DNPL, 2010b).

Seguidamente, num misturador, é adicionada a mistura de solução oxidante e uma mistura de combustível (emulsionantes, óleos minerais e diesel), resultando a fabricação da emulsão de nitrato de amónio. Por fim, a emulsão obtida pode ser armazenada em granel ou ser empacotada (DNPL, 2010b).

Os explosivos de emulsão são preparados sob a forma de água em óleo, ou seja, a fase interna é composta por uma solução de sal oxidante (*e.g.* nitratos de sódio, amónio ou cálcio) suspensa como gotículas microscopicamente finas, que são arrodadas por uma fase de combustível contínua (fuel, gasóleo ou alumínio).

Uma vez que cada microcélula do oxidante é revestido com um exterior oleosa, a emulsão tem excelente resistência à água (Fernando, 1999).

Anexo II – Descrição dos métodos analíticos

- **CQO**

A carência química de oxigénio (CQO) é um indicador de matéria orgânica baseado na concentração de oxigénio consumido para oxidar a matéria orgânica, biodegradável ou não, em meio ácido e condições energéticas por ação de um agente químico oxidante forte. A principal vantagem da CQO é a rapidez, pouco mais de duas horas, enquanto que a CBO leva 5 dias.

Para se determinar a CQO, seguiu-se o método colorimétrico de refluxo fechado (5220-D) mencionado por APHA (2013). De acordo com esse método, a sua determinação baseou-se na ebulição da amostra, em presença de sulfato de mercúrio (II), uma quantidade conhecida de dicromato de potássio e de um catalisador de prata, em meio fortemente acidificado pelo ácido sulfúrico, durante duas horas a 148 ± 3 °C em digestor *WPA Hydrocheck HC 6016*. Uma parte do dicromato é reduzida pelas matérias oxidáveis presentes. Isto resulta na mudança do crómio do estado hexavalente (+6) para o estado trivalente (+3). O ião crómio (Cr^{3+}) absorve fortemente na região de 600 nm, sendo as absorvâncias determinadas a este comprimento de onda. Realizou-se, então, a leitura da absorvância em espectrofotômetro UV/Visível de modelo *Ultrospec 2000*. Efetuou-se uma curva de calibração utilizando soluções padrão preparados com hidrogenoftalato de potássio. A carência química de oxigénio, expressa em mg/l, foi calculada diretamente a partir da curva de calibração.

- **CBO₅**

A Carência Bioquímica de Oxigénio define-se como a quantidade de oxigénio dissolvido, OD, habitualmente expresso com as unidades em mg/L, que é consumido durante a oxidação biológica aeróbia da matéria orgânica e/ou inorgânica, contida na amostra, após incubação a 20°C, em ambiente escuro.

Para se determinar a CBO₅, seguiu-se o método respirométrico (sistema manométrico) mencionado por (5210 D.) APHA (2013). O método baseia-se na medição do oxigénio consumido na respiração dos microrganismos (utilizando a matéria orgânica contida no efluente para o seu crescimento), num recipiente fechado, incubado a uma temperatura de 20°C \pm 1 no escuro durante 5 dias, com agitação constante. Ao fim dos cinco dias, o valor

registado num sistema WTW *OxiTop*, é multiplicado pelo fator correspondente ao volume de amostra utilizado. No caso de diluições é multiplicado também por este fator.

- **Sólidos Suspensos Totais**

Os Sólidos Suspensos Totais (SST) foram quantificados pelo método gravimétrico de acordo com (2540 D) APHA (2013). A determinação do teor de SST baseou-se na pesagem dos sólidos que se obtêm após filtração de um determinado volume fixo de amostra, através de um filtro de microfibras de vidro (de marca Watham 934-AH, de 47 mm de diâmetro). Os sólidos retidos no filtro foram levados à estufa, em cadinho de vidro aferido a peso constante à mesma temperatura (a 103 ± 2 °C), sendo determinado o seu peso após a evaporação de toda a água retida no filtro. A concentração de sólidos em suspensão em mg/l foi calculada através da seguinte expressão (II.1):

$$\text{mg SST/l} = \frac{(A - B)}{\text{Volume da amostra, ml}} \times 1000 \quad (\text{II.1})$$

Onde: A = peso da cápsula + filtro + resíduo seco, mg (seco a 103 ± 2 °C a peso constante);

B = peso da cápsula + filtro, mg (seco a 103 ± 2 °C a peso constante).

- **Azoto amoniacal**

A concentração de azoto amoniacal foi determinada seguindo o procedimento descrito pelo método por destilação em corrente de vapor em *BUCHI Distillation Unit B-316* de (4500-NH3 B e C.) APHA (2013). Este método baseia-se na destilação do azoto amoniacal contido numa amostra de pH elevado (cerca de 9,5) com recurso a hidróxido de sódio 6 N, e na presença de solução tampão de tetraborato de sódio 0,0125 M para evitar a hidrólise de cianetos e de compostos orgânicos de azoto. O destilado foi recebido em solução de ácido bórico com indicador de Tashiro e titulado com uma solução de ácido clorídrico de concentração conhecida. A concentração de azoto amoniacal expressa em mg de azoto por litro, é dada pela seguinte expressão (II.2):

$$N - NH_4^+ \text{ (mg N/L)} = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c \times 14,01 \times 1000 \quad (\text{II.2})$$

Onde: V_0 = volume da amostra utilizado, ml ; V_1 = volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra, ml; V_2 = volume de ácido clorídrico gasto na titulação do ensaio em branco, ml; C = concentração exata da solução de ácido clorídrico, mol/l; 14,01 = peso atómico do azoto.

- **pH**

A determinação do pH dá a medida da atividade dos íons H^+ na água. O pH das amostras foi determinado pelo método potenciométrico, utilizando um potenciômetro WTW, modelo *inolab*, pH Level 1, de acordo com o indicado em (4500- H^+) APHA (2013).

- **Potencial Redox**

O potencial de oxidação-redução (redox) de um substrato pode ser definido, de um modo geral, pela facilidade com a qual o substrato ganha ou perde elétrons. Desta forma, um substrato que facilmente doa elétrons é chamado de bom agente redutor, e aquele que facilmente recebe elétrons é denominado um bom agente oxidante. Quando os elétrons são transferidos cria-se uma diferença potencial, esta pode ser medida através de um instrumento apropriado e é expressa em milivolts. Quanto mais oxidada está uma substância, mais positivo será o seu potencial elétrico, valores positivos de Eh indicam condições oxidantes, enquanto que valores negativos indicam disponibilidade de elétrons, ou condições redutoras.

Para se determinar o potencial redox, seguiu-se o método potenciométrico mencionado por (2580) APHA (2013), utilizando um Potenciômetro WTW, modelo *inolab*, pH Level 1 e um eletrodo de potencial redox.

- **Condutividade Elétrica**

As soluções conduzem a corrente elétrica graças à migração dos íons (transferência de massa), sob a influência de um campo elétrico, à qual se chama condutividade. A condutividade elétrica de uma solução constitui uma medida da maior ou menor facilidade com que determinada solução dá passagem à corrente elétrica.

A condutividade elétrica das amostras foi medida utilizando o método potenciométrico, com recurso a um condutivímetro *JENWAY 4510* de acordo com o indicado em (2510) APHA (2013).

- **Nitratos**

O método utilizado foi o referido no Rodier (1989), método do salicilato de sódio. Este método baseia-se na formação de uma solução de cor amarela pela reação do salicilato de sódio. O nitrato reage com o tartarato duplo de sódio e potássio e origina uma solução de cor amarela em presença de salicilato de sódio. A concentração de nitrato é determinada por recurso a uma curva de calibração com determinação da absorvância da cor produzida a 420

nm. A intensidade desta coloração a 420 nm foi medida num espectrofotómetro UV/Visível de modelo *Ultrospec 2000*.

- **Nitritos**

A determinação de nitritos baseou-se no método colorimétrico referido por (4500-NO₂⁻ B) APHA (2013). O método baseia-se na formação de uma solução de cor púrpura avermelhada “*azo dye*”, devida à reação do nitrito presente, a pH entre 2 a 2,5, com o ácido sulfanílico e N-(1-Naftil)-etilenodiamina dihidrocloretada (NED). A concentração de nitrito é determinada por recurso a uma curva de calibração, a absorvância da cor produzida é determinada a 543 nm, após 20 minutos de repouso para que se processe o desenvolvimento da cor. A intensidade desta coloração a 543 nm foi medida num espectrofotómetro UV/Visível de modelo *Ultrospec 2000*.

- **Cloretos**

Na determinação de cloretos recorreu-se ao método de Mohr, referido por (4500-Cl-B.) APHA (2013). O método de Mohr baseia-se numa titulação de precipitação, em que o ponto de equivalência da titulação é detetado através da formação de um precipitado corado. Os iões cloreto existentes na amostra reagem com o ião prata do titulante, formando-se o cloreto de prata, sal esbranquiçado pouco solúvel. Junto ao ponto de equivalência da titulação inicia-se a precipitação do cromato de prata, vermelho-tijolo, indicando que os iões cloreto da amostra já precipitaram todos. A concentração de cloretos expressa em mg de cloretos por litro, é dada pela seguinte expressão (II.3):

$$\text{mg Cl-}/l = \frac{N - N'}{V} \times 35,5 \times B \times 1000 \quad (\text{II.3})$$

Onde: N = volume de AgNO₃ gasto na titulação da amostra (ml); N' = volume gasto no ensaio em branco (ml); B = título de AgNO₃; V = volume da amostra (ml).

- **Oxigénio dissolvido**

O oxigénio dissolvido foi determinado de acordo com o método de Winkler modificado (ou método azida de sódio, para eliminar as interferências causadas pelo nitrito). Baseia-se na oxidação do hidróxido de manganês pelo oxigénio dissolvido, em meio de iodeto alcalino, resultando um composto de manganês tetravalente. A acidificação deste composto, resulta na redução de Mn⁴⁺ a Mn²⁺ e o iodeto é oxidado a iodo. O iodo livre é determinado

por titulação com uma solução padrão de tiosulfato de sódio. Seguiu-se o procedimento experimental indicado em (4500-O C.) APHA (2013).

A concentração de oxigénio expressa em mg de oxigénio por litro é dada pela seguinte expressão (II.4):

$$\text{mg O}_2/\text{l} = \frac{8000 \times \text{ml tiosulfato gasto} \times \text{volume frasco} \times \text{titulo tiosulfato}}{200 (\text{volume frasco}-4)} \quad (\text{II.4})$$

- **Dureza Cálcica e Cálcio**

A dureza cálcica foi determinada pelo método de volumetria de complexação, de acordo com (3500-Ca B.) APHA (2013), que consiste na titulação da amostra com a solução de complexona III (EDTA), em condições básicas através da adição da solução NaOH, juntamente com adição de tri-etanolamina para minimizar as interferências de ferro, cobre e manganês, e em presença dum indicador específico de cálcio, por exemplo Calcon que permite a quelatometria seletiva de Ca^{2+} em presença de Mg^{2+} e tem a vantagem de tornar mais nítida a viragem.

A dureza cálcica, expressa em mg CaCO_3 foi determinada pela seguinte fórmula (II.5):

$$\text{mg CaCO}_3/\text{l} = \frac{100,09 \times (A-A') \times M \times 1000}{V} \quad (\text{II.5})$$

Onde: A = ml de titulante (EDTA) gasto com a amostra; A' = ml de titulante (EDTA) gasto no ensaio em branco; M = Molaridade da solução de EDTA; V = volume da amostra em ml.

A concentração de cálcio, expressa em mg $\text{Ca}^{2+} \text{ L}^{-1}$, foi determinada a partir da determinação da dureza cálcica, multiplicando por 0,4.

- **Dureza Total**

Para se determinar a dureza total, seguiu-se o método de volumetria de complexação com EDTA mencionado por (2340 C.) APHA (2013). De acordo com esse método, a sua determinação baseou-se numa titulação, na presença de solução tampão de dureza com o EDTA e de indicador Negro de Ericromo T, até à viragem da cor.

A dureza total, expressa em mg CaCO_3 foi determinada pela seguinte fórmula (II.6):

$$\text{mg CaCO}_3/\text{l} = \frac{100,09 \times (A-A') \times M \times 1000}{V} \quad (\text{II.6})$$

Onde: A = ml de titulante (EDTA) gasto com a amostra; A' = ml de titulante (EDTA) gasto no ensaio em branco; M = Molaridade da solução de EDTA; V = volume da amostra em ml.

- **Dureza Magnésiana e Magnésio**

Para determinação da dureza devido ao magnésio diminui-se do valor da dureza total, o resultado encontrado para dureza cálcica (Sawyer & MCCarty, 1978). O resultado é expresso em mg CaCO₃/L.

A concentração de magnésio, expressa em mg Mg²⁺ L⁻¹, foi determinada a partir da determinação da dureza magnésiana, multiplicando por 0,243.

- **Alcalinidade à Fenolftaleína e Alcalinidade Total**

Para se determinar a alcalinidade, seguiu-se o método por volumetria (2320-B) mencionado por (2320 B.) APHA (2013). De acordo com esse método, determina-se em primeiro lugar, a alcalinidade à fenolftaleína (ou seja, quantificação dos grupos hidroxilo e carbonatos presentes na amostra) através da titulação da amostra com uma solução de ácido forte (HCl) de concentração conhecida e na presença de um indicador de fenolftaleína, até observar a alteração da coloração rosa para incolor. Em seguida, para determinar a alcalinidade total (ou seja, quantificação dos grupos hidroxilo, carbonatos e bicarbonatos presentes na amostra), prossegue-se a titulação com adição de indicador alaranjado de metilo, até observar a alteração de coloração amarela para alaranjado.

A alcalinidade à fenolftaleína (A_P) e alcalinidade total (A_T), expressa em mg CaCO₃ foi determinada pelas seguintes fórmulas (II.7 e II.8), respetivamente:

$$A_P = \frac{n \times N \times 50000}{V} \quad (\text{II.7})$$

$$A_T = \frac{n' \times N \times 50000}{V} \quad (\text{II.8})$$

Onde: n = volume de ácido clorídrico gasto na 1ª titulação (ml); n' = volume de ácido clorídrico gasto na 2ª titulação (ml); N = Normalidade do ácido clorídrico usado como titulante; V = volume de água usada para análise em ml.

- **Azoto Kjeldahl**

O azoto Kjeldahl (composto por azoto orgânico e amoniacal) foi determinado pelo método de Kjeldhal, de acordo com (4500-N_{org} B) APHA (2013), que baseia-se numa

mineralização dos compostos orgânicos contidos na amostra, em presença de ácido sulfúrico concentrado a quente e na presença de sulfato de potássio, que eleva o ponto de ebulição da mistura, e de selénio como catalisador, no aparelho de digestão *P-SELECTA BLOC DIGEST 6*. O sulfato de amónio formado é destilado em meio fortemente alcalino com adição de uma base forte (NaOH) e corrente de vapor em *BUCHI Distillation Unit B-316*. O destilado é recolhido numa solução de ácido bórico com indicador Tashiro e titulado com uma solução de ácido clorídrico de concentração conhecida.

A concentração de azoto Kjeldahl (N-Kj.) expressa em mg de azoto por litro, é dada pela seguinte expressão (II.9):

$$\text{N- Kj. (mg N/L)} = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c \times 14,01 \times 1000 \quad (\text{II.9})$$

Onde: V_0 = volume da amostra utilizado, ml; V_1 = volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra, ml; V_2 = volume de ácido clorídrico gasto na titulação do ensaio em branco, ml; c = concentração exata da solução de ácido clorídrico, mol/l; 14,01 = peso atómico do azoto.

- **Óleos e Gorduras**

Para a determinação do parâmetro óleos e gorduras utilizou-se o método Soxhlet por extração com éter de petróleo de acordo com (5520 D.) APHA (2013). Este solvente orgânico é separado da fase aquosa por diferença de densidades entre o meio aquoso e o meio orgânico, sendo posteriormente evaporado e seco, a 85°C, permitindo a determinação do resíduo extraído por gravimetria. A concentração de óleos e gorduras foi determinada pela seguinte expressão (II.10):

$$\text{mg de óleo e gordura /L} = \frac{A - B}{\text{ml}_{-} \text{de}_{-} \text{amostra}} \times 1000 \quad (\text{II.10})$$

Onde: A = peso total do resíduo extraído; B = peso do resíduo do ensaio em branco.

- **Temperatura**

A temperatura ambiente foi medida através de um termómetro de mercúrio, de acordo com (2550 B.) APHA (2013).

- **Hidrocarbonetos Totais**

As análises de hidrocarbonetos totais foram realizadas pela empresa QUIMITESTE – Engenharia e Tecnologia, Lda., e usaram para sua determinação o método de Espectrofotometria de Infra-Vermelho.

- **Metais pesados (Cádmio, Manganês, Cobre, chumbo, crómio, zinco)**

Para a determinação dos parâmetros cádmio, manganês, cobre, chumbo, crómio e zinco recorreu-se ao método de espectrometria de absorção atômica por chama. A concentração de cádmio, manganês (II), cobre (II), chumbo, crómio e zinco foi determinada por recurso a uma curva de calibração com determinação da absorvância.

- **Bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos**

Com intuito de analisar a evolução dos parâmetros de bicarbonato, carbonato e hidróxido nos ensaios de precipitação e de carbonatação, e ao mesmo tempo querendo evitar a sua determinação por métodos analíticos, procurou-se determinar as concentrações das respetivas espécies, recorrendo ao melhor modelo de cálculo de alcalinidade de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos que melhor poderia reproduzir o sistema $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^- / \text{CO}_2$, entre os cinco modelos avaliados M1, M2, M3, M4 e M5.

“M1” e “M2”, são designados e referenciados na literatura por “*Calculation from alkalinity measurements alone*” de Sawyer & MCCarty (1978) e “*Calculation of alkalinity relationships*” de APHA (2013), respetivamente. Ambos os modelos se baseiam na estequiometria das reações de neutralização entre os iões responsáveis pela alcalinidade e o ácido titulante. Portanto, as concentrações das espécies são obtidas considerando os dados da solução ácida (concentração e volume de ácido consumido na titulação) e a estequiometria das seguintes reações (II.11, II.12 e II.13):



Tanto o modelo M1 como o modelo M2, consideram que apenas bicarbonato é neutralizado na faixa de pH entre o primeiro e o segundo ponto de equivalência. O que distingue estes dois modelos é que:

- a) O modelo M1 admite apenas a presença de carbonato e bicarbonato, enquanto o modelo M2 admite além destes o hidróxido.
- b) O modelo M1 considera que somente o carbonato é neutralizado até o primeiro ponto de equivalência, enquanto o modelo M2 considera que é o carbonato e o hidróxido que são os iões neutralizados até o primeiro ponto de equivalência, e que hidróxido e bicarbonato não ocorrem simultaneamente numa mesma amostra.

M3, designado e referenciado na literatura por “*Calculation from alkalinity plus pH measurements*” de Sawyer & McCarty (1978). Tal como os modelos M1 e M2, o modelo M3 também se baseia na estequiometria das reações de neutralização entre os iões responsáveis pela alcalinidade e o ácido titulante. O modelo M3 também é semelhante ao modelo M2 por considerar que o carbonato e o hidróxido são os iões neutralizados até ao primeiro ponto de equivalência. No entanto, o que faz distinguir este modelo dos outros, é que:

- a) Determina a alcalinidade de hidróxido a partir do pH da amostra, ou seja, avalia primeiramente a alcalinidade de hidróxido pela equação proveniente do equilíbrio iónico da água.
- b) Avalia simultaneamente as três formas de alcalinidade, algo que não é considerado no modelo M1 e M2.

M4, designado na literatura por “*The Advanced Speciation Method*” e indicado por Rounds (2013). Neste modelo, as equações para o cálculo das alcalinidades de carbonato, bicarbonato e hidróxido são determinadas a partir da combinação da equação da alcalinidade total, a qual é obtida a partir do balanço de cargas, com as equações provenientes do equilíbrio químico do sistema.

M5, que corresponde a um modelo mencionado por Sawyer & McCarty (1978) e designado por estes como “*Calculation from equilibrium equations*”. Tal como o modelo 4, baseia-se no balanço iónico para o equacionamento da alcalinidade. A diferença entre os dois modelos M4 e M5, deve-se ao facto de que no modelo M4 é calculada os coeficientes de atividade das espécies para o cálculo da constante combinada de ionização e da segunda constante combinada de ionização do ácido carbónico, enquanto no modelo M5 é utilizada apenas a constante de ionização da água e da segunda constante de ionização do ácido carbónico.

É de salientar que os modelos utilizados consideram nos seus cálculos somente carbonato, bicarbonato e hidróxido como as únicas espécies neutralizadas durante a titulação, ou seja, responsáveis pela alcalinidade. Os modelos estudados consideram desprezáveis a contribuição de outras espécies (*e.g.* boratos, silicatos, fosfatos, sais de ácidos húmicos e amónia) para a alcalinidade, quando as mesmas se encontram em concentrações relativamente insignificantes quando comparado com as contribuições por carbonato, bicarbonato e hidróxido (Sawyer & McCarty, 1978). Porém, caso se verifique uma concentração significativa de outras espécies para além do carbonato, bicarbonato e hidróxido, a utilização destes modelos não proporcionam concentrações precisas para o carbonato e bicarbonato, mas apenas estimativas. Por exemplo, no que se refere à presença de quantidades significantes de amónia em amostras com alto valor de pH ($\text{pH} > 9,2$), Rounds (2012) menciona que haverá uma maior necessidade de adicionar mais ácido titulante durante a titulação para alcançar o primeiro ponto de equivalência ($\text{pH} \approx 8,3$) que de outra forma seria representada por carbonato e hidróxido, uma vez que a amónia (NH_3) irá reagir com iões H^+ provenientes do titulante e formar ião amónio (NH_4^+). O mesmo autor recomenda nesses casos a utilização de um modelo geoquímico completo para estimativa das concentrações dessas espécies. APHA (2013) considera que as contribuições de amónia para alcalinidade são pequenas quando comparada com as contribuições normalmente consideradas de bicarbonato, carbonato, hidróxido e hidrogénio, além de que são difíceis de calcular sem recorrer à computação, e por isso eles são geralmente desprezados para cálculos manuais.

Tendo em conta o que aqui foi referido e não tendo sido possível encontrar modelos químicos que pudessem determinar as concentrações de bicarbonato, de carbonato e de hidróxidos, em efluentes com elevadas concentrações de amónia (como é o caso do efluente em estudo) optou-se por desprezar essa contribuição e procurar estimar as concentrações destas espécies, por avaliação dos cinco modelos.

As expressões de cálculo utilizadas em cada modelo encontram-se nos Quadros III.1 a III.5 do Anexo III.

- **Índice de apreciação de uma água**

O índice de apreciação de uma água foi determinado pelo método de índice de saturação (SI) de acordo com (2330 B.) APHA (2013), também conhecido por índice de Langelier.

O índice de Langelier permite apreciar se uma água apresenta características agressivas ou incrustantes, ou seja, se tem tendência a precipitar ou a dissolver carbonato de cálcio, e foi determinado pela seguinte equação (II.14):

$$I_L = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (\text{II.14})$$

O índice pode ser interpretado da seguinte forma:

- Se I_L é positivo, a água é incrustante e faz precipitar o carbonato de cálcio;
- Se I_L é negativo, a água é agressiva e dissolve o carbonato de cálcio.

Para a determinação do pH de saturação (pH_s), recolheu-se 100 ml de amostra e foram adicionados à mesma 2 g de CaCO_3 . Fechou-se o copo com parafilm e esperou-se pelo menos 3 horas para ler o pH, ou seja, o pH de saturação.

• **Parâmetros da sedimentação**

A velocidade de clarificação ($V_{\text{clarif.}}$) e a velocidade de espessamento ($V_{\text{esp.}}$) foram calculadas a partir das retas tangentes à curva de sedimentação, na zona de clarificação e na zona de espessamento, respetivamente (Ramalho, 1996), conforme representada na Figura II.1 a).

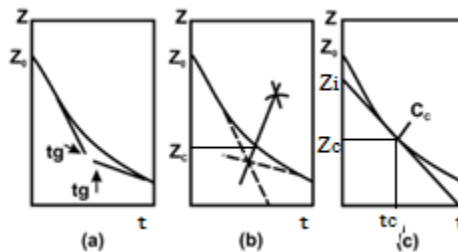


Figura II.1 - Procedimento gráfico para determinação de Z_i , Z_c e t_c , segundo o método de Talmadge & Fitch. **Fonte:** Adaptado de Pinto *et al.*, (2009).

A velocidade de sedimentação no tempo crítico (V_c) foi calculada utilizando o Método de Talmadge & Fitch segundo equação (II.15) (Ramalho, 1996):

$$V_c = \frac{Z_i - Z_c}{t_c} \quad (\text{II.15})$$

Onde: v_c – velocidade de sedimentação no tempo crítico, ou seja, igual ao valor da tangente à curva de sedimentação no ponto crítico (t_c ; Z_c) (cm/min); Z_i – altura determinada pela tangente ao ponto crítico, quando a tangente corta o eixo das ordenadas (cm); Z_c – Altura da interface no ponto crítico (cm); t_c – tempo necessário para atingir o ponto crítico (min).

Os parâmetros Z_i , Z_c e t_c , são determinados conforme ilustrado na Figura II.1, em que são traçadas as tangentes à curva de sedimentação na zona de clarificação e na zona de espessamento (Figura II.1 a)). Seguidamente é traçada a bissetriz entre as duas retas até atingir a curva de sedimentação de modo a encontrar o ponto crítico (t_c ; Z_c) (Figura II.1 b)). Por fim, traça-se a tangente à curva de sedimentação passando pelo ponto crítico até ao eixo das ordenadas, encontrado o ponto $(0; Z_i)$ (Figura II.1 c)).

Anexo III – Expressões utilizadas nos modelos de cálculo de alcalinidade de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos

Apresenta-se de seguida as expressões de cálculo utilizadas para a determinação das concentrações de carbonato, bicarbonato e hidróxido, para os modelos M1, M2, M3, M4 e M5, tanto nos ensaios de precipitação como nos ensaios de carbonatação.

- **Modelo M1**

Quadro III.1 – Expressões utilizadas para determinação da alcalinidade de bicarbonato, carbonato e hidróxidos por aplicação do modelo M1. **Fonte:** Adaptado de Sawyer & McCarty (1978).

Equação				
Alcalinidades	Casos			
	$A_P > A_T / 2$	$A_P = A_T / 2$	$A_P < A_T / 2$	$A_P = 0$
A_{OH^-}	0	0	0	0
$A_{CO_3^{2-}}$	$2A_P$	$2A_P$	$2A_P$	0
$A_{HCO_3^-}$	$A_T - 2A_P$	0	$A_T - 2A_P$	A_T

A_P = Alcalinidade à Fenolftaleína ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);
 A_T = Alcalinidade Total ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);
 A_{OH^-} = Alcalinidade de hidróxido ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);
 $A_{CO_3^{2-}}$ = Alcalinidade de carbonatos ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);
 $A_{HCO_3^-}$ = Alcalinidade de bicarbonatos ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$).

• **Modelo M2**

Quadro III.2 – Expressões utilizadas para determinação da alcalinidade de bicarbonato, carbonato e hidróxidos por aplicação do modelo M2. **Fonte:** Adaptado de APHA (2013).

Equação

Alcalinidades	Casos			
	$A_P > A_T / 2$	$A_P = A_T / 2$	$A_P < A_T / 2$	$A_P = 0$
A_{OH^-}	$2A_P - A_T$	0	0	0
$A_{CO_3^{2-}}$	$2(A_T - A_P)$	$2A_P$	$2A_P$	0
$A_{HCO_3^-}$	0	0	$A_T - 2A_P$	A_T

A_P = Alcalinidade à Fenolftaleína ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);

A_T = Alcalinidade Total ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);

A_{OH^-} = Alcalinidade de hidróxido ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);

$A_{CO_3^{2-}}$ = Alcalinidade de carbonatos ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);

$A_{HCO_3^-}$ = Alcalinidade de bicarbonatos ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$).

• **Modelo M3**

Quadro III.3 – Expressões utilizadas para determinação da alcalinidade de bicarbonato, carbonato e hidróxidos por aplicação do modelo M3. **Fonte:** Adaptado de Sawyer & McCarty (1978).

Equação

$$A_{OH^-} = 10^{(pH-pk_w)} \times r_{CaCO_3} \times M_{CaCO_3} \times 1.000$$

$$A_{CO_3^{2-}} = 2(A_P - A_{OH^-})$$

$$A_{HCO_3^-} = A_T - (A_{CO_3^{2-}} + A_{OH^-})$$

$$pk_w = -\log(k_w)$$

$$\log(k_w) = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log(T) + \frac{A_5}{T^2}$$

A_P = Alcalinidade à Fenolftaleína ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);

A_T = Alcalinidade Total ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);

A_{OH^-} = Alcalinidade de hidróxido ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);

$A_{CO_3^{2-}}$ = Alcalinidade de carbonatos ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);

$A_{HCO_3^-}$ = Alcalinidade de bicarbonatos ($mg \cdot L^{-1} CaCO_3$);

pk_w = Potencial da constante de ionização da água;

k_w = Constante de ionização da água;

(Continuação do **Quadro III.3**)

 A_1, A_2, A_3, A_4 e A_5 = Coeficientes empíricos, cujos valores são os seguintes:

	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
Coeficientes empíricos para determinar k_w	-283,971	-0,05069842	13323	102,24447	-1119669

 T = Temperatura (em Kelvin);

 r_{CaCO_3} = Razão entre o número de mol e o número de equivalentes do carbonato de cálcio – 1/2 mol/eq;

 M_{CaCO_3} = Massa molar do carbonato de cálcio – g/mol.

- **Modelo M4**

Quadro III.4 – Expressões utilizadas para determinação da alcalinidade de bicarbonato, carbonato e hidróxidos por aplicação do modelo M4. **Fonte:** Adaptado de Rounds (2013).

Equação

$$[OH^-] = \{k'_w \times 10^{pH}\}$$

$$A_{OH^-} = \{k'_w \times 10^{pH}\} \times M_{CaCO_3} \times r_{CaCO_3} \times 1.000$$

$$[CO_3^{2-}] = \left\{ \frac{A'_T - k'_w \times 10^{pH} + \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H_3O^+}}}{2 + \frac{10^{-pH}}{k'_2}} \right\}$$

$$A_{CO_3^{2-}} = \left\{ \frac{A'_T - k'_w \times 10^{pH} + \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H_3O^+}}}{2 + \frac{10^{-pH}}{k'_2}} \right\} \times M_{CaCO_3} \times 1.000$$

$$[HCO_3^-] = \left\{ \frac{A'_T - k'_w \times 10^{pH} + \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H_3O^+}}}{1 + 2k'_2 \times 10^{pH}} \right\}$$

$$A_{HCO_3^-} = \left\{ \frac{A'_T - k'_w \times 10^{pH} + \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H_3O^+}}}{1 + 2k'_2 \times 10^{pH}} \right\} \times M_{CaCO_3} \times r_{CaCO_3} \times 1.000$$

$$k'_w = \frac{k_w}{\gamma_{OH^-}}$$

$$k'_2 = k_2 \frac{\gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{CO_3^{2-}}}$$

(Continuação do **Quadro III.4**)

$$\log(k_w) = A_1 + A_2T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log(T) + \frac{A_5}{T^2}$$

$$\log(k_2) = A_1 + A_2T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log(T) + \frac{A_5}{T^2}$$

$$\log(\gamma_i) = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1 + a_iB\sqrt{I}}$$

$$I = 0,00001475 \times CE$$

A_T = Alcalinidade Total (mg . L⁻¹ CaCO₃);

A'_T = Alcalinidade Total (n^oeq/L);

A_{OH^-} = Alcalinidade de hidróxido (mg . L⁻¹ CaCO₃);

ACO_3^{2-} = Alcalinidade de carbonatos (mg . L⁻¹ CaCO₃);

$AHCO_3^-$ = Alcalinidade de bicarbonatos (mg . L⁻¹ CaCO₃);

$[OH^-]$ = Concentração de hidróxido (mol . L⁻¹);

$[CO_3^{2-}]$ = Concentração de carbonatos (mol . L⁻¹);

$[HCO_3^-]$ = Concentração de bicarbonatos (mol . L⁻¹);

pk_w = Potencial da constante de ionização da água;

k_w = Constante de ionização da água;

A_1, A_2, A_3, A_4 e A_5 = Coeficientes empíricos, cujos valores são os seguintes:

	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
Coeficientes empíricos para determinar k_w	-283,971	-0,05069842	13323	102,24447	-1119669
Coeficientes empíricos para determinar k_2	-107,887	-0,03252849	5151,79	38,92561	-563713,9
Coeficientes empíricos para determinar k_1	-356,309	-0,06091964	21834,37	126,83390	-1684915

T = Temperatura (em Kelvin);

rCaCO_3 = Razão entre o número de mol e o número de equivalentes do carbonato de cálcio (½ mol/eq);

MCaCO_3 = Massa molar do carbonato de cálcio (g/mol);

k'_w = Constante combinada de ionização da água;

γ_{OH^-} = Coeficiente de atividade do ião hidróxido;

k'_2 = Segunda constante combinada de ionização do ácido carbônico;

k_2 = Segunda constante de ionização do ácido carbônico;

$\gamma_{HCO_3^-}$ = Coeficiente de atividade do ião bicarbonato;

$\gamma_{CO_3^{2-}}$ = Coeficiente de atividade do ião carbonato;

$\gamma_{H_3O^+}$ = Coeficiente de atividade do ião hidrogénio.

γ_i = Coeficiente de atividade do ião;

z_i = Carga do ião;

a_i = Diâmetro iônico efetivo (cm);

A = Constante característica do solvente (kg^{1/2} mol^{-1/2});

B = Constante característica do solvente (cm⁻¹kg^{1/2}mol^{-1/2});

(Continuação do **Quadro III.4**)

 Valores dos parâmetros A e B (a 25°C e 1 bar), das cargas dos iões (z_i) e do diâmetro efetivo (\hat{a}_i):

Ião	Z_i	\hat{a}_i (cm)	A ($\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$)	B ($\text{cm}^{-1} \text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$)
OH ⁻	-1	3,50E-08	0,496	3,285E+07
CO ₃ ⁻²	-2	4,50E-08	0,509	3,281E+07
HCO ₃ ⁻	-1	4,25E-08	0,500	3,262E+07
H ⁺	1	9,00E-08	0,527	3,329E+07

 I = Força iónica ($\text{mol}^{1/2}\text{kg}^{-1/2}$);

 CE = Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

 • **Modelo M5**
Quadro III.5 – Expressões utilizadas para determinação da alcalinidade de bicarbonato, carbonato e hidróxidos por aplicação do modelo M5. **Fonte:** Adaptado de Sawyer & MCCarty (1978).

Equação

$$A_{\text{OH}^-} = 10^{(\text{pH}-\text{p}k_w)} \times r_{\text{CaCO}_3} \times M_{\text{CaCO}_3} \times 1.000$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{A_{\text{OH}^-}}{r_{\text{CaCO}_3} \times M_{\text{CaCO}_3} \times 1000}$$

$$A_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{50000 \left[\left(\frac{A_T}{50000} \right) + [\text{H}^+] - \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) \right]}{1 + \left(\frac{[\text{H}^+]}{2 K_2} \right)}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A_{\text{CO}_3^{2-}} \times 0,6}{60000}$$

$$A_{\text{HCO}_3^-} = \frac{50000 \left[\left(\frac{A_T}{50000} \right) + [\text{H}^+] - \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right) \right]}{1 + \left(\frac{2 K_2}{[\text{H}^+]} \right)}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A_{\text{HCO}_3^-} \times 1,22}{61000}$$

$$\text{pH} = -\log ([\text{H}^+])$$

$$\log(k_w) = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log(T) + \frac{A_5}{T^2}$$

$$\log(k_2) = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log(T) + \frac{A_5}{T^2}$$

(Continuação do **Quadro III.5**)

A_T = Alcalinidade Total ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCO}_3$);
 A_{OH^-} = Alcalinidade de hidróxido ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCO}_3$);
 $A_{\text{CO}_3^{2-}}$ = Alcalinidade de carbonatos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCO}_3$);
 $A_{\text{HCO}_3^-}$ = Alcalinidade de bicarbonatos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCO}_3$);
 $[\text{OH}^-]$ = Concentração de hidróxido ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
 $[\text{CO}_3^{2-}]$ = Concentração de carbonatos ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
 $[\text{HCO}_3^-]$ = Concentração de bicarbonatos ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
 $[\text{H}^+]$ = Concentração de hidrogénio ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
 $\text{p}k_w$ = Potencial da constante de ionização da água;
 k_w = Constante de ionização da água;
 A_1, A_2, A_3, A_4 e A_5 = Coeficientes empíricos, cujos valores são os seguintes:

	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
Coeficientes empíricos para determinar k_w	-283,971	-0,05069842	13323	102,24447	-1119669
Coeficientes empíricos para determinar k_2	-107,887	-0,03252849	5151,79	38,92561	-563713,9
Coeficientes empíricos para determinar k_1	-356,309	-0,06091964	21834,37	126,83390	-1684915

T = Temperatura (em Kelvin);
 r_{CaCO_3} = Razão entre o número de mol e o número de equivalentes do carbonato de cálcio ($1/2 \text{ mol/eq}$);
 M_{CaCO_3} = Massa molar do carbonato de cálcio (g/mol);
 k_2 = Segunda constante de ionização do ácido carbónico.

• **Cálculos efetuados na elaboração dos Quadros 4.4 e 4.7**

- 1) As frações molares dos modelos M4 e M5 foram calculadas com base nas espécies CO_3^{2-} , HCO_3^- e CO_2 , a partir da seguinte expressão:

$$\alpha_i = \frac{c_i}{\sum_i c_i}, \text{ onde } C_i \text{ é a concentração da espécie em mol/L. A concentração de ácido carbónico}$$

foi calculado pela seguinte equação:

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{\text{H}_2\text{CO}_3}$$

- 2) As frações molares do sistema $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ foram calculadas a partir das seguintes expressões:

$$\alpha_{H_2CO_3} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\log(k_{a2}) = A_1 + A_2T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log(T) + \frac{A_5}{T^2}$$

$$\log(k_{a1}) = A_1 + A_2T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log(T) + \frac{A_5}{T^2}$$

$$pH = -\log ([H^+])$$

Em que:

$[H^+]$ = Concentração de hidrogénio (mol . L⁻¹);

T = Temperatura (em Kelvin);

A₁, A₂, A₃, A₄ e A₅ = Coeficientes empíricos, cujos valores são os seguintes:

	A₁	A₂	A₃	A₄	A₅
Coeficientes empíricos para determinar k _{a2}	-107,887	-0,03252849	5151,79	38,92561	-563713,9
Coeficientes empíricos para determinar k _{a1}	-356,309	-0,06091964	21834,37	126,83390	-1684915

Anexo IV – Resultados obtidos experimentalmente na caracterização físico-química da ARIEXP

Quadro IV.1 - Resultados obtidos na caracterização físico-química da ARIEXP.

Parâmetros	Unidades	N ^a	Replicados			Média ± Desvio Padrão
CQO	mg L ⁻¹	3	7367	4033	6367	5922 ± 1711
CBO ₅	mg O ₂ L ⁻¹	3	15	53	83	50 ± 34
CBO ₅ / CQO		3	0,002	0,013	0,013	0,009 ± 0,006
Sólidos suspensos totais	mg L ⁻¹	2	128	124		126 ± 3
Azoto amoniacal	mg N-NH ₄ ⁺ L ⁻¹	2	1570,2	1537,5		1553,9 ± 23,1
pH	Escala de Sorensen	3	7,57	7,56	7,75	7,63 ± 0,11
Potencial Redox	mV	3	43,4	109,0	191,6	114,7 ± 74,3
Condutividade Elétrica	mS cm ⁻¹	3	12,16	12,34	12,14	12,21 ± 0,11
Nitratos	mg L ⁻¹	3	7191	7226	7284	7233 ± 47
Nitritos	mg N L ⁻¹	3	11,07	11,00	10,82	10,96 ± 0,13
Cloretos	mg L ⁻¹	3	287,3	287,3	295,4	290,0 ± 4,7
Oxigénio dissolvido	mg O ₂ L ⁻¹	3	6,472	6,567	6,474	6,505 ± 0,054
Dureza Cálcica	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	203,4			203,4
Cálcio	mg L ⁻¹	1	81,4			81,4
Dureza Total	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	406,8			406,8
Dureza Magnésiana	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	203,4			203,4
Magnésio	mg L ⁻¹	1	49,4			49,4
Alcalinidade à Fenolftaleína	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	47			47
Alcalinidade Total	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	560			560
N-Kjeldahl	mg N-Kj. L ⁻¹	2	1897,4	1897,4		1897,4 ± 0,0
N- Orgânico	mg N L ⁻¹	2	327,1	359,8		343,5 ± 23,1
Óleos e Gorduras	mg L ⁻¹	1	285,3			285,3
Hidrocarbonetos Totais	mg L ⁻¹	1	46,0			46,0
Cádmio	mg Cd L ⁻¹	1	<0,02			
Manganês	mg Mn L ⁻¹	1	0,504			0,504
Bicarbonato	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	558,2			558,2

(Continuação do **Quadro IV.1**)

Carbonato	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	2,18	2,18
Hidróxido	mg L ⁻¹ CaCO ₃	1	2E-02	2E-02

^a Número de réplicas.

**Anexo V – Resultados obtidos experimentalmente no processo de
Precipitação**

Quadro V.2 - Tendência de algumas substâncias de precipitar tendo em conta os valores teóricos do produto de solubilidade, em função da dose de Ca(OH)_2 .

Composto	Dose de Ca(OH)_2 (g L^{-1})	K_s	$\log(K_s)$	Observação
CaCO₃	0	4,44E-08	-7,35	solução supersaturada
	2,86	1,16E-05	-4,93	solução supersaturada
	5,75	1,18E-04	-3,93	solução supersaturada
	7,76	3,77E-04	-3,42	solução supersaturada
	9,26	8,55E-04	-3,07	solução supersaturada
	10,13	1,10E-03	-2,96	solução supersaturada
	10,51	1,37E-03	-2,86	solução supersaturada
	11,89	1,52E-03	-2,82	solução supersaturada
	18,98	2,16E-03	-2,67	solução supersaturada
Mg(OH)₂	0	3,28E-16	-15,48	solução insaturada
	2,86	7,44E-14	-13,13	solução insaturada
	5,75	7,79E-13	-12,11	solução insaturada
	7,76	7,01E-11	-10,15	solução supersaturada
	9,26	0,00E+00	indeterminado	solução insaturada
	10,13	1,45E-09	-8,84	solução supersaturada
	10,51	2,30E-08	-7,64	solução supersaturada
	11,89	4,27E-07	-6,37	solução supersaturada
	18,98	6,50E-06	-5,19	solução supersaturada
Mg(CO₃)	0	4,44E-08	-7,35	solução insaturada
	2,86	6,47E-07	-6,19	solução insaturada
	5,75	3,34E-06	-5,48	solução insaturada
	7,76	7,99E-05	-4,10	solução supersaturada
	9,26	0,00E+00	indeterminado	solução insaturada
	10,13	2,65E-05	-4,58	solução supersaturada
	10,51	6,25E-05	-4,20	solução supersaturada
	11,89	1,11E-04	-3,95	solução supersaturada
	18,98	3,21E-04	-3,49	solução supersaturada
Ca(OH)₂	0	3,28E-16	-15,48	solução insaturada
	2,86	1,34E-12	-11,87	solução insaturada
	5,75	2,76E-11	-10,56	solução insaturada
	7,76	3,31E-10	-9,48	solução insaturada
	9,26	5,32E-09	-8,27	solução insaturada
	10,13	6,03E-08	-7,22	solução insaturada
	10,51	5,06E-07	-6,30	solução insaturada
	11,89	5,84E-06	-5,23	solução supersaturada
	18,98	4,37E-05	-4,36	solução supersaturada

Quadro V.3 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO₃/l dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M1, nos ensaios de precipitação.

Dose de cal (g/l)	Dados a introduzir no modelo		Cálculos $A_T/2$	Resultados		
	Alcalinidade Total (mg/l CaCO ₃)	Alcalinidade à Fenolftaleína (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)		A_{OH^-} (mg/l CaCO ₃)	$A_{CO_3^{2-}}$ (mg/l CaCO ₃)	$A_{HCO_3^-}$ (mg/l CaCO ₃)
0	560	47	280,2	0	93	467
2,86	934	654	467	0	1308	-374
5,75	1775	1401	887,3	0	2802	-1027
7,76	2242	1868	1120,8	0	3736	-1494
9,26	2335	2055	1167,5	0	4110	-1775
10,13	2428	2148	1214,2	0	4296	-1868
10,51	2802	2522	1401	0	5044	-2242
11,89	3269	2895	1634,5	0	5791	-2522
18,98	4950	4203	2475,1	0	8406	-3456

Quadro V.4 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO₃/l dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M2, nos ensaios de precipitação.

Dose de cal (g/l)	Dados a introduzir no modelo		Cálculos $A_T/2$	Resultados		
	Alcalinidade Total (mg/l CaCO ₃)	Alcalinidade à Fenolftaleína (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)		A_{OH^-} (mg/l CaCO ₃)	$A_{CO_3^{2-}}$ (mg/l CaCO ₃)	$A_{HCO_3^-}$ (mg/l CaCO ₃)
0	560	47	280,2	0	93	467
2,86	934	654	467	374	560	0
5,75	1775	1401	887,3	1027	747	0
7,76	2242	1868	1120,8	1494	747	0
9,26	2335	2055	1167,5	1775	560	0
10,13	2428	2148	1214,2	1868	560	0
10,51	2802	2522	1401	2242	560	0
11,89	3269	2895	1634,5	2522	747	0
18,98	4950	4203	2475,1	3456	1494	0

Quadro V.5 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO₃/l dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M3, nos ensaios de precipitação.

Dose de cal (g/l)	Dados a introduzir no modelo			Cálculos	Resultados		
	pH	Alcalinidade Total (mg/l CaCO ₃)	Alcalinidade à Fenolftaleína (mg · L ⁻¹ CaCO ₃)		A _{OH-} (mg/l CaCO ₃)	A _{CO₃2-} (mg/l CaCO ₃)	A _{HCO₃-} (mg/l CaCO ₃)
0	7,63	560	47	14,02	2,0E-02	93,4	467,0
2,86	9,00	934	654	14,02	0,5	1306,6	-373,1
5,75	9,51	1775	1401	14,02	1,5	2798,9	-1025,9
7,76	10,01	2242	1868	14,02	4,9	3726,2	-1489,5
9,26	10,54	2335	2055	14,02	16,6	4076,4	-1758,0
10,13	11,06	2428	2148	14,02	54,5	4187,4	-1813,5
10,51	11,51	2802	2522	14,02	153,6	4736,4	-2088,0
11,89	12,03	3269	2895	14,02	512,5	4765,8	-2009,3
18,98	12,45	4950	4203	14,02	1348,0	5710,0	-2107,8

Quadro V.6 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO₃/l dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M4, nos ensaios de precipitação.

Dose de cal (g/l)	Dados a introduzir no modelo				Resultados		
	pH	T (°C)	Cond. Elétrica (mS/cm)	Alcalinidade Total (mg/l CaCO ₃)	A _{OH-} (mg/l CaCO ₃)	A _{CO₃2-} (mg/l CaCO ₃)	A _{HCO₃-} (mg/l CaCO ₃)
0	7,63	24,3	12,21	560	2,8E-02	5,4	554,9
2,86	9,00	24,3	11,24	934	0,7	173,0	760,4
5,75	9,51	24,3	10,31	1775	2,1	741,3	1031,2
7,76	10,01	24,3	9,3	2242	6,6	1538,8	696,2
9,26	10,54	24,3	8,85	2335	22,2	2037,2	275,6
10,13	11,06	24,3	8,69	2428	72,8	2262,0	93,6
10,51	11,51	24,3	8,57	2802	204,9	2559,4	37,7
11,89	12,03	24,3	8,68	3269	684,6	2573,1	11,3
18,98	12,45	24,3	12,41	4950	1870,4	3075,1	4,7

Quadro V.7 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO₃/l dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M5, nos ensaios de precipitação.

Dose de cal (g/l)	Dados a introduzir no modelo			Cálculos								Resultados						
	pH	T (°C)	Alcalinidade Total (mg/l CaCO ₃)	T (°Kelvin)	log (k _w)	k _w	log (k ₂)	k ₂	log (k ₁)	k ₁	[H ⁺] (mol/l)	A _{OH-} (mg/l CaCO ₃)	A _{CO₃2-} (mg/l CaCO ₃)	A _{HCO₃-} (mg/l CaCO ₃)	[OH-] mol/l	[CO ₃ ²⁻] mol/l	[HCO ₃ ⁻] mol/l	[H ₂ CO ₃] mol/l
0	7,63	24,3	560	297,45	-1,40E+01	9,49E-15	-10,33503982	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	2,36E-08	0,02	2,18	558,20	4,02E-07	2,18E-05	1,12E-02	5,98E-04
2,86	9,00	24,3	934	297,45	-1,40E+01	9,49E-15	-10,33503982	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	9,92E-10	0,48	79,57	853,95	9,57E-06	7,96E-04	1,71E-02	3,84E-05
5,75	9,51	24,3	1775	297,45	-1,40E+01	9,49E-15	-10,33503982	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	3,07E-10	1,55	410,76	1362,29	3,10E-05	4,11E-03	2,72E-02	1,90E-05
7,76	10,01	24,3	2242	297,45	-1,40E+01	9,49E-15	-10,33503982	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	9,70E-11	4,89	1091,74	1144,97	9,79E-05	1,09E-02	2,29E-02	5,04E-06
9,26	10,54	24,3	2335	297,45	-1,40E+01	9,49E-15	-10,33503982	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	2,86E-11	16,58	1770,44	547,97	3,32E-04	1,77E-02	1,10E-02	7,11E-07
10,13	11,06	24,3	2428	297,45	-1,40E+01	9,49E-15	-10,33503982	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	8,71E-12	54,50	2169,55	204,35	1,09E-03	2,17E-02	4,09E-03	8,07E-08
10,51	11,51	24,3	2802	297,45	-1,40E+01	9,49E-15	-10,33503982	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	3,09E-12	153,59	2562,76	85,65	3,07E-03	2,56E-02	1,71E-03	1,20E-08
11,89	12,03	24,3	3269	297,45	-1,40E+01	9,49E-15	-10,33503982	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	9,26E-13	512,50	2729,17	27,33	1,02E-02	2,73E-02	5,47E-04	1,15E-09
18,98	12,45	24,3	4950	297,45	-1,40E+01	9,49E-15	-10,33503982	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	3,52E-13	1348,01	3588,53	13,66	2,70E-02	3,59E-02	2,73E-04	2,18E-10

Cálculos																							
T (°Kelvin)	Cond. Eléctrica (µS/cm)	Alcalinidade Total (nº eq/l)	log (k _w)	k _w	log (k ₂)	k ₂	log (k ₁)	k ₁	I	log (γ _{OH-})	γ _{OH-}	log (γ _{CO₃2-})	γ _{CO₃2-}	log (γ _{HCO₃-})	γ _{HCO₃-}	log (γ _{H+})	γ _{H+}	K ₂	K _w	[OH-] mol/l	[CO ₃ ²⁻] mol/l	[HCO ₃ ⁻] mol/l	[H ₂ CO ₃] mol/l
297,45	12213	0,011	-1,40E+01	9,49E-15	-1,03E+01	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	1,80E-01	-1,41E-01	7,22E-01	-5,31E-01	2,94E-01	-1,34E-01	7,35E-01	-9,85E-02	7,97E-01	1,16E-10	1,31E-14	5,57E-07	5,43E-05	1,11E-02	5,95E-04
297,45	11240	0,019	-1,40E+01	9,49E-15	-1,03E+01	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	1,66E-01	-1,38E-01	7,29E-01	-5,18E-01	3,04E-01	-1,30E-01	7,41E-01	-9,67E-02	8,00E-01	1,13E-10	1,30E-14	1,31E-05	1,73E-03	1,52E-02	3,42E-05
297,45	10310	0,035	-1,40E+01	9,49E-15	-1,03E+01	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	1,52E-01	-1,34E-01	7,35E-01	-5,04E-01	3,13E-01	-1,27E-01	7,47E-01	-9,48E-02	8,04E-01	1,10E-10	1,29E-14	4,21E-05	7,41E-03	2,06E-02	1,43E-05
297,45	9300	0,045	-1,40E+01	9,49E-15	-1,03E+01	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	1,37E-01	-1,29E-01	7,43E-01	-4,87E-01	3,25E-01	-1,22E-01	7,54E-01	-9,25E-02	8,08E-01	1,07E-10	1,28E-14	1,32E-04	1,54E-02	1,39E-02	3,06E-06
297,45	8850	0,047	-1,40E+01	9,49E-15	-1,03E+01	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	1,31E-01	-1,27E-01	7,47E-01	-4,80E-01	3,31E-01	-1,20E-01	7,58E-01	-9,14E-02	8,10E-01	1,06E-10	1,27E-14	4,44E-04	2,04E-02	5,51E-03	3,58E-07
297,45	8690	0,049	-1,40E+01	9,49E-15	-1,03E+01	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	1,28E-01	-1,26E-01	7,49E-01	-4,77E-01	3,34E-01	-1,20E-01	7,59E-01	-9,10E-02	8,11E-01	1,05E-10	1,27E-14	1,46E-03	2,26E-02	1,87E-03	3,70E-08
297,45	8570	0,056	-1,40E+01	9,49E-15	-1,03E+01	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	1,26E-01	-1,25E-01	7,50E-01	-4,75E-01	3,35E-01	-1,19E-01	7,60E-01	-9,07E-02	8,11E-01	1,05E-10	1,27E-14	4,10E-03	2,56E-02	7,54E-04	5,29E-09
297,45	8680	0,065	-1,40E+01	9,49E-15	-1,03E+01	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	1,28E-01	-1,26E-01	7,49E-01	-4,77E-01	3,34E-01	-1,20E-01	7,59E-01	-9,10E-02	8,11E-01	1,05E-10	1,27E-14	1,37E-02	2,57E-02	2,26E-04	4,76E-10
297,45	12410	0,099	-1,40E+01	9,49E-15	-1,03E+01	4,62E-11	-6,36E+00	4,41E-07	1,83E-01	-1,42E-01	7,21E-01	-5,34E-01	2,93E-01	-1,34E-01	7,34E-01	-9,88E-02	7,97E-01	1,16E-10	1,32E-14	3,74E-02	3,08E-02	9,33E-05	7,45E-11

Quadro V.8 - Resultados obtidos do índice de Langelier e do pH ao longo do tempo, para os diversos pH tratados de 9 a 12,5 (N=1).

	Parâmetros	Instante inicial	Após 6 dias	Após 14 dias	Após 16 dias
pH =9	Índice de Langelier	-	-0,11	-0,4	-1,63
	pH	9	8,43	7,33	5,88
pH =9,5	Índice de Langelier	-	-0,08	-0,09	-0,85
	pH	9,51	8,97	7,67	6,66
pH =10	Índice de Langelier	-	-0,04	-0,04	-0,1
	pH	10,01	9,42	8,08	7,38
pH =10,5	Índice de Langelier	-	-0,01	0,05	-0,23
	pH	10,54	9,8	8,15	7,52
pH =11	Índice de Langelier	-	0,01	0	0,02
	pH	11,06	10,09	8,23	7,54
pH =11,5	Índice de Langelier	-	-0,02	-0,1	0,04
	pH	11,51	10,32	8,86	7,56
pH =12	Índice de Langelier	-	0,04	0,16	0,43
	pH	12,03	11,17	9,64	7,9
pH =12,5	Índice de Langelier	-	-0,02	-0,07	0,14
	pH	12,45	12,44	12,3	11,52

Quadro V.9 - Resultados obtidos da ARIEXP tratada por precipitação química básica a pH 10.

Parâmetros		Ensaio		
		G1º	G2º	G3º
CQO (mg . L ⁻¹)	Replicados	497	490	424
		450	514	467
		480	460	444
	Média dos replicados	476	488	445
	Média dos ensaios	470		
CBO ₅ (mg O ₂ . L ⁻¹)	Replicados	0	0	0
	Média dos replicados	0	0	0
	Média dos ensaios	0		
CBO ₅ / CQO	Replicados	0	0	0
	Média dos replicados	0	0	0
	Média dos ensaios	0		
Azoto amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ . L ⁻¹)	Replicados	1504,81	1504,81	1472,10
	Média dos replicados	1504,8	1504,8	1472,1
	Média dos ensaios	1493,9		
pH	Replicados	10,01	10,00	10,01
	Média dos replicados	10,01	10,00	10,01
	Média dos ensaios	10,01		
Potencial Redox (mV)	Replicados	-15,2	-14,4	-14,7
	Média dos replicados	-15,2	-14,4	-14,7
	Média dos ensaios	-14,8		
Condutividade Eléctrica (mS . cm ⁻¹)	Replicados	8,94	9,01	9,03
	Média dos replicados	8,94	9,01	9,03
	Média dos ensaios	8,99		
Nitratos (mg . L ⁻¹)	Replicados	7576	7442	7273
	Média dos replicados	7576	7442	7273
	Média dos ensaios	7430		
Nitritos (mg N . L ⁻¹)	Replicados	11,69	11,75	11,62
	Média dos replicados	11,69	11,75	11,62
	Média dos ensaios	11,69		
Cloretos (mg . L ⁻¹)	Replicados	291,4	291,4	299,5
	Média dos replicados	291,4	291,4	299,5
	Média dos ensaios	294,1		
Oxigénio dissolvido (mg O ₂ . L ⁻¹)	Replicados	6,763	6,957	7,053
	Média dos replicados	6,762	6,085	7,247
	Média dos ensaios	6,763	6,521	7,150
	Média dos ensaios	6,811		
Dureza Cálcica (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	nd	nd	nd
	Média dos replicados	nd	nd	nd
	Média dos ensaios	nd		
Cálcio (mg . L ⁻¹)	Replicados	nd	nd	nd
	Média dos replicados	nd	nd	nd
	Média dos ensaios	nd		

Parâmetros		Ensaio		
		G1º	G2º	G3º
Dureza Total (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	nd	nd	nd
	Média dos replicados	nd	nd	nd
	Média dos ensaios	nd		
Dureza Magnésiana (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	nd	nd	nd
	Média dos replicados	nd	nd	nd
	Média dos ensaios	nd		
Magnésio (mg . L ⁻¹)	Replicados	nd	nd	nd
	Média dos replicados	nd	nd	nd
	Média dos ensaios	nd		
Alcalinidade à Fenolftaleína (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	nd	nd	nd
	Média dos replicados	nd	nd	nd
	Média dos ensaios	nd		
Alcalinidade Total (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	nd	nd	nd
	Média dos replicados	nd	nd	nd
	Média dos ensaios	nd		
Temperatura (°C)	Replicados	27	27	27
	Média dos replicados	27	27	27
	Média dos ensaios	27		
N-Kjeldahl (mg N-Kj . L ⁻¹)	Replicados	1504,81	1504,81	1472,10
	Média dos replicados	1504,8	1504,8	1472,1
	Média dos ensaios	1493,9		
N-Orgânico (mg N . L ⁻¹)	Replicados	0,0	0,0	0,0
	Média dos replicados	0,0	0,0	0,0
	Média dos ensaios	0,0		
Óleos e gorduras (mg/l)	Ensaio	5,2		
Cádmio (mg . L ⁻¹)	Replicados	0,001	0,002	0,001
	Média dos replicados	0,001	0,002	0,001
	Média dos ensaios	0,001		
Manganês (mg . L ⁻¹)	Replicados	0,483	0,453	0,463
	Média dos replicados	0,483	0,453	0,463
	Média dos ensaios	0,466		
Cobre (mg . L ⁻¹)	Replicados	0,035	0,032	0,032
	Média dos replicados	0,036	0,031	0,032
	Média dos ensaios	0,033		
Chumbo (mg . L ⁻¹)	Replicados	nd		
	Média dos replicados	nd		
	Média dos ensaios	nd		
Crómio (mg . L ⁻¹)	Replicados	nd		
	Média dos replicados	nd		
	Média dos ensaios	nd		
Zinco (mg . L ⁻¹)	Replicados	10,1	10,4	11,2
	Média dos replicados	10,1	10,4	11,2
	Média dos ensaios	10,6		
Bicarbonato (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	nd	nd	nd
	Média dos replicados	nd	nd	nd
	Média dos ensaios	nd		
Carbonato (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	nd	nd	nd
	Média dos replicados	nd	nd	nd
	Média dos ensaios	nd		
Hidróxido (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	nd	nd	nd
	Média dos replicados	nd	nd	nd
	Média dos ensaios	nd		

Anexo VI – Resultados obtidos experimentalmente na operação de Sedimentação

Quadro VI.1 - Resultados obtidos na sedimentação de lamas, relativos ao volume de lamas em função do tempo de sedimentação, para os diferentes pH aplicados à ARIEXP.

Tempo (minutos)	Sedimentação																			
	pH = 9,00					pH = 9,51					pH = 10,01					pH = 10,54				
	Volume de lamas (ml) para 1 L de ARIEXP bruta				Altura média (cm)	Volume de lamas (ml) para 1 L de ARIEXP bruta				Altura média (cm)	Volume de lamas (ml) para 1 L de ARIEXP bruta				Altura média (cm)	Volume de lamas (ml) para 1 L de ARIEXP bruta				Altura média (cm)
	Ensaio			Média (ml)		Ensaio			Média (ml)		Ensaio			Média (ml)		Ensaio			Média (ml)	
	1º	2º	3º		1º	2º	3º	1º		2º	3º	1º	2º		3º	1º	2º	3º		
0	1000	1000	1000	1000	37	1000	1000	1000	1000	37	1000	1000	1000	1000,0	37	1000	1000	1000	1000,0	37
1	33,2	23,79	34,6	30,5	1	71,6	67,16	62,1	67,0	2	400,0	612,48	530,9	514,4	19	475,6	589,83	496,8	520,8	19
2	23,6	16,65	24,2	21,5	1	54,9	57,22	49,1	53,7	2	100,0	122,50	107,2	109,9	4	146,3	166,03	152,9	155,1	6
3	23,6	16,65	24,2	21,5	1	44,1	49,79	39,2	44,3	2	81,3	87,50	87,7	85,5	3	99,5	131,07	127,4	119,3	4
4						40,4	42,27	36,0	39,5	1	69,1	78,75	74,7	74,2	3	86,7	117,97	114,6	106,4	4
5						36,7	37,34	32,7	35,6	1	62,6	70,00	68,3	67,0	2	80,2	109,23	101,9	97,1	4
6						36,7	34,83	32,7	34,7	1	56,3	65,62	61,7	61,2	2	73,8	100,49	95,5	89,9	3
7							34,83		34,8	1	54,4	61,25	58,5	58,0	2	67,8	96,12	89,2	84,4	3
8											52,6	61,25	55,2	56,4	2	61,2	91,75	85,0	79,3	3
9											50,9		53,6	52,2	2	54,5	87,38	81,4	74,4	3
10											49,4		52,0	50,7	2	54,5	83,01	77,8	71,8	3
11											49,4		50,4	49,9	2		78,64	76,1	77,3	3
12													50,4	50,4	2		78,64	76,1	77,3	3
13																				
14																				
15																				
16																				
17																				
18			24,2	24,2	1															
19																				
20																				
21								26,1	26,1	1										
22																				
23																				
26																				
27													45,4	45,4	2			70,8	70,8	3
28																				
29																				
31																				
36								26,1	26,1	1										
41																				
42													45,4	45,4	2			60,1	60,1	2
43																				
45																				
46	23,6	16,65	24,2	21	1	40,0	34,83	26,1	33,7	1	46,0	42,52	45,4	44,7	2	54,5	65,54	60,1	60,1	2

(Continuação do Quadro VI.1)

Tempo (minutos)	Sedimentação																			
	pH = 11,06					pH = 11,51					pH = 12,03					pH = 12,45				
	Volume de lamas (ml) para 1 L de ARIEXP bruta				Altura média (cm)	Volume de lamas (ml) para 1 L de ARIEXP bruta				Altura média (cm)	Volume de lamas (ml) para 1 L de ARIEXP bruta				Altura média (cm)	Volume de lamas (ml) para 1 L de ARIEXP bruta				Altura média (cm)
	Ensaio					Ensaio					Ensaio					Ensaio				
	1º	2º	3º	Média (ml)	1º	2º	3º	Média (ml)	1º	2º	3º	Média (ml)	1º	2º	3º	Média (ml)	1º	2º	3º	Média (ml)
0	1000	1000	1000	1000,0	37	1000	1000	1000	1000,0	37	1000	1000	1000	1000,0	37	1000	1000	1000	1000,0	37
1	419,2	518,18	463,0	466,8	17	444,4	622,29	455,1	507,3	19	503,0	605,85	512,5	540,5	20	804,7	752,13	662,8	739,9	27
2	155,7	163,64	185,2	168,2	6	185,2	242,23	192,3	206,6	8	206,1	263,41	200,0	223,2	8	437,9	507,06	290,7	411,9	15
3	125,7	136,36	160,5	140,9	5	160,5	192,11	166,7	173,1	6	181,8	210,73	168,8	187,1	7	355,0	304,23	220,9	293,4	11
4	113,8	118,18	135,8	122,6	5	148,1	162,88	147,4	152,8	6	169,7	184,39	150,0	168,0	6	295,9	253,53	197,7	249,0	9
5	101,8	109,09	123,5	111,4	4	135,8	150,35	134,6	140,3	5	157,6	175,61	137,5	156,9	6	272,2	228,18	174,4	224,9	8
6	95,8	104,55	117,3	105,9	4	123,5	133,65	128,2	128,4	5	139,4	158,05	125,0	140,8	5	248,5	211,27	162,8	207,5	8
7	89,8	100,00	111,1	100,3	4	117,3	129,47	121,8	122,8	5	133,3	149,27	121,5	134,7	5	230,8	202,82	151,2	194,9	7
8	83,8	90,91	106,3	93,7	3	111,1	125,29	115,4	117,3	4	127,3	140,49	112,5	126,8	5	224,9	190,15	145,3	186,8	7
9	83,8	88,64	102,8	91,8	3	111,1	116,94	112,2	113,4	4	121,2	131,71	111,1	121,3	4	218,9	181,70	139,5	180,1	7
10		86,36	99,5	92,9	3		112,76	110,4	111,6	4	121,2	127,32	109,4	119,3	4	213,0	173,24	133,7	173,3	6
11		81,82	99,5	90,7	3		108,59	108,6	108,6	4		118,54	107,6	113,1	4	213,0	164,79	127,9	168,6	6
12		77,27		77,3	3		106,50	106,8	106,6	4		116,78	100,0	108,4	4		160,57	122,1	141,3	5
13		77,27		77,3	3		104,41	106,8	105,6	4		114,15	96,8	105,4	4		156,34	116,3	136,3	5
14							100,23		100,2	4		114,15	95,3	104,7	4		152,12	116,3	134,2	5
15							96,06		96,1	4			93,8	93,8	3		147,89		147,9	5
16							96,06		96,1	4			93,8	93,8	3		143,67		143,7	5
17																	139,44		139,4	5
18																	139,44		139,4	5
19																				
20																				
21																				
22																				
23																				
26			92,6	92,6	3															
27																				
28								89,0	89,0	3										
29																		94,2	94,2	3
31													72,9	72,9	3					
36																				
41			68,6	68,6	3															
42																				
43								81,9	81,9	3										
45																		47,9	47,9	2
46	66,2	60,64	68,6	65,2	2	55,2	60,31	60,5	58,7	2	47,9	58,57	55,5	54,0	2	62,2	56,37	47,9	55,5	2

Quadro VI.2 - Parâmetros determinados pelo método de Talmadge & Fitch: t_c , $V_{\text{clarificação}}$, $V_{\text{vespessamento}}$ e V_c em função da dose de Ca(OH)_2 , ao fim de 46 minutos de sedimentação.

Parâmetros obtidos na sedimentação									
pH	Dose de Ca(OH)_2 (g/l)	Volume de lamas (ml)	V/V0	$V_{\text{clarificação}}$ (cm/min)	$V_{\text{vespessamento}}$ (cm/min)	Z_i (cm)	Z_L (cm)	t_c (min)	V_c (cm/min)
9	2,86	21	0,02	35,87	6,00E-05	1,75	1,25	1,1	0,45
9,5	5,75	33,7	0,03	34,52	6,20E-03	3,25	2,5	1,2	0,63
10	7,76	44,7	0,04	16,47	1,34E-02	6	4	2,3	0,87
10,5	9,26	60,1	0,06	15,63	2,07E-02	8	5,5	2,35	1,06
11	10,13	65,2	0,07	15,39	2,19E-02	8,5	6	2,35	1,06
11,5	10,51	58,7	0,06	14,68	4,32E-02	10	7	2,4	1,25
12	11,89	54,0	0,05	14,37	6,43E-02	11	7,5	2,5	1,40
12,5	18,98	55,5	0,06	10,88	1,06E-01	16	10,5	3,4	1,62

**Anexo VII – Resultados obtidos experimentalmente no processo de
Carbonatação com CO₂ atmosférico**

Quadro VII.2 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO₃/l dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M1, nos ensaios de carbonatação.

		Dados a introduzir no modelo		Cálculos	Resultados		
Tempo (dias)		Alcalinidade Total (mg/l CaCO ₃)	Alcalinidade à Fenolftaleína (mg · L ⁻¹ CaCO ₃)	A _T /2	A _{OH} - (mg/l CaCO ₃)	A _{CO32-} (mg/l CaCO ₃)	A _{HCO3-} (mg/l CaCO ₃)
0	Ensaio	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		nd	nd	nd	nd	nd	nd
		nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Média				nd	nd	nd
1	Ensaio	4016	3736	2008,1	0	7472	-3456
		3829	3643	1914,7	0	7285	-3456
		3923	3643	1961,4	0	7285	-3362
	Média				0	7347	-3425
2	Ensaio	3082	2989	1541,1	0	5978	-2895
		3176	2989	1587,8	0	5978	-2802
		3176	2989	1587,8	0	5978	-2802
	Média				0	5978	-2833
3	Ensaio	2335	2242	1167,5	0	4483	-2148
		2242	2148	1120,8	0	4296	-2055
		2148	2055	1074,1	0	4110	-1961
	Média				0	4296	-2055
4	Ensaio	1588	1401	793,9	0	2802	-1214
		1588	1401	793,9	0	2802	-1214
		1494	1401	747,2	0	2802	-1308
	Média				0	2802	-1245
5	Ensaio	934	747	467,0	0	1494	-560
		1027	841	513,7	0	1681	-654
		841	747	420,3	0	1494	-654
	Média				0	1557	-623
7	Ensaio	560	467	280,2	0	934	-374
		467	374	233,5	0	747	-280
		467	374	233,5	0	747	-280
	Média				0	809	-311
8	Ensaio	374	280	186,8	0	560	-187
		467	280	233,5	0	560	-93
		374	280	186,8	0	560	-187
	Média				0	560	-156
9	Ensaio	280	187	140,1	0	374	-93
		280	187	140,1	0	374	-93
		280	187	140,1	0	374	-93
	Média				0	374	-93
10	Ensaio	187	93	93,4	0	187	0
		187	93	93,4	0	187	0
		187	93	93,4	0	187	0
	Média				0	187	0
11	Ensaio	93	47	46,7	0	93	0
		93	47	46,7	0	93	0
		187	93	93,4	0	187	0
	Média				0	125	0

Quadro VII.3 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO₃/l dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M2, nos ensaios de carbonatação.

		Dados a introduzir no modelo		Cálculos	Resultados		
Tempo (dias)		Alcalinidade Total (mg/l CaCO ₃)	Alcalinidade à Fenolftaleína (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	A _T /2	A _{OH-} (mg/l CaCO ₃)	A _{CO32-} (mg/l CaCO ₃)	A _{HCO3-} (mg/l CaCO ₃)
0	Ensaio	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		nd	nd	nd	nd	nd	nd
		nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Média				nd	nd	nd
1	Ensaio	4016	3736	2008,1	3456	560	0
		3829	3643	1914,7	3456	374	0
		3923	3643	1961,4	3362	560	0
	Média				3425	498	0
2	Ensaio	3082	2989	1541,1	2895	187	0
		3176	2989	1587,8	2802	374	0
		3176	2989	1587,8	2802	374	0
	Média				2833	311	0
3	Ensaio	2335	2242	1167,5	2148	187	0
		2242	2148	1120,8	2055	187	0
		2148	2055	1074,1	1961	187	0
	Média				2055	187	0
4	Ensaio	1588	1401	793,9	1214	374	0
		1588	1401	793,9	1214	374	0
		1494	1401	747,2	1308	187	0
	Média				1245	311	0
5	Ensaio	934	747	467,0	560	374	0
		1027	841	513,7	654	374	0
		841	747	420,3	654	187	0
	Média				623	311	0
7	Ensaio	560	467	280,2	374	187	0
		467	374	233,5	280	187	0
		467	374	233,5	280	187	0
	Média				311	187	0
8	Ensaio	374	280	186,8	187	187	0
		467	280	233,5	93	374	0
		374	280	186,8	187	187	0
	Média				156	249	0
9	Ensaio	280	187	140,1	93	187	0
		280	187	140,1	93	187	0
		280	187	140,1	93	187	0
	Média				93	187	0
10	Ensaio	187	93	93,4	0	187	0
		187	93	93,4	0	187	0
		187	93	93,4	0	187	0
	Média				0	187	0
11	Ensaio	93	47	46,7	0	93	0
		93	47	46,7	0	93	0
		187	93	93,4	0	187	0
	Média				0	125	0

Quadro VII.4 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO₃/l dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M3, nos ensaios de carbonatação.

Tempo (dias)		Dados a introduzir no modelo			Cálculos	Resultados		
		pH	Alcalinidade Total (mg/l CaCO ₃)	Alcalinidade à Fenolftaleína (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	pkw	A _{OH-} (mg/l CaCO ₃)	A _{CO32-} (mg/l CaCO ₃)	A _{HCO3-} (mg/l CaCO ₃)
0	Ensaio	10,01	nd	nd	13,93	5,9	nd	nd
		10,00	nd	nd	13,93	5,8	nd	nd
		10,01	nd	nd	13,93	5,9	nd	nd
	Média					5,9	nd	nd
1	Ensaio	9,97	4016	3736	13,97	5,0	7461,9	-3450,8
		9,92	3829	3643	13,97	4,5	7276,2	-3451,3
		9,92	3923	3643	13,97	4,5	7276,2	-3357,9
	Média					4,7	7338,1	-3420,0
2	Ensaio	9,74	3082	2989	13,93	3,2	5971,2	-2892,2
		9,68	3176	2989	13,93	2,8	5972,0	-2799,2
		9,69	3176	2989	13,93	2,8	5971,9	-2799,2
	Média					2,9	5971,7	-2830,2
3	Ensaio	9,72	2335	2242	14,10	2,1	4479,0	-2146,1
		9,72	2242	2148	14,10	2,1	4292,2	-2052,7
		9,69	2148	2055	14,10	1,9	4105,7	-1959,5
	Média					2,0	4292,3	-2052,8
4	Ensaio	9,42	1588	1401	14,00	1,3	2799,4	-1212,9
		9,43	1588	1401	14,00	1,3	2799,3	-1212,9
		9,42	1494	1401	14,00	1,3	2799,4	-1306,3
	Média					1,3	2799,3	-1244,0
5	Ensaio	9,28	934	747	13,97	1,0	1492,3	-559,4
		9,30	1027	841	13,97	1,1	1679,0	-652,7
		9,32	841	747	13,97	1,1	1492,1	-652,7
	Média					1,1	1554,5	-621,6
7	Ensaio	8,86	560	467	14,00	0,4	933,3	-373,2
		8,88	467	374	14,00	0,4	746,4	-279,8
		8,89	467	374	14,00	0,4	746,4	-279,8
	Média					0,4	808,7	-311,0
8	Ensaio	8,69	374	280	14,07	0,2	560,0	-186,6
		8,68	467	280	14,07	0,2	560,0	-93,2
		8,70	374	280	14,07	0,2	560,0	-186,6
	Média					0,2	560,0	-155,5
9	Ensaio	8,41	280	187	14,00	0,1	373,3	-93,3
		8,45	280	187	14,00	0,1	373,3	-93,3
		8,45	280	187	14,00	0,1	373,3	-93,3
	Média					0,1	373,3	-93,3
10	Ensaio	8,15	187	93	14,07	0,1	186,7	0,1
		8,19	187	93	14,07	0,1	186,7	0,1
		8,23	187	93	14,07	0,1	186,7	0,1
	Média					0,1	186,7	0,1
11	Ensaio	8,11	93	47	14,13	0,0	93,3	0,0
		8,14	93	47	14,13	0,1	93,3	0,1
		8,14	187	93	14,13	0,1	186,7	0,1
	Média					5,0E-02	124,4	5,0E-02

Quadro VII.5 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO₃/l dos iões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M4, nos ensaios de carbonatação.

Tempo (dias)		Dados a introduzir no modelo				Resultados		
		pH	T (°c)	Cond. Eléctrica (mS/cm)	Alcalinidade Total (mg/l CaCO ₃)	A _{OH-} (mg/l CaCO ₃)	A _{CO32-} (mg/l CaCO ₃)	A _{HCO3-} (mg/l CaCO ₃)
0	Ensaíais	10,01	27	8,94	nd	8,0	nd	nd
		10,00	27	9,01	nd	7,8	nd	nd
		10,01	27	9,03	nd	8,0	nd	nd
						7,92E+00	nd	nd
1	Ensaíais	9,97	26	8,96	4016	6,7	2694,6	1314,9
		9,92	26	9,08	3829	6,0	2473,8	1349,6
		9,92	26	9,22	3923	6,0	2537,9	1378,9
						6,27E+00	2,57E+03	1,35E+03
2	Ensaíais	9,74	27	8,95	3082	4,3	1697,7	1380,3
		9,68	27	8,98	3176	3,7	1641,2	1530,7
		9,69	27	9,00	3176	3,8	1659,9	1511,9
						3,94E+00	1,67E+03	1,47E+03
3	Ensaíais	9,72	22	9,03	2335	2,8	1201,7	1130,5
		9,72	22	9,08	2242	2,8	1154,4	1084,4
		9,69	22	9,18	2148	2,6	1070,9	1074,7
						2,74E+00	1,14E+03	1,10E+03
4	Ensaíais	9,42	25	9,27	1588	1,8	576,7	1009,3
		9,43	25	9,24	1588	1,8	584,9	1001,1
		9,42	25	9,26	1494	1,8	542,7	950,0
						1,78E+00	5,68E+02	9,87E+02
5	Ensaíais	9,28	26	9,38	934	1,4	277,5	655,1
		9,30	26	9,19	1027	1,4	314,0	711,9
		9,32	26	9,33	841	1,5	265,9	573,2
						1,45E+00	2,86E+02	6,47E+02
7	Ensaíais	8,86	25	9,75	560	0,5	77,0	482,9
		8,88	25	9,75	467	0,5	66,8	399,7
		8,89	25	9,75	467	0,5	68,1	398,4
						5,10E-01	7,06E+01	4,27E+02
8	Ensaíais	8,69	23	9,94	374	0,3	35,2	338,1
		8,68	23	9,95	467	0,3	43,1	423,6
		8,70	23	9,88	374	0,3	35,9	337,4
						2,85E-01	3,80E+01	3,66E+02
9	Ensaíais	8,41	25	10,02	280	0,2	15,1	264,9
		8,45	25	10,07	280	0,2	16,5	263,5
		8,45	25	9,98	280	0,2	16,5	263,5
						1,86E-01	1,60E+01	2,64E+02
10	Ensaíais	8,15	23	10,30	187	0,1	5,5	181,2
		8,19	23	10,39	187	0,1	6,0	180,7
		8,23	23	10,17	187	0,1	6,5	180,2
						9,07E-02	6,02E+00	1,81E+02
11	Ensaíais	8,11	21	10,35	93	0,1	2,4	90,9
		8,14	21	10,29	93	0,1	2,6	90,8
		8,14	21	10,16	187	0,1	5,1	181,6
						6,74E-02	3,37E+00	1,21E+02

Quadro VII.6 – Resultados obtidos de alcalinidades em mg CaCO₃/l dos íões bicarbonato, carbonato e hidróxido por aplicação do modelo M5, nos ensaios de carbonatação.

Tempo (dias)	Dados a introduzir no modelo			Cálculos								Resultados							
	pH	T (°C)	Alcalinidade Total (mg/l CaCO ₃)	T (°Kelvin)	log (k _w)	k _w	log (k ₂)	k ₂	log (k ₁)	k ₁	[H ⁺] (mol/l)	A _{OH-} (mg/l CaCO ₃)	A _{CO3-} (mg/l CaCO ₃)	A _{HCO3-} (mg/l CaCO ₃)	[OH ⁻] mol/l	[CO ₃ ²⁻] mol/l	[HCO ₃ ⁻] mol/l	[H ₂ CO ₃] mol/l	
0	Ensaio	10,01	27	ND	300,15	-13,93451352	1,16275E-14	-10,31179759	4,87756E-11	-6,341655317	4,55349E-07	9,77237E-11	5,9	nd	nd	1,19E-04	nd	nd	nd
		10,00	27	ND	300,15	-13,93451352	1,16275E-14	-10,31179759	4,87756E-11	-6,341655317	4,55349E-07	1E-10	5,8	nd	nd	1,16E-04	nd	nd	nd
		10,01	27	ND	300,15	-13,93451352	1,16275E-14	-10,31179759	4,87756E-11	-6,341655317	4,55349E-07	9,77237E-11	5,9	nd	nd	1,19E-04	nd	nd	nd
													Média	5,9		1,18E-04			
1	Ensaio	9,97	26	4016	299,15	-13,96685226	1,07931E-14	-10,3202128	4,78396E-11	-6,346636398	4,50157E-07	1,07152E-10	5,0	1892,1	2119,0	1,01E-04	1,89E-02	4,24E-02	1,01E-05
		9,92	26	3829	299,15	-13,96685226	1,07931E-14	-10,3202128	4,78396E-11	-6,346636398	4,50157E-07	1,20226E-10	4,5	1695,0	2129,9	8,98E-05	1,70E-02	4,26E-02	1,14E-05
		9,92	26	3923	299,15	-13,96685226	1,07931E-14	-10,3202128	4,78396E-11	-6,346636398	4,50157E-07	1,20226E-10	4,5	1736,4	2181,9	8,98E-05	1,74E-02	4,36E-02	1,17E-05
													Média	4,7	1774,5	2143,6	9,34E-05	1,77E-02	4,29E-02
2	Ensaio	9,74	27	3082	300,15	-13,93451352	1,16275E-14	-10,31179759	4,87756E-11	-6,341655317	4,55349E-07	1,8197E-10	3,2	1074,6	2004,5	6,39E-05	1,07E-02	4,01E-02	1,60E-05
		9,68	27	3176	300,15	-13,93451352	1,16275E-14	-10,31179759	4,87756E-11	-6,341655317	4,55349E-07	2,0893E-10	2,8	1009,9	2162,9	5,57E-05	1,01E-02	4,33E-02	1,98E-05
		9,69	27	3176	300,15	-13,93451352	1,16275E-14	-10,31179759	4,87756E-11	-6,341655317	4,55349E-07	2,04174E-10	2,8	1025,8	2147,0	5,69E-05	1,03E-02	4,29E-02	1,93E-05
													Média	2,9	1036,7	2104,8	5,88E-05	1,04E-02	4,21E-02
3	Ensaio	9,72	22	2335	295,15	-14,09965085	7,94967E-15	-10,35616836	4,40384E-11	-6,369074868	4,27489E-07	1,90546E-10	2,1	737,5	1595,4	4,17E-05	7,37E-03	3,19E-02	1,42E-05
		9,72	22	2242	295,15	-14,09965085	7,94967E-15	-10,35616836	4,40384E-11	-6,369074868	4,27489E-07	1,90546E-10	2,1	707,9	1531,6	4,17E-05	7,08E-03	3,06E-02	1,37E-05
		9,69	22	2148	295,15	-14,09965085	7,94967E-15	-10,35616836	4,40384E-11	-6,369074868	4,27489E-07	2,04174E-10	1,9	646,8	1499,4	3,89E-05	6,47E-03	3,00E-02	1,43E-05
													Média	2,0	697,4	1542,1	4,08E-05	6,97E-03	3,08E-02
4	Ensaio	9,42	25	1588	298,15	-13,99953072	1,00108E-14	-10,32885438	4,68971E-11	-6,35186415	4,4477E-07	3,80189E-10	1,3	313,9	1272,5	2,63E-05	3,14E-03	2,55E-02	2,18E-05
		9,43	25	1588	298,15	-13,99953072	1,00108E-14	-10,32885438	4,68971E-11	-6,35186415	4,4477E-07	3,71535E-10	1,3	319,8	1266,7	2,69E-05	3,20E-03	2,53E-02	2,12E-05
		9,42	25	1494	298,15	-13,99953072	1,00108E-14	-10,32885438	4,68971E-11	-6,35186415	4,4477E-07	3,80189E-10	1,3	295,5	1197,6	2,63E-05	2,95E-03	2,40E-02	2,05E-05
													Média	1,3	309,7	1245,6	2,65E-05	3,10E-03	2,49E-02
5	Ensaio	9,28	26	934	299,15	-13,96685226	1,07931E-14	-10,3202128	4,78396E-11	-6,346636398	4,50157E-07	5,24807E-10	1,0	143,9	789,1	2,06E-05	1,44E-03	1,58E-02	1,84E-05
		9,30	26	1027	299,15	-13,96685226	1,07931E-14	-10,3202128	4,78396E-11	-6,346636398	4,50157E-07	5,01187E-10	1,1	164,5	861,8	2,15E-05	1,65E-03	1,72E-02	1,92E-05
		9,32	26	841	299,15	-13,96685226	1,07931E-14	-10,3202128	4,78396E-11	-6,346636398	4,50157E-07	4,7863E-10	1,1	139,9	699,6	2,26E-05	1,40E-03	1,40E-02	1,49E-05
													Média	1,1	149,4	783,5	2,16E-05	1,49E-03	1,57E-02
7	Ensaio	8,86	25	560	298,15	-13,99953072	1,00108E-14	-10,32885438	4,68971E-11	-6,35186415	4,4477E-07	1,38038E-09	0,4	35,6	524,4	7,25E-06	3,56E-04	1,05E-02	3,26E-05
		8,88	25	467	298,15	-13,99953072	1,00108E-14	-10,32885438	4,68971E-11	-6,35186415	4,4477E-07	1,31826E-09	0,4	31,0	435,6	7,59E-06	3,10E-04	8,71E-03	2,58E-05
		8,89	25	467	298,15	-13,99953072	1,00108E-14	-10,32885438	4,68971E-11	-6,35186415	4,4477E-07	1,28825E-09	0,4	31,7	434,9	7,77E-06	3,17E-04	8,70E-03	2,52E-05
													Média	0,4	32,8	465,0	7,54E-06	3,28E-04	9,30E-03
8	Ensaio	8,69	23	374	296,15	-14,06592528	8,59161E-15	-10,346829	4,49957E-11	-6,363078535	4,33432E-07	2,04174E-09	0,2	15,8	357,6	4,21E-06	1,58E-04	7,15E-03	3,37E-05
		8,68	23	467	296,15	-14,06592528	8,59161E-15	-10,346829	4,49957E-11	-6,363078535	4,33432E-07	2,0893E-09	0,2	19,3	447,5	4,11E-06	1,93E-04	8,95E-03	4,31E-05
		8,70	23	374	296,15	-14,06592528	8,59161E-15	-10,346829	4,49957E-11	-6,363078535	4,33432E-07	1,99526E-09	0,2	16,1	357,3	4,31E-06	1,61E-04	7,15E-03	3,29E-05
													Média	0,2	17,1	387,5	4,21E-06	1,71E-04	7,75E-03
9	Ensaio	8,41	25	280	298,15	-13,99953072	1,00108E-14	-10,32885438	4,68971E-11	-6,35186415	4,4477E-07	3,89045E-09	0,1	6,6	273,5	2,57E-06	6,59E-05	5,47E-03	4,78E-05
		8,45	25	280	298,15	-13,99953072	1,00108E-14	-10,32885438	4,68971E-11	-6,35186415	4,4477E-07	3,54813E-09	0,1	7,2	272,8	2,82E-06	7,21E-05	5,46E-03	4,35E-05
		8,45	25	280	298,15	-13,99953072	1,00108E-14	-10,32885438	4,68971E-11	-6,35186415	4,4477E-07	3,54813E-09	0,1	7,2	272,8	2,82E-06	7,21E-05	5,46E-03	4,35E-05
													Média	0,1	7,0	273,1	2,74E-06	7,01E-05	5,46E-03
10	Ensaio	8,15	23	187	296,15	-14,06592528	8,59161E-15	-10,346829	4,49957E-11	-6,363078535	4,33432E-07	7,07946E-09	0,1	2,3	184,4	1,21E-06	2,34E-05	3,69E-03	6,02E-05
		8,19	23	187	296,15	-14,06592528	8,59161E-15	-10,346829	4,49957E-11	-6,363078535	4,33432E-07	6,45654E-09	0,1	2,6	184,2	1,33E-06	2,57E-05	3,68E-03	5,49E-05
		8,23	23	187	296,15	-14,06592528	8,59161E-15	-10,346829	4,49957E-11	-6,363078535	4,33432E-07	5,88844E-09	0,1	2,8	183,9	1,46E-06	2,81E-05	3,68E-03	5,00E-05
													Média	0,1	2,6	184,2	1,33E-06	2,57E-05	3,68E-03
11	Ensaio	8,11	21	93	294,15	-14,13373506	7,34962E-15	-10,36574676	4,30778E-11	-6,375337284	4,21369E-07	7,76247E-09	0,0	1,0	92,3	9,47E-07	1,02E-05	1,85E-03	3,40E-05
		8,14	21	93	294,15	-14,13373506	7,34962E-15	-10,36574676	4,30778E-11	-6,375337284	4,21369E-07	7,24436E-09	0,1	1,1	92,3	1,01E-06	1,10E-05	1,85E-03	3,17E-05
		8,14	21	187	294,15	-14,13373506	7,34962E-15	-10,36574676	4,30778E-11	-6,375337284	4,21369E-07	7,24436E-09	0,1	2,2	184,6	1,01E-06	2,19E-05	3,69E-03	6,35E-05
													Média	0,0	1,4	123,0	9,92E-07	1,44E-05	2,46E-03

(Continuação do Quadro VII.6)

Cálculos																							
T (Kelvin)	Cond. Eléctrica (µS/cm)	Alcalinidade Total (nº eq/l)	log (k _w)	k _w	log (k ₂)	k ₂	log (k ₁)	k ₁	l	log (γ _{OH-})	γ _{OH-}	log (γ _{CO3-2})	γ _{CO3-2}	log (γ _{HCO3-})	γ _{HCO3-}	log (γ _{H+})	γ _{H+}	K ₂	K _w	[OH ⁻] mol/l	[CO ₃ ²⁻] mol/l	[HCO ₃ ⁻] mol/l	[H ₂ CO ₃] mol/l
300,15	8940	nd	-1,39E+01	1,16E-14	-1,03E+01	4,88E-11	-6,34E+00	4,55E-07	1,32E-01	-1,27E-01	7,46E-01	-4,81E-01	3,30E-01	-1,21E-01	7,57E-01	-9,17E-02	8,10E-01	1,12E-10	1,56E-14	1,59E-04	nd	nd	nd
300,15	9010	nd	-1,39E+01	1,16E-14	-1,03E+01	4,88E-11	-6,34E+00	4,55E-07	1,33E-01	-1,27E-01	7,46E-01	-4,83E-01	3,29E-01	-1,21E-01	7,57E-01	-9,18E-02	8,09E-01	1,12E-10	1,56E-14	1,56E-04	nd	nd	nd
300,15	9030	nd	-1,39E+01	1,16E-14	-1,03E+01	4,88E-11	-6,34E+00	4,55E-07	1,33E-01	-1,28E-01	7,46E-01	-4,83E-01	3,29E-01	-1,21E-01	7,57E-01	-9,19E-02	8,09E-01	1,12E-10	1,56E-14	1,60E-04	nd	nd	nd
Média																							
299,15	8960	0,080	-1,40E+01	1,08E-14	-1,03E+01	4,78E-11	-6,35E+00	4,50E-07	1,32E-01	-1,27E-01	7,46E-01	-4,82E-01	3,30E-01	-1,21E-01	7,57E-01	-9,17E-02	8,10E-01	1,10E-10	1,45E-14	1,35E-04	2,69E-02	2,63E-02	6,26E-06
299,15	9080	0,077	-1,40E+01	1,08E-14	-1,03E+01	4,78E-11	-6,35E+00	4,50E-07	1,34E-01	-1,28E-01	7,45E-01	-4,84E-01	3,28E-01	-1,21E-01	7,56E-01	-9,20E-02	8,09E-01	1,10E-10	1,45E-14	1,20E-04	2,47E-02	2,70E-02	7,21E-06
299,15	9220	0,078	-1,40E+01	1,08E-14	-1,03E+01	4,78E-11	-6,35E+00	4,50E-07	1,36E-01	-1,28E-01	7,44E-01	-4,86E-01	3,26E-01	-1,22E-01	7,55E-01	-9,23E-02	8,08E-01	1,11E-10	1,45E-14	1,21E-04	2,54E-02	2,76E-02	7,37E-06
Média																							
300,15	8950	0,062	-1,39E+01	1,16E-14	-1,03E+01	4,88E-11	-6,34E+00	4,55E-07	1,32E-01	-1,27E-01	7,46E-01	-4,81E-01	3,30E-01	-1,21E-01	7,57E-01	-9,17E-02	8,10E-01	1,12E-10	1,56E-14	8,56E-05	1,70E-02	2,76E-02	1,10E-05
300,15	8980	0,064	-1,39E+01	1,16E-14	-1,03E+01	4,88E-11	-6,34E+00	4,55E-07	1,32E-01	-1,27E-01	7,46E-01	-4,82E-01	3,30E-01	-1,21E-01	7,57E-01	-9,18E-02	8,10E-01	1,12E-10	1,56E-14	7,46E-05	1,64E-02	3,06E-02	1,40E-05
300,15	9000	0,064	-1,39E+01	1,16E-14	-1,03E+01	4,88E-11	-6,34E+00	4,55E-07	1,33E-01	-1,27E-01	7,46E-01	-4,82E-01	3,29E-01	-1,21E-01	7,57E-01	-9,18E-02	8,09E-01	1,12E-10	1,56E-14	7,64E-05	1,66E-02	3,02E-02	1,36E-05
Média																							
295,15	9030	0,047	-1,41E+01	7,95E-15	-1,04E+01	4,40E-11	-6,37E+00	4,27E-07	1,33E-01	-1,28E-01	7,46E-01	-4,83E-01	3,29E-01	-1,21E-01	7,57E-01	-9,19E-02	8,09E-01	1,01E-10	1,07E-14	5,60E-05	1,20E-02	2,26E-02	1,01E-05
295,15	9080	0,045	-1,41E+01	7,95E-15	-1,04E+01	4,40E-11	-6,37E+00	4,27E-07	1,34E-01	-1,28E-01	7,45E-01	-4,84E-01	3,28E-01	-1,21E-01	7,56E-01	-9,20E-02	8,09E-01	1,01E-10	1,07E-14	5,60E-05	1,15E-02	2,17E-02	9,67E-06
295,15	9180	0,043	-1,41E+01	7,95E-15	-1,04E+01	4,40E-11	-6,37E+00	4,27E-07	1,35E-01	-1,28E-01	7,44E-01	-4,85E-01	3,27E-01	-1,22E-01	7,55E-01	-9,22E-02	8,09E-01	1,02E-10	1,07E-14	5,23E-05	1,07E-02	2,15E-02	1,03E-05
Média																							
298,15	9270	0,032	-1,40E+01	1,00E-14	-1,03E+01	4,69E-11	-6,35E+00	4,45E-07	1,37E-01	-1,29E-01	7,44E-01	-4,87E-01	3,26E-01	-1,22E-01	7,55E-01	-9,24E-02	8,08E-01	1,09E-10	1,35E-14	3,54E-05	5,77E-03	2,02E-02	1,73E-05
298,15	9240	0,032	-1,40E+01	1,00E-14	-1,03E+01	4,69E-11	-6,35E+00	4,45E-07	1,36E-01	-1,29E-01	7,44E-01	-4,86E-01	3,26E-01	-1,22E-01	7,55E-01	-9,24E-02	8,08E-01	1,09E-10	1,35E-14	3,62E-05	5,85E-03	2,00E-02	1,67E-05
298,15	9260	0,030	-1,40E+01	1,00E-14	-1,03E+01	4,69E-11	-6,35E+00	4,45E-07	1,37E-01	-1,29E-01	7,44E-01	-4,87E-01	3,26E-01	-1,22E-01	7,55E-01	-9,24E-02	8,08E-01	1,09E-10	1,35E-14	3,54E-05	5,43E-03	1,90E-02	1,62E-05
Média																							
299,15	9380	0,019	-1,40E+01	1,08E-14	-1,03E+01	4,78E-11	-6,35E+00	4,50E-07	1,38E-01	-1,29E-01	7,43E-01	-4,89E-01	3,24E-01	-1,23E-01	7,54E-01	-9,27E-02	8,08E-01	1,11E-10	1,45E-14	2,77E-05	2,78E-03	1,31E-02	1,53E-05
299,15	9190	0,021	-1,40E+01	1,08E-14	-1,03E+01	4,78E-11	-6,35E+00	4,50E-07	1,36E-01	-1,28E-01	7,44E-01	-4,86E-01	3,27E-01	-1,22E-01	7,55E-01	-9,23E-02	8,09E-01	1,11E-10	1,45E-14	2,89E-05	3,14E-03	1,42E-02	1,59E-05
299,15	9330	0,017	-1,40E+01	1,08E-14	-1,03E+01	4,78E-11	-6,35E+00	4,50E-07	1,38E-01	-1,29E-01	7,43E-01	-4,88E-01	3,25E-01	-1,22E-01	7,54E-01	-9,26E-02	8,08E-01	1,11E-10	1,45E-14	3,03E-05	2,66E-03	1,15E-02	1,22E-05
Média																							
298,15	9750	0,011	-1,40E+01	1,00E-14	-1,03E+01	4,69E-11	-6,35E+00	4,45E-07	1,44E-01	-1,31E-01	7,40E-01	-4,95E-01	3,20E-01	-1,24E-01	7,51E-01	-9,36E-02	8,06E-01	1,10E-10	1,35E-14	9,81E-06	7,70E-04	9,66E-03	3,00E-05
298,15	9750	0,009	-1,40E+01	1,00E-14	-1,03E+01	4,69E-11	-6,35E+00	4,45E-07	1,44E-01	-1,31E-01	7,40E-01	-4,95E-01	3,20E-01	-1,24E-01	7,51E-01	-9,36E-02	8,06E-01	1,10E-10	1,35E-14	1,03E-05	6,68E-04	7,99E-03	2,37E-05
298,15	9750	0,009	-1,40E+01	1,00E-14	-1,03E+01	4,69E-11	-6,35E+00	4,45E-07	1,44E-01	-1,31E-01	7,40E-01	-4,95E-01	3,20E-01	-1,24E-01	7,51E-01	-9,36E-02	8,06E-01	1,10E-10	1,35E-14	1,05E-05	6,81E-04	7,97E-03	2,31E-05
Média																							
296,15	9940	0,007	-1,41E+01	8,59E-15	-1,03E+01	4,50E-11	-6,36E+00	4,33E-07	1,47E-01	-1,32E-01	7,38E-01	-4,98E-01	3,18E-01	-1,25E-01	7,50E-01	-9,40E-02	8,05E-01	1,06E-10	1,16E-14	5,70E-06	3,52E-04	6,76E-03	3,19E-05
296,15	9950	0,009	-1,41E+01	8,59E-15	-1,03E+01	4,50E-11	-6,36E+00	4,33E-07	1,47E-01	-1,32E-01	7,38E-01	-4,98E-01	3,18E-01	-1,25E-01	7,50E-01	-9,40E-02	8,05E-01	1,06E-10	1,16E-14	5,57E-06	4,31E-04	8,47E-03	4,08E-05
296,15	9880	0,007	-1,41E+01	8,59E-15	-1,03E+01	4,50E-11	-6,36E+00	4,33E-07	1,46E-01	-1,32E-01	7,39E-01	-4,97E-01	3,18E-01	-1,25E-01	7,50E-01	-9,38E-02	8,06E-01	1,06E-10	1,16E-14	5,83E-06	3,59E-04	6,75E-03	3,11E-05
Média																							
298,15	10020	0,006	-1,40E+01	1,00E-14	-1,03E+01	4,69E-11	-6,35E+00	4,45E-07	1,48E-01	-1,32E-01	7,38E-01	-4,99E-01	3,17E-01	-1,25E-01	7,49E-01	-9,42E-02	8,05E-01	1,11E-10	1,36E-14	3,49E-06	1,51E-04	5,30E-03	4,63E-05
298,15	10070	0,006	-1,40E+01	1,00E-14	-1,03E+01	4,69E-11	-6,35E+00	4,45E-07	1,49E-01	-1,32E-01	7,37E-01	-5,00E-01	3,16E-01	-1,26E-01	7,49E-01	-9,43E-02	8,05E-01	1,11E-10	1,36E-14	3,83E-06	1,65E-04	5,27E-03	4,20E-05
298,15	9980	0,006	-1,40E+01	1,00E-14	-1,03E+01	4,69E-11	-6,35E+00	4,45E-07	1,47E-01	-1,32E-01	7,38E-01	-4,99E-01	3,17E-01	-1,25E-01	7,50E-01	-9,41E-02	8,05E-01	1,11E-10	1,36E-14	3,82E-06	1,65E-04	5,27E-03	4,20E-05
Média																							
296,15	10300	0,004	-1,41E+01	8,59E-15	-1,03E+01	4,50E-11	-6,36E+00	4,33E-07	1,52E-01	-1,34E-01	7,35E-01	-5,04E-01	3,14E-01	-1,27E-01	7,47E-01	-9,48E-02	8,04E-01	1,07E-10	1,17E-14	1,65E-06	5,49E-05	3,62E-03	5,92E-05
296,15	10390	0,004	-1,41E+01	8,59E-15	-1,03E+01	4,50E-11	-6,36E+00	4,33E-07	1,53E-01	-1,34E-01	7,35E-01	-5,05E-01	3,13E-01	-1,27E-01	7,47E-01	-9,49E-02	8,04E-01	1,07E-10	1,17E-14	1,81E-06	6,02E-05	3,61E-03	5,38E-05
296,15	10170	0,004	-1,41E+01	8,59E-15	-1,03E+01	4,50E-11	-6,36E+00	4,33E-07	1,50E-01	-1,33E-01	7,36E-01	-5,02E-01	3,15E-01	-1,26E-01	7,48E-01	-9,45E-02	8,04E-01	1,07E-10	1,17E-14	1,98E-06	6,54E-05	3,60E-03	4,90E-05
Média																							
294,15	10350	0,002	-1,41E+01	7,35E-15	-1,04E+01	4,31E-11	-6,38E+00	4,21E-07	1,53E-01	-1,34E-01	7,35E-01	-5,04E-01	3,13E-01	-1,27E-01	7,47E-01	-9,49E-02	8,04E-01	1,03E-10	1,00E-14	1,29E-06	2,41E-05	1,82E-03	3,35E-05
294,15	10290	0,002	-1,41E+01	7,35E-15	-1,04E+01	4,31E-11	-6,38E+00	4,21E-07	1,52E-01	-1,33E-01	7,35E-01	-5,04E-01	3,14E-01	-1,26E-01	7,47E-01	-9,47E-02	8,04E-01	1,03E-10	9,99E-15	1,38E-06	2,57E-05	1,82E-03	3,12E-05
294,15	10160	0,004	-1,41E+01	7,35E-15	-1,04E+01	4,31E-11	-6,38E+00	4,21E-07	1,50E-01	-1,33E-01	7,36E-01	-5,02E-01	3,15E-01	-1,26E-01	7,48E-01	-9,45E-02	8,05E-01	1,02E-10	9,98E-15	1,38E-06	5,13E-05	3,63E-03	6,24E-05
Média																							
Média																							

Quadro VII.7 - Resultados obtidos da ARIEXP pré-tratada por precipitação química básica a pH 10 após 11 dias de carbonatação.

Parâmetros		Ensaíos		
		G1º	G2º	G3º
Azoto amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ . L ⁻¹)	Replicados	556,1	588,8	588,8
	Média dos replicados	556,1	588,8	588,8
	Média dos ensaios	577,9		
pH	Replicados	8,11	8,14	8,14
	Média dos replicados	8,11	8,14	8,14
	Média dos ensaios	8,13		
Potencial Redox (mV)	Replicados	118,7	119,1	117,6
	Média dos replicados	118,7	119,1	117,6
	Média dos ensaios	118,5		
Condutividade Eléctrica (mS . cm ⁻¹)	Replicados	10,35	10,29	10,16
	Média dos replicados	10,35	10,29	10,16
	Média dos ensaios	10,27		
Dureza Cálcica (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	4108,7	4068,1	4027,4
	Média dos replicados	4108,7	4068,1	4027,4
	Média dos ensaios	4068,1		
Cálcio (mg . L ⁻¹)	Replicados	1643,5	1627,2	1611,0
	Média dos replicados	1643,5	1627,2	1611,0
	Média dos ensaios	1627,2		
Dureza Total (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	4230,8	4190,1	4230,8
	Média dos replicados	4230,8	4190,1	4230,8
	Média dos ensaios	4217,2		
Dureza Magnésiana (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	122,0	122,0	203,4
	Média dos replicados	122,0	122,0	203,4
	Média dos ensaios	149,2		
Parâmetros		Ensaíos		
		G1º	G2º	G3º
Magnésio (mg . L ⁻¹)	Replicados	29,7	29,7	49,4
	Média dos replicados	29,7	29,7	49,4
	Média dos ensaios	36,2		
Alcalinidade à Fenolftaleína (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	47	47	93
	Média dos replicados	47	47	93
	Média dos ensaios	62		
Alcalinidade Total (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	93	93	187
	Média dos replicados	93	93	187
	Média dos ensaios	125		
Temperatura (°C)	Replicados	21	21	21
	Média dos replicados	21	21	21
	Média dos ensaios	21		
Bicarbonato (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	92,3	92,3	184,6
	Média dos replicados	92,3	92,3	184,6
	Média dos ensaios	123,0		
Carbonato (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	1,0	1,1	2,2
	Média dos replicados	1,0	1,1	2,2
	Média dos ensaios	1,4		
Hidróxido (mg . L ⁻¹ CaCO ₃)	Replicados	4,7E-02	5,1E-02	5,1E-02
	Média dos replicados	4,7E-02	5,1E-02	5,1E-02
	Média dos ensaios	4,96E-02		
índice de Langelier	Replicados	-0,06	0,00	0,01
	Média dos replicados	-0,06	0,00	0,01
	Média dos ensaios	-0,02		

Quadro VII.8 - Tendência de algumas substâncias de precipitar tendo em conta os valores teóricos do produto de solubilidade, ao longo do tempo de carbonatação.

Composto	tempo (dias)	K_s	$\log(K_s)$	Observação
CaCO₃	0	nd	nd	nd
	1	6,80E-04	-3,17	solução supersaturada
	2	4,01E-04	-3,40	solução supersaturada
	3	2,72E-04	-3,57	solução supersaturada
	4	1,15E-04	-3,94	solução supersaturada
	5	5,24E-05	-4,28	solução supersaturada
	7	1,21E-05	-4,92	solução supersaturada
	8	6,53E-06	-5,19	solução supersaturada
	9	2,77E-06	-5,56	solução supersaturada
	10	1,02E-06	-5,99	solução supersaturada
	11	5,84E-07	-6,23	solução supersaturada
	Mg(OH)₂	0	nd	nd
1		1,89E-11	-10,72	solução supersaturada
2		5,16E-12	-11,29	solução insaturada
3		1,58E-12	-11,80	solução insaturada
4		1,05E-12	-11,98	solução insaturada
5		1,13E-12	-11,95	solução insaturada
7		1,62E-13	-12,79	solução insaturada
8		2,88E-14	-13,54	solução insaturada
9		1,22E-14	-13,91	solução insaturada
10		2,90E-15	-14,54	solução insaturada
11		1,47E-15	-14,83	solução insaturada
Mg(CO₃)		0	nd	nd
	1	3,85E-05	-4,41	solução supersaturada
	2	1,55E-05	-4,81	solução supersaturada
	3	6,62E-06	-5,18	solução insaturada
	4	4,62E-06	-5,34	solução insaturada
	5	3,65E-06	-5,44	solução insaturada
	7	9,33E-07	-6,03	solução insaturada
	8	2,77E-07	-6,56	solução insaturada
	9	1,14E-07	-6,94	solução insaturada
	10	4,19E-08	-7,38	solução insaturada
	11	2,15E-08	-7,67	solução insaturada
	Ca(OH)₂	0	nd	nd
1		3,34E-10	-9,48	solução insaturada
2		1,34E-10	-9,87	solução insaturada
3		6,49E-11	-10,19	solução insaturada
4		2,62E-11	-10,58	solução insaturada
5		1,63E-11	-10,79	solução insaturada
7		2,09E-12	-11,68	solução insaturada
8		6,78E-13	-12,17	solução insaturada
9		2,96E-13	-12,53	solução insaturada
10		7,04E-14	-13,15	solução insaturada
11		4,00E-14	-13,40	solução insaturada

**Anexo VIII – Resultados obtidos experimentalmente no processo de
afinação do efluente em ZHA**

Quadro VIII.1 - Resultados obtidos do efluente à entrada do leito.

Ensaio	Nº de tratamento	Nº de dias de carbonatação natural	Temperatura do ar (°C)	pH	Condutividade e Eléctrica (mS cm ⁻¹)	Potencial Redox (mV)	Oxigénio dissolvido (mg L ⁻¹)	Condições de entrada										Condições do leito			
								Conc. de Azoto amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ L ⁻¹)	Conc. de nitratos (mg N-NO ₃ ⁻ L ⁻¹)	Conc. de nitritos (mg N-NO ₂ ⁻ L ⁻¹)	CQO (mg O ₂ L ⁻¹)	C _m de oxigénio dissolvido (g O ₂ m ⁻² dia ⁻¹)	C _m de azoto amoniacal (g N-NH ₄ ⁺ m ⁻² dia ⁻¹)	C _m de nitratos (g N-NO ₃ ⁻ m ⁻² dia ⁻¹)	C _m de nitritos (g N-NO ₂ ⁻ m ⁻² dia ⁻¹)	C _m de CQO (g O ₂ m ⁻² dia ⁻¹)	C/N	C _h (L m ⁻² d ⁻¹)	TRH (horas)	TI (%)	
I	1	3	28	8,96	1,260	54,0	6,41	70,0	48,8	0,546	87	0,99	10,79	7,52	0,084	13,35	0,66	154,1	ND	0	
	2	4	18	8,90	1,168	33,8	3,49	67,2	70,2	0,570	57	0,41	7,96	8,32	0,068	6,72	0,30	118,5	ND		
	3	5	22	8,74	1,277	73,1	6,41	61,6	76,3	0,546	62	0,72	6,94	8,59	0,061	6,94	0,30	112,6	ND		
	4	7	21	8,58	0,985	69,1	6,17	47,6	103,0	0,639	ND	0,69	5,36	11,59	0,072	ND	ND	112,6	ND		
II	5	10	28	8,24	1,220	88,2	6,50	42,0	108,0	0,580	ND	0,31	1,99	5,12	0,027	ND	ND	47,4	ND	0	
	6	11	34	8,25	1,298	164,5	5,03	47,6	106,3	0,608	ND	0,27	2,54	5,67	0,032	ND	ND	53,3	ND		
	7	12	25	8,03	1,271	104,9	4,95	44,8	101,8	0,611	ND	0,26	2,39	5,43	0,033	ND	ND	53,3	ND		
	8	13	21	7,91	1,272	99,0	6,01	33,6	68,4	0,583	ND	0,32	1,79	3,65	0,031	ND	ND	53,3	ND		
	9	14	21	7,83	0,890	89,2	6,25	42,0	116,1	0,766	ND	0,33	2,24	6,19	0,041	ND	ND	53,3	ND		
	10	15	26	7,62	1,582	99,5	7,41	23,9	99,3	0,741	ND	0,44	1,42	5,89	0,044	ND	ND	59,3	ND		
III	11	17	22	7,78	1,543	108,4	7,15	18,4	125,9	0,769	ND	0,32	0,82	5,59	0,034	ND	ND	44,4	ND	0	
	12	19	33	7,92	1,522	121,7	7,15	23,0	127,0	0,763	ND	0,59	1,91	10,53	0,063	ND	ND	83,0	ND		
IV	13	21	33	7,92	1,463	108,2	7,83	10,1	145,0	0,852	ND	0,5	0,66	9,45	0,056	ND	ND	65,2	ND	25	
	14	25	19	7,74	1,441	95,7	7,25	3,2	150,4	0,831	170	0,64	0,29	13,37	0,074	15,11	0,42	88,9	18		
	15	26	20	7,85	1,481	120,9	6,18	6,4	148,7	0,859	265	0,49	0,52	11,90	0,069	21,20	0,67	80,0	19		
V	16	27	19	7,83	1,456	109,9	7,25	4,6	139,1	0,902	570	0,58	0,37	11,13	0,072	45,60	1,53	80,0	19	25	
	17	28	21	7,85	1,497	72,3	7,92	5,5	150,9	0,927	582	0,92	0,64	17,44	0,107	67,21	1,44	115,6	16		
	18	29	30	8,02	1,510	102,8	10,24	3,7	140,4	0,840	498	1,06	0,38	14,56	0,087	51,68	1,33	103,7	17		
	19	31	23	7,93	1,535	102,6	6,09	3,7	144,6	0,868	490	0,36	0,22	8,57	0,051	29,04	1,27	59,3	21		
	20	32	28	7,76	1,559	79,8	5,70	5,5	146,7	0,955	497	0,39	0,38	10,00	0,065	33,85	1,27	68,1	20		
VI	21	33	27	7,94	1,584	117,1	6,09	4,6	137,4	1,054	397	0,52	0,40	11,80	0,091	34,08	1,08	85,9	18	25	
	22	34	23	7,96	1,565	179,7	5,89	3,7	141,1	0,961	833	0,47	0,29	11,29	0,077	66,67	2,21	80,0	19		
	23	35	20	8,10	1,580	205,6	5,22	4,6	160,0	0,961	920	0,40	0,35	12,33	0,074	70,87	2,15	77,0	19		
VII	24	36	20	8,08	1,558	185,0	7,73	3,7	140,8	1,091	965	0,64	0,31	11,68	0,091	80,06	2,56	83,0	19	25	
	25	2	19	8,26	1,048	186,1	5,60	30,4	61,8	0,347	487	0,37	1,98	4,03	0,023	31,72	2,94	65,2	20		
	26	4	23	8,21	1,043	193,6	4,93	32,2	56,3	0,465	578	0,38	2,48	4,34	0,036	44,55	3,84	77,0	19		
	27	5	22	8,31	1,053	220,3	6,48	28,5	59,3	0,515	683	0,46	2,03	4,22	0,037	48,59	4,31	71,1	20		
	28	6	21	8,31	1,033	217,7	6,67	32,2	59,1	0,620	555	0,43	2,10	3,85	0,040	36,18	3,51	65,2	20		
	29	7	25	8,19	1,231	245,5	8,69	32,2	68,0	0,471	530	0,80	2,96	6,25	0,043	48,68	2,91	91,9	18		
	30	9	23	8,26	1,239	154,5	7,05	31,3	62,0	0,552	490	0,61	2,69	5,33	0,047	42,10	2,96	85,9	18		

Nota: ND – não determinado.

Quadro VIII.2 - Resultados obtidos do efluente à saída do leito.

Ensaio	Nº de tratamento	Nº de dias de carbonatação natural	Temperatura do ar (°C)	pH	Condições de saída													Condições do leito			
					Condutividade e Eléctrica (mS cm ⁻¹)	Potencial Redox (mV)	Oxigénio dissolvido (mg L ⁻¹)	Conc. de Azoto amoniacal (mg N-NH ₄ ⁺ L ⁻¹)	Conc. de nitratos (mg N-NO ₃ ⁻ L ⁻¹)	Conc. de nitritos (mg N-NO ₂ ⁻ L ⁻¹)	CQO (mg O ₂ L ⁻¹)	C _m de oxigénio dissolvido (g O ₂ m ⁻² dia ⁻¹)	C _m de azoto amoniacal (g N-NH ₄ ⁺ m ⁻² dia ⁻¹)	C _m de nitratos (g N-NO ₃ ⁻ m ⁻² dia ⁻¹)	C _m de nitritos (g N-NO ₂ ⁻ m ⁻² dia ⁻¹)	C _m de CQO (g O ₂ m ⁻² dia ⁻¹)	C/N	C _h (L m ⁻² d ⁻¹)	TRH (horas)	TI (%)	
I	1	3	28	6,60	1,841	43,9	4,0	64,4	103,626	0,812	56,7	0,47	7,63	12,28	0,096	6,72	0,20	154,1	ND	0	
	2	4	18	6,55	1,592	79,6	1,5	58,8	92,244	1,014	61,7	0,17	6,62	10,39	0,114	6,94	0,25	118,5	ND		
	3	5	22	4,96	1,808	147,8	4,1	61,6	135,273	0,102	61,7	0,43	6,57	14,43	0,011	6,58	0,17	112,6	ND		
	4	7	21	4,38	1,265	198,6	4,7	42,0	144,156	0,096	ND	0,47	4,23	14,52	0,010	ND	ND	112,6	ND		
II	5	10	28	4,06	1,585	221,7	4,2	39,2	115,601	0,032	ND	0,18	1,63	4,80	0,001	ND	ND	47,4	ND	0	
	6	11	34	4,15	1,794	212,2	4,1	42,0	148,301	0,022	ND	0,14	1,49	5,27	0,001	ND	ND	53,3	ND		
	7	12	25	4,01	1,752	208,5	4,1	39,2	144,550	0,013	ND	0,17	1,63	6,00	0,001	ND	ND	53,3	ND		
	8	13	21	3,97	1,713	201,5	4,1	33,6	120,338	0,034	ND	0,16	1,29	4,64	0,001	ND	ND	53,3	ND		
	9	14	21	4,36	1,446	145,6	5,3	30,8	131,391	0,016	ND	0,20	1,19	5,06	0,001	ND	ND	53,3	ND		
	10	15	26	4,42	1,616	201,9	7,1	23,9	99,481	0,024	ND	0,27	0,92	3,83	0,001	ND	ND	59,3	ND		
III	12	19	33	7,35	1,702	138,3	7,5	23,0	172,513	0,426	ND	0,58	1,77	13,29	0,033	ND	ND	83,0	ND	0	
	13	21	33	7,36	1,513	115,5	5,8	5,5	171,197	3,038	ND	0,3	0,31	9,64	0,171	ND	ND	65,2	ND		
IV	14	25	19	7,10	1,443	110,1	6,6	1,8	132,247	3,999	70,0	0,51	0,14	10,19	0,308	5,39	0,20	88,9	18	25	
	15	26	20	7,53	1,512	124,5	7,3	3,7	137,774	2,356	36,7	0,54	0,27	10,21	0,174	2,72	0,10	80,0	19		
V	16	27	19	7,28	1,430	113,2	7,0	0,9	131,984	3,472	63,3	0,43	0,06	8,21	0,216	3,94	0,18	80,0	19	25	
	17	28	21	7,40	1,494	67,3	6,8	2,8	141,063	7,005	48,3	0,44	0,18	9,20	0,457	3,15	0,13	115,6	16		
	18	29	30	7,70	1,500	104,3	12,1	0,9	123,825	12,522	31,7	0,97	0,07	9,91	1,002	2,53	0,10	103,7	17		
	19	31	23	7,86	1,515	100,9	7,0	1,8	130,799	6,540	65,0	0,21	0,05	3,88	0,194	1,93	0,19	59,3	21		
	20	32	28	7,66	1,574	79,1	7,3	1,8	125,536	7,129	31,7	0,39	0,10	6,70	0,380	1,69	0,09	68,1	20		
VI	21	33	27	7,90	1,578	100,3	6,6	1,8	117,377	11,779	31,7	0,37	0,10	6,61	0,663	1,78	0,10	85,9	18	25	
	22	34	23	7,88	1,532	176,3	15,2	3,7	119,088	15,064	58,3	1,03	0,25	8,12	1,027	3,98	0,18	80,0	19		
	23	35	20	7,85	1,530	190,9	12,2	1,8	117,114	15,684	55,0	0,76	0,11	7,29	0,976	3,42	0,18	77,0	19		
VII	24	36	20	7,93	1,530	201,0	31,4	1,8	95,533	26,781	61,7	2,42	0,14	7,36	2,063	4,75	0,24	83,0	19	25	
	25	2	19	7,96	1,141	197,0	6,4	10,1	64,347	11,717	66,7	0,36	0,57	3,62	0,660	3,75	0,39	65,2	20		
	26	4	23	7,93	1,117	206,2	5,9	11,0	61,847	9,423	56,7	0,33	0,62	3,48	0,530	3,19	0,34	77,0	19		
	27	5	22	8,08	1,068	207,8	5,8	8,3	54,741	12,027	30,0	0,39	0,56	3,73	0,820	2,04	0,20	71,1	20		
	28	6	21	7,89	0,974	222,3	6,3	13,8	45,003	10,415	58,3	0,39	0,86	2,80	0,648	3,63	0,48	65,2	20		
	29	7	25	8,07	1,052	246,8	8,4	11,0	50,267	7,563	55,0	0,70	0,92	4,17	0,627	4,56	0,41	91,9	18		
	30	9	23	8,22	1,094	150,5	6,8	11,0	48,951	12,522	51,7	0,52	0,85	3,77	0,965	3,98	0,39	85,9	18		

Nota: ND – não determinado.

Quadro VIII.3 - Resultados obtidos da remoção das espécies químicas presentes no efluente após a saída do leito.

Ensaio	Nº de tratamento	Nº de dias de carbonatação natural	Resultados de remoção/produção de compostos de azoto e de matéria orgânica								Condições do leito		
			C _m de azoto amoniacal removida (g N-NH ₄ ⁺ m ⁻² dia ⁻¹)	C _m de nitratos removida / produzida (g N-NO ₃ ⁻ m ⁻² dia ⁻¹)	C _m de nitritos removida/ produzida (g N-NO ₂ ⁻ m ⁻² dia ⁻¹)	C _m de CQO removida (g O ₂ m ⁻² dia ⁻¹)	C/C ₀ de NH ₄ ⁺	C/C ₀ de NO ₃ ⁻	C/C ₀ de NO ₂ ⁻	C/C ₀ de CQO	C _h (L m ⁻² d ⁻¹)	TRH (horas)	TI (%)
I	1	3	3,15	4,76	0,01	6,64	0,71	1,63	1,15	0,50	154,1	ND	0
	2	4	1,34	2,07	0,05	0,23	0,83	1,25	1,69	1,03	118,5	ND	
	3	5	0,37	5,84	0,05	0,37	0,95	1,68	0,18	0,95	112,6	ND	
	4	7	1,13	2,93	0,06	ND	0,79	1,25	0,13	ND	112,6	ND	
II	5	10	0,37	0,33	0,03	ND	0,82	0,94	0,05	ND	47,4	ND	0
	6	11	1,05	0,40	0,03	ND	0,59	0,93	0,02	ND	53,3	ND	
	7	12	0,76	0,56	0,03	ND	0,68	1,10	0,02	ND	53,3	ND	
	8	13	0,50	0,99	0,03	ND	0,72	1,27	0,04	ND	53,3	ND	
	9	14	1,05	1,13	0,04	ND	0,53	0,82	0,01	ND	53,3	ND	
	10	15	0,50	2,06	0,04	ND	0,65	0,65	0,02	ND	59,3	ND	
III	11	17	0,25	0,08	0,03	ND	0,70	0,99	0,03	ND	44,4	ND	0
	12	19	0,14	2,75	0,03	ND	0,93	1,26	0,52	ND	83,0	ND	
IV	13	21	0,35	0,19	0,12	ND	0,47	1,02	3,08	ND	65,2	ND	25
	14	25	0,14	3,18	0,23	9,72	0,50	0,76	4,17	0,36	88,9	18	
V	15	26	0,24	1,69	0,11	18,48	0,53	0,86	2,54	0,13	80,0	19	25
	16	27	0,31	2,91	0,14	41,66	0,16	0,74	2,99	0,09	80,0	19	
	17	28	0,46	8,25	0,35	64,06	0,28	0,53	4,26	0,05	115,6	16	
	18	29	0,31	4,65	0,91	49,15	0,19	0,68	11,50	0,05	103,7	17	
	19	31	0,16	4,69	0,14	27,11	0,25	0,45	3,77	0,07	59,3	21	
VI	20	32	0,28	3,30	0,32	32,16	0,26	0,67	5,84	0,05	68,1	20	25
	21	33	0,29	5,20	0,57	32,30	0,26	0,56	7,32	0,05	85,9	18	
	22	34	0,04	3,17	0,95	62,69	0,85	0,72	13,35	0,06	80,0	19	
VII	23	35	0,24	5,04	0,90	67,45	0,32	0,59	13,18	0,05	77,0	19	25
	24	36	0,16	4,32	1,97	75,31	0,46	0,63	22,79	0,06	83,0	19	
VIII	25	2	1,41	0,41	0,64	27,97	0,29	0,90	29,15	0,12	65,2	20	25
	26	4	1,86	0,86	0,49	41,36	0,25	0,80	14,81	0,07	77,0	19	
	27	5	1,46	0,49	0,78	46,55	0,28	0,88	22,40	0,04	71,1	20	
	28	6	1,24	1,05	0,61	32,55	0,41	0,73	16,04	0,10	65,2	20	
	29	7	2,04	2,08	0,58	44,12	0,31	0,67	14,50	0,09	91,9	18	
	30	9	1,84	1,55	0,92	38,12	0,32	0,71	20,35	0,09	85,9	18	



Produção
Remoção

Anexo IX – Publicações

IX.1 Comunicação em poster



XII ENCONTRO NACIONAL
DE QUÍMICA-FÍSICA
I SIMPÓSIO DE QUÍMICA COMPUTACIONAL



Tratamento de efluentes da indústria de explosivos: modelos de avaliação dos iões intervenientes nas reações de carbonatação

Madeira, L.^a, Almeida, A.^b, Ribau, M.^a, Prazeres, A.^c, Carvalho, F.^b

^a Universidade do Algarve, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Edifício 7, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal;
^b Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, IPBeja, Ap 158, 7801-902 Beja, Portugal; <rmfcarvalho@ipbeja.pt>
^c Centro de Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Alentejo (CEBAL)/Instituto Politécnico de Beja (IPBeja), Rua Pedro Soares S/N—Campus IPBeja/ESAB, Apartado 6158, 7801-908 Beja, Portugal

INTRODUÇÃO

Na fabricação de explosivos de ANFO e de emulsão são utilizadas matérias-primas como nitratos, emulsionantes, substâncias explosivas, elevadas concentrações de amónia e de combustível [1, 2, 3, 4]. Para além destes produtos é ainda utilizada água na incorporação do produto, na diluição de produtos químicos, nos laboratórios e oficinas, nos sistemas de refrigeração, na alimentação das redes de incêndio e, na lavagem do chão, equipamentos, pavimentos, camiões de transporte dos explosivos, entre outros [1, 3, 4, 5, 6] que juntamente com os resíduos das matérias-primas constituirão os efluentes líquidos resultantes da fabricação de ANFO e de emulsão.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar cinco modelos de cálculo de alcalinidade (OH⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻), a fim de obter o melhor modelo que represente os valores das diferentes alcalinidades para uma Água Residual da Indústria de Explosivos (ARIEXP) de ANFO e emulsão, tratada por precipitação química básica e sujeita a um período de 11 dias de reações de carbonatação com o CO₂ atmosférico.

MATERIAIS & MÉTODOS

A ARIEXP foi recolhida, transportada (com recurso a depósitos de PVC de 1000 L de capacidade) e entregue por um operador da empresa de explosivos ao Laboratório de Controlo de Qualidade de Águas e Águas Residuais da ESAB-IPBeja.

O ensaio de carbonatação com o CO₂ atmosférico consistiu em manter a ARIEXP tratada por precipitação química básica, em repouso ao longo do tempo, à temperatura ambiente e em contacto com o ar atmosférico, em recipientes de 5 L com uma área superficial de 189 cm². Diariamente, foram determinados, em triplicado, vários parâmetros físico-químicos, tais como: o pH, a condutividade elétrica, a temperatura, a alcalinidade total e a alcalinidade à fenolftaleína, segundo os procedimentos analíticos indicados por [8]. A determinação destes parâmetros físico-químicos serviram de base para o cálculo das alcalinidades devidas a carbonato, bicarbonato e hidróxido, para os diferentes modelos utilizados (M1, M2, M3, M4 e M5) (Quadro 1).

Quadro 1 – Modelos utilizados para o cálculo das diferentes alcalinidades.

Modelos	Princípio do modelo	Designação do modelo	Fonte
M1	Estequiometria das reações de neutralização entre os iões responsáveis pela alcalinidade e o ácido titulante	"Calculation from alkalinity measurements alone"	[7]
M2	Estequiometria das reações de neutralização entre os iões responsáveis pela alcalinidade e o ácido titulante	"Calculation of alkalinity relationships"	[8]
M3	Estequiometria das reações de neutralização entre os iões responsáveis pela alcalinidade e o ácido titulante	"Calculation from alkalinity plus pH measurements"	[7]
M4	Balanço iónico para o equacionamento da alcalinidade	"The Advanced Speciation Method"	[9]
M5	Balanço iónico para o equacionamento da alcalinidade	"Calculation from equilibrium equations"	[7]

RESULTADOS & DISCUSSÃO

Os cinco modelos avaliados apresentaram diferenças significativas entre si nos valores das alcalinidades de carbonato (A CO₃²⁻), bicarbonato (A HCO₃⁻) e de hidróxido (A OH⁻) (Quadro 2).

Não se consideram aceitáveis os modelos M1, M2 e M3, pois foram obtidas concentrações negativas ou nulas para os iões bicarbonato o que faz superestimar as concentrações de outros iões, e como tal, não fica coerente com o sistema de equilíbrio carbonato/bicarbonato/dióxido de carbono.

Quadro 2 – Valores das alcalinidades obtidas a partir dos diferentes modelos (M1, M2, M3, M4 e M5) no ensaio de carbonatação com o CO₂ atmosférico (N=3).

Tempo (dias)	pH	A CO ₃ ²⁻ (mg/L CaCO ₃)					A HCO ₃ ⁻ (mg/L CaCO ₃)					A OH ⁻ (mg/L CaCO ₃)				
		M1	M2	M3	M4	M5	M1	M2	M3	M4	M5	M1	M2	M3	M4	M5
1	9,94	7347	498	7338	2569	1775	-3425	0	-3420	1348	2144	0	3425	4,7	6,3	4,7
2	9,70	9178	311	5972	1666	1037	-2833	0	-2830	1474	2105	0	2833	2,9	3,9	2,9
3	9,71	4296	187	4292	1142	697	-2055	0	-2053	1096	1542	0	2055	2,0	2,7	2,0
4	9,42	2802	311	2799	568	310	-1245	0	-1244	987	1246	0	1245	1,3	1,8	1,3
5	9,30	1557	311	1555	286	149	-623	0	-622	647	784	0	623	1,1	1,4	1,1
7	8,88	809	187	809	71	33	-311	0	-311	427	465	0	311	0,4	0,5	0,4
8	8,69	560	249	560	38	17	-156	0	-155	366	387	0	156	0,2	0,3	0,2
9	8,44	374	187	373	16	7	-93	0	-93	264	273	0	93	0,1	0,2	0,1
10	8,19	187	187	187	6	3	0	0	0	181	184	0	0	0,1	0,1	0,1
11	8,13	125	125	124	3	1	0	0	4,96E-02	121	123	0	0	4,96E-02	0,1	4,96E-02

O modelo M5, ao contrário do modelo M4, apresentou de acordo com Quadro 3, valores de frações molares de bicarbonato, carbonato e de dióxido de carbono exactamente iguais aos valores das frações molares do sistema carbonato/bicarbonato/dióxido de carbono, para as diferentes amostras.

Quadro 3 - Comparação entre as frações molares de carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono (= ácido carbónico) obtidas do sistema CO₃²⁻/HCO₃⁻/CO₂ e aquelas determinadas a partir dos resultados do modelo M4 e modelo M5, para as amostras do ensaio de carbonatação natural (N=3).

Tempo (dias)	pH	Frações molares do sistema CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻ /CO ₂						M4			M5		
		α CO ₃ ²⁻	α HCO ₃ ⁻	α H ₂ CO ₃ *	α CO ₃ ²⁻	α HCO ₃ ⁻	α H ₂ CO ₃ *	α CO ₃ ²⁻	α HCO ₃ ⁻	α H ₂ CO ₃ *	α CO ₃ ²⁻	α HCO ₃ ⁻	α H ₂ CO ₃ *
1	9,94	0,29	0,71	1,82E-04	0,49	0,51	1,32E-04	0,29	0,71	1,82E-04	0,29	0,71	1,82E-04
2	9,70	0,20	0,80	3,50E-04	0,36	0,64	2,78E-04	0,20	0,80	3,50E-04	0,20	0,80	3,50E-04
3	9,71	0,18	0,82	3,72E-04	0,34	0,66	3,00E-04	0,18	0,82	3,72E-04	0,18	0,82	3,72E-04
4	9,42	0,11	0,89	7,54E-04	0,22	0,78	6,58E-04	0,11	0,89	7,54E-04	0,11	0,89	7,54E-04
5	9,30	0,09	0,91	1,02E-03	0,18	0,82	9,12E-04	0,09	0,91	1,02E-03	0,09	0,91	1,02E-03
7	8,88	0,03	0,96	2,88E-03	0,08	0,92	2,75E-03	0,03	0,96	2,88E-03	0,03	0,96	2,88E-03
8	8,69	0,02	0,97	4,59E-03	0,05	0,95	4,46E-03	0,02	0,97	4,59E-03	0,02	0,97	4,59E-03
9	8,44	0,01	0,98	8,06E-03	0,03	0,96	7,93E-03	0,01	0,98	8,06E-03	0,01	0,98	8,06E-03
10	8,19	0,01	0,98	1,46E-02	0,02	0,97	1,45E-02	0,01	0,98	1,46E-02	0,01	0,98	1,46E-02
11	8,13	0,01	0,98	1,72E-02	0,01	0,97	1,71E-02	0,01	0,98	1,72E-02	0,01	0,98	1,72E-02

CONCLUSÕES

A comparação entre os cinco modelos permitiu verificar que o modelo M5 era o que melhor apresentava resultados compatíveis com o sistema CO₃²⁻/HCO₃⁻/CO₂, para todas as amostras do ensaio de carbonatação com o CO₂ atmosférico.

Assim, recomenda-se o modelo M5 para a determinação das diferentes alcalinidades presentes em uma ARIEXP de ANFO e emulsão tratada por precipitação química básica e por carbonatação com o CO₂ atmosférico.

[1] AMEC EARTH & ENVIRONMENTAL (2004). Ammonium Nitrate and Explosives Management Plan Jericho Diamond Mine Nunavut. Submitted to: Tahera Diamond Corporation Toronto, Ontario.
 [2] IGAOT (2006). Sector dos Explosivos em Portugal. Trabalho temático – 2006. Relatório síntese. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
 [3] IGAOT (2007). Desempenho Ambiental e Conformidade Legal de Estabelecimentos de Fabrico e Armazenagem de Produtos Explosivos Campanha Temática 2006. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.
 [4] AREVA (2011). Kiggavik Project Environmental Impact Statement. Tier 3 Technical Appendix 2C: Explosives Management Plan.
 [5] EGYPTIAN ENVIRONMENTAL AFFAIRS AGENCY (EEAA). (2002) - "Inspection Manual: Fertilizer Industry". Egyptian Pollution Abatement Project (EPAP).
 [6] UNWELT (Australia) PTY LIMITED (2009). Environmental Assessment – Proposed Ammonium Nitrate Emulsion Production Facility and Continued Operation of Orica Mining Services Technology Centre, Richmond Vale, NSW.
 [7] SAWYER C.N.; MCCARTHY P.L. Chemistry for Environmental Engineering, 3. Ed. McGraw – Hill Book Company 1978.
 [8] APHA, AWWA, WEF (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington DC, USA.
 [9] ROUNDS, S. Alkalinity Calculation Methods, 2013. Acesso em: 27 março 2016. Disponível em: <http://or.water.usgs.gov/alk/methods.html#speciation>

IX. 2 Livro de Resumos

XII ENCONTRO NACIONAL
DE QUÍMICA-FÍSICA
I SIMPÓSIO DE QUÍMICA COMPUTACIONAL

BOOK OF ABSTRACTS

JUNHO 2016
UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ISBN: 978-989-8550-32-3

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE EXPLOSIVOS: MODELOS DE AVALIAÇÃO DOS IÕES INTERVENIENTES NAS REAÇÕES DE CARBONATAÇÃO ^{EP31}

^aL. M. Madeira, ^bM. A. Almeida, ^aM. R. Teixeira, ^cA. R. Prazeres, ^bM. F. Carvalho

^aUniversidade do Algarve, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Edifício 7, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal

^bInstituto Politécnico de Beja, Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, 7800-295 Beja, mfcarvalho@ipbeja.pt

^cCentro de Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Alentejo, 7801-908 Beja

Neste trabalho foram avaliados cinco modelos M1, M2, M3 (por estequiometria das reacções de neutralização), M4 e M5 (por balanço iónico das equações da alcalinidade) [1, 2], de cálculo de alcalinidade (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-) em reacções de carbonatação com o CO_2 atmosférico para efluentes da indústria de explosivos (ANFO e emulsão) com o objectivo de estabelecer o mecanismo da reacção e avaliar a quantidade de CO_2 atmosférico sequestrado. Para aplicação dos referidos modelos foram avaliados, ao longo do tempo, os seguintes parâmetros: pH, condutividade eléctrica, temperatura, alcalinidade total e alcalinidade à fenolftaleína. Para cada modelo foram calculadas as concentrações de iões OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- . Através dos resultados obtidos podemos observar que para os modelos baseados no equilíbrio dos iões (M4 e M5), a alcalinidade é devida maioritariamente aos iões carbonato e bicarbonato, uma vez que a concentração de hidróxido é muito menor. Já modelo M1 atribui a alcalinidade exclusivamente aos carbonatos. Os modelos M2 e M3 atribuem a alcalinidade aos iões carbonato e hidróxido. Não se consideram aceitáveis os modelos M1 e M2 e M3, pois foram obtidas concentrações negativas ou nulas para os iões bicarbonato o que faz superestimar as concentrações de outros iões. M5 mostrou maior coerência do que M4, por comparação com as fracções molares das espécies químicas $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, a diferentes pH, a partir das respectivas constantes de equilíbrio.

[1] Sawyer C.N.; McCarty, P.L. Chemistry for Environmental Engineering, 3. Ed. McGraw – Hill Book Company, 1978.

[2] Rounds, S. Alkalinity Calculation Methods, 2013. Acesso em 27 março 2016. Disponível em: <<http://or.water.usgs.gov/alk/methods.html#speciation>>

IX.3 Artigo em ata de congresso

Comunicação submetida ao 17.º ENASB, Guimarães, 14-16 setembro 2016
TEMA: ÁGUAS RESIDUAIS

1

TRATAMENTO DE EFLUENTES DE EXPLOSIVOS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA: ESTUDO DA ETAPA DE SEDIMENTAÇÃO

EXPLOSIVES WASTEWATER TREATMENT BY CHEMICAL PRECIPITATION: STUDY OF SEDIMENTATION STEP

Luís Madeira^a, Adelaide Almeida^b, Margarida Teixeira^a, Ana Prazeres^c, Fátima Carvalho^{b}*

^a Universidade do Algarve, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Edifício 7, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal;

^b Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, IPBeja, Ap 158, 7801-902 Beja, Portugal;

^c Centro de Biotecnologia Agrícola e Agro-Alimentar do Alentejo, Ap 6158, 7801-908 Beja, Portugal.

RESUMO

A água residual da indústria de explosivos (ARIEXP) apresentava um pH de 7,63, SST (126 mg L⁻¹), CQO de 5922 mg O₂ L⁻¹ e elevados teores de azoto (N-NH₄⁺ 1553 mg L⁻¹ NO₃⁻ 7233 mg L⁻¹). A aplicação de uma etapa de precipitação química básica com adição de Ca(OH)₂ na gama de 2,86 a 18,98 g L⁻¹ permitiu obter um precipitado abundante que sedimenta em manto para tempos de retenção hidráulicos de 46 minutos. Este trabalho tem por objectivo a obtenção dos parâmetros de dimensionamento da etapa de sedimentação e da quantidade de lamas obtida através de ensaios experimentais. Utilizando o método de Talmadge & Fitch para o estudo da velocidade de sedimentação do precipitado foi possível obter, para cada quantidade de Ca(OH)₂ aplicado, as velocidades de clarificação ($V_{clarif.}$), de espessamento ($V_{esp.}$) e no tempo crítico (V_c), bem como o tempo crítico (t_c) e a fração de lama produzida. Verificaram-se relações de linearidade entre estes parâmetros e a quantidade de Ca(OH)₂ aplicada. Para uma quantidade de precipitante de 7,76 g L⁻¹ obteve-se um sobrenadante mais límpido, a olho nu, em relação a outras quantidades de precipitante aplicada, ao fim de 46 minutos de sedimentação.

Palavras-chave – Água residual da indústria de explosivos; Precipitação química básica; Sedimentação; Lama; Método de Talmadge & Fitch.

ABSTRACT

The explosive wastewater had a pH of 7.63, SST (126 mg L⁻¹), COD 5922 mg O₂ L⁻¹ and high nitrogen content (N-NH₄⁺ 1553 mg L⁻¹ and NO₃⁻ 7233 mg L⁻¹). This work pretend to study the experimentally the design parameters and the amount of sludge resulted from the sedimentation step. The application of the basic chemical precipitation step with addition of Ca (OH)₂ in the range 2.86 to 18.98 g L⁻¹ yielded an abundant precipitate which settles by zone settling for hydraulic retention times of 46 minutes. Talmadge & Fitch method was used to study the precipitate sedimentation velocity and to obtain, the clarification rates ($V_{clarif.}$), the thickening rates ($V_{esp.}$) and at a critical time (V_c) and the critical time (t_c) and the fraction of sludge produced, for each amount of reagents applied. A linear relationship between these parameters and the amount of Ca(OH)₂ applied was obtained. For 7.76 g L⁻¹ of precipitant and after 46 minutes of sedimentation, a clear supernatant was observed in relation to other precipitant amounts applied.

Keywords – Explosive wastewater; Basic chemical precipitation; Sedimentation; Sludge; Talmadge & Fitch method.

* *Autor para correspondência. Corresponding author.*

E-mail: mfcarvalho@ipbeja.pt; (Doutora F. Carvalho)

1 INTRODUÇÃO

Os explosivos são formados por uma substância ou mistura de substâncias (um combustível e um oxidante), capazes de uma combustão auto-sustentada. Quando estão sob influência de um choque térmico ou mecânico (e.g. calor, atrito, impacto e entre outros) decompõem-se rápida e espontaneamente. Durante a sua decomposição desenvolvem uma grande quantidade de calor e de gases, exercendo uma grande pressão sobre os seus arredores (BAILEY & MURRAY, 1989; SPEIGHT, 2002; AGRAWAL & HODGSON, 2007). Os explosivos apresentam as mais diversas utilizações, nomeadamente (MARTINS, 1997; IGAOT, 2006; IGAOT, 2007): operações da construção civil e obras públicas; indústria extractiva; produção de fogo-de-artifício; guerras, actos de terrorismo, (BENSON *et al.*, 2009; KANEKAR *et al.*, 2009) e segurança e defesa. Hoje em dia existe no mercado uma variedade de explosivos, desde "Explosivos Primários" que incluem a azida de chumbo, *estifinato de chumbo*, fulminato de mercúrio, entre outros, e "Explosivos Secundários" que incluem os explosivos trinitrotolueno (TNT), ciclotrimetilenonitramina (RDX), ciclotetrametilenotetranitramina (HMX), tetril, ácido picrico, nitrocelulose, nitroglicerina, nitroguanidina, triaminonitrobenzeno (TATB), ANFO, emulsões explosivas, entre outros.

Na fabricação de explosivos de ANFO e de emulsão, alvo deste estudo, são utilizadas matérias-primas como nitratos, emulsionantes, substâncias explosivas, elevadas concentrações de amónia e de resíduos de petróleo (AMEC EARTH & ENVIRONMENTAL, 2004; IGAOT, 2006; IGAOT, 2007; AREVA, 2011). Para além destes produtos é ainda utilizada água na incorporação do produto, na diluição de produtos químicos, nos laboratórios e oficinas, nos sistemas de refrigeração, na alimentação das redes de incêndio e, na lavagem do chão, equipamentos, pavimentos, camiões de transporte dos explosivos, entre outros (EEAA, 2002; AMEC EARTH & ENVIRONMENTAL, 2004; IGAOT, 2007; UMWELT PTY LIMITED, 2009; AREVA, 2011) que juntamente com os resíduos das matérias-primas constituirão os efluentes líquidos resultantes da fabricação de ANFO e emulsão.

Existe uma escassa abordagem ao tratamento de efluentes provenientes da fabricação de explosivos ANFO e emulsão, contrariamente a outros tipos de explosivos. A maioria das indústrias de explosivos ANFO e de emulsão optam por implementar medidas de prevenção na produção de efluentes e por reutilizar o efluente dentro dos processos de fábrica. As vias de eliminação do efluente cingem-se ao encaminhamento para um operador licenciado ou pela deposição em lagoas de evaporação após separação de sólidos suspensos e óleos e gorduras (DNG, 2006; GHD, 2006); descarga para meio hídrico, respeitando determinados critérios de descarga (AECOM, 2009); e descarga no oceano (BURRUP NITRATES PTY LTD, 2010).

A precipitação química é uma tecnologia amplamente utilizada no tratamento de águas residuais, para a remoção de metais pesados, azoto amoniacal e outros materiais inorgânicos, sólidos em suspensão, óleos e gorduras, e algumas outras substâncias orgânicas (incluindo organofosfatos) (METCALF & EDDY, 1991; EPA, 2000). No processo de precipitação pode ocorrer o efeito de "varredura", que consiste numa captura/arrastamento de iões e de partículas da água residual durante a sua formação e sedimentação, originando um precipitado volumoso facilmente sedimentável (EPA, 2000). Os testes de sedimentação com recurso a colunas de sedimentação são geralmente necessários para avaliar as características de sedimentação (WANG *et al.*, 2005).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo analisar a precipitação química no tratamento de efluentes resultantes da fabricação de ANFO e de emulsão, designadamente estudar a influência da dose do precipitante Ca(OH)_2 no tipo e características de sedimentação e na quantidade das lamas obtidas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização físico-química da água residual da indústria de explosivos

A Água Residual da Indústria de Explosivos (ARIEXP) utilizada neste estudo, foi pré-trada, na própria indústria, para separação de óleos e gorduras. Esta água residual resulta das operações

de lavagem de equipamentos e de pavimentos, bem como da lavagem de autotanques que transportam os explosivos à base de emulsão. A Indústria localiza-se a sul de Portugal continental e produz diariamente um caudal de efluente de 400 L dia⁻¹. A ARIEXP foi recolhida, transportada (com recurso a depósitos de PVC de 1000 L de capacidade) e entregue por um operador da empresa de explosivos ao Laboratório de Controlo de Qualidade de Águas e Águas Residuais da ESAB-IPBeja.

No momento da receção, analisaram-se de imediato o seu pH, potencial redox, condutividade elétrica e oxigénio dissolvido. Os valores obtidos foram de 7,63; 114,7 mV; 12,21 mS cm⁻¹ e 6,505 mg O₂ L⁻¹, respetivamente. Posteriormente a ARIEXP foi caracterizada através dos seguintes parâmetros: carência química de oxigénio (5922 mg L⁻¹), carência bioquímica de oxigénio (50 mg L⁻¹), sólidos suspensos totais (126 mg L⁻¹), azoto amoniacal (1553,9 mg N-NH₄ L⁻¹), nitratos (7233 mg L⁻¹), nitritos (10,96 mg N L⁻¹), cloretos (290,0 mg L⁻¹), dureza cálcica (203,4 mg L⁻¹ CaCO₃), dureza total (406,8 mg L⁻¹ CaCO₃), alcalinidade à fenolftaleína (47 mg L⁻¹ CaCO₃), alcalinidade total (560 mg L⁻¹ CaCO₃), azoto Kjeldahl (1897,4 mg N-Kj. L⁻¹), óleos e gorduras (285,3 mg L⁻¹), hidrocarbonetos totais (46 mg L⁻¹), cádmio (<0,02 mg Cd L⁻¹) e manganês (0,504 mg Mn L⁻¹). Os procedimentos analíticos foram os referenciados por APHA (2005) à exceção dos nitratos que foram determinados pelo método salicilato de sódio, indicado por RODIER (1989).

2.2 Condições operatórias

Os ensaios de precipitação química básica realizaram-se em copos de 1000 mL colocados sobre uma placa agitadora magnética onde diferentes quantidades de precipitante (2,86; 5,75; 7,76; 9,26; 10,13; 10,51; 11,89 e 18,98 g L⁻¹ de Ca(OH)₂) foram adicionadas à água residual em agitação a uma velocidade de rotação de 3 *Stirrer* (entre uma escala de 1 a 10 *Stirrer*) durante cerca de 1 minuto. Após o período de agitação, o efluente tratado foi imediatamente transferido para provetas normalizadas de 1000 mL com 37 cm de altura. Durante a sedimentação foram estudadas as condições de sedimentabilidade, o tipo de sedimentação e registou-se o volume e altura das lamas ao longo do tempo. Por forma a obter uma melhor reprodutibilidade dos resultados efectuaram-se três ensaios de precipitação e de sedimentação para cada dose de precipitante.

2.3 Cálculo de parâmetros de sedimentação

A velocidade de clarificação ($V_{clarif.}$) e a velocidade de espessamento ($V_{esp.}$) foram calculadas a partir das rectas tangentes à curva de sedimentação, na zona de clarificação e na zona de espessamento, respectivamente (RAMALHO, 1996), conforme representada na Figura 1.a.

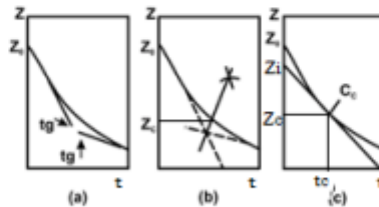


Figura 1 - Procedimento gráfico para determinação de Z_i , Z_c e t_c , segundo o método de Talmadge & Fitch. Fonte: Adaptado de PINTO *et al.*, (2009).

A velocidade de sedimentação no tempo crítico (V_c) foi calculada utilizando o Método de Talmadge & Fitch (Eq. 1) (RAMALHO, 1996):

$$V_c = \frac{Z_i - Z_c}{t_c} \quad (\text{eq.1})$$

Onde: v_c – velocidade de sedimentação no tempo crítico, ou seja, igual ao valor da tangente à curva de sedimentação no ponto crítico (t_c ; Z_c) (cm/min); Z_i – altura determinada pela tangente ao ponto crítico, quando a tangente corta o eixo das ordenadas (cm); Z_c – Altura da interface no ponto crítico (cm); t_c – tempo necessário para atingir o ponto crítico (min).

Os parâmetros Z_i , Z_c e t_c , são determinados conforme ilustrado na Figura 1, em que são traçadas as tangentes à curva de sedimentação na zona de clarificação e na zona de espessamento (Figura 1.a). Seguidamente é traçada a bissetriz entre as duas rectas até atingir a curva de sedimentação de modo a encontrar o ponto crítico (t_c ; Z_c) (Figura 1.b). Por fim, traça-se a tangente à curva de sedimentação passando pelo ponto crítico até ao eixo das ordenadas, encontrado o ponto (0; Z_i) (Figura 1.c).

2.4 Tratamento dos dados

Os dados obtidos representam a média dos três tratamentos realizados de precipitação e de sedimentação, para as mesmas condições operatórias, e foram representados graficamente pelo programa Statistica 8.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A evolução da altura da interface entre o líquido clarificado e as lamas, para todas as quantidades de precipitantes estudadas, encontra-se resumida na Figura 2 (A a H). Verifica-se que para um tempo de retenção hidráulico de 46 minutos todas as lamas se encontram sedimentadas. Como se pode observar, a partir da figura, foi possível verificar que a altura da interface diminui ao longo do tempo até estabilizar (isto é, até a velocidade de sedimentação se aproximar de zero). Esta evolução dá-se da seguinte maneira: inicialmente o material em suspensão encontra-se uniforme e tem a sua interface na parte superior da coluna de sedimentação. Quando a coluna de sedimentação é deixada em repouso, a interface começa a mover-se para baixo, formando um sobrenadante na parte superior. Ao longo do tempo, com a sedimentação das partículas, a interface entre o sobrenadante e as lamas tende a mover-se pela coluna abaixo até encontrar a interface que separa a zona de transição e a zona de compactação, a partir do qual se inicia a compressão das lamas. No final verifica-se uma separação nítida entre água e lama. Assim, a sedimentação que ocorre é uma sedimentação em "manto".

Segundo EPA (2000) a precipitação em "manto" permite uma maior captura/arrastamento de iões e de partículas da água residual durante a formação e sedimentação, originando um precipitado volumoso facilmente sedimentável. Ao fim de 46 minutos os volumes de lamas mantiveram-se praticamente constantes, para as diferentes quantidades aplicadas de precipitante (Figura 2). Durante os ensaios foi possível observar, a olho nu, que para uma quantidade de precipitante de $7,76 \text{ g L}^{-1}$ o sobrenadante apresentava-se mais límpido, em relação às outras quantidades de precipitantes aplicadas.

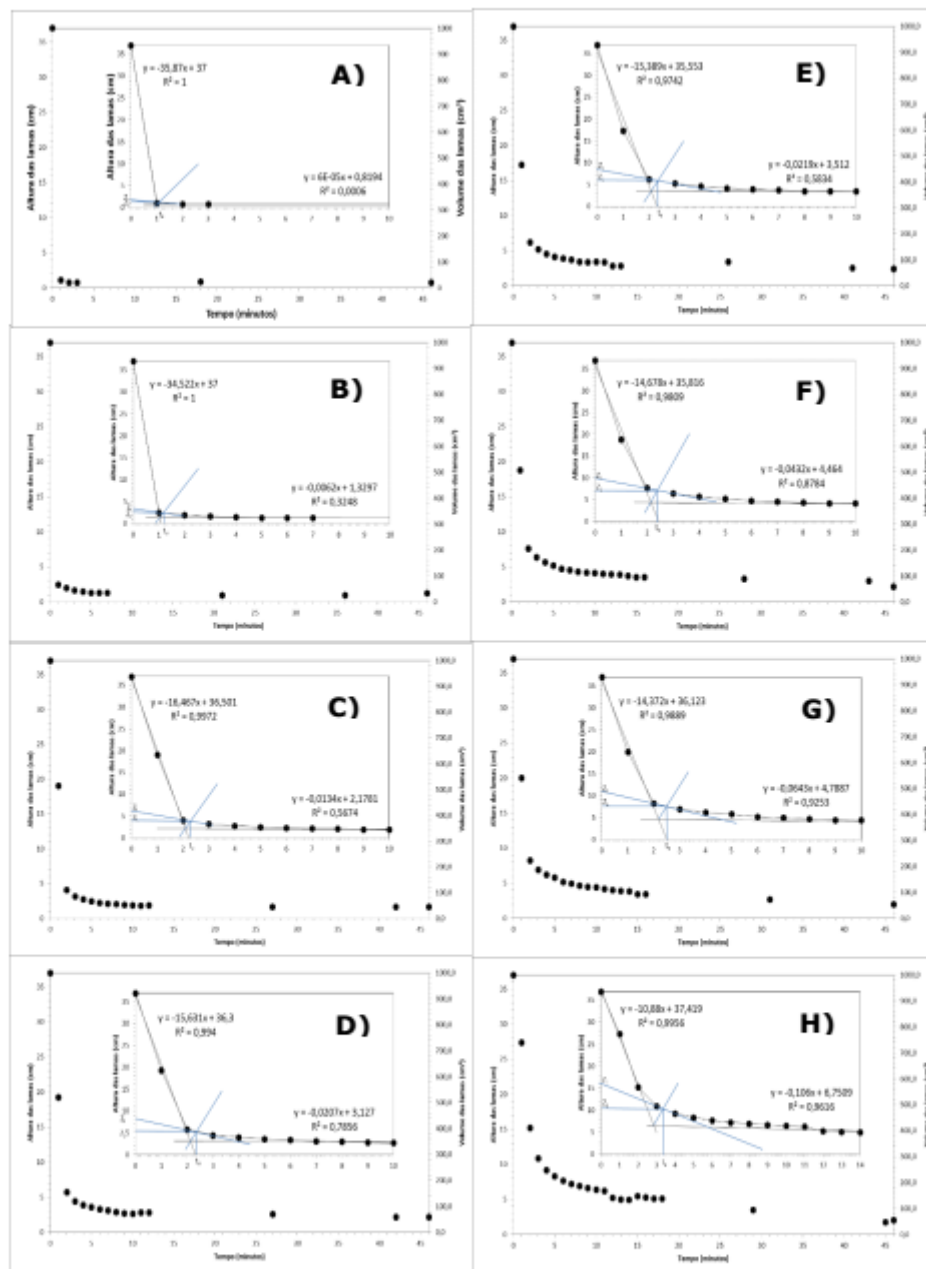


Figura 2 - Características de sedimentação ao longo do tempo e determinação dos parâmetros, t_c , Z_c , Z_L , para cálculo da velocidade de sedimentação no tempo crítico (V_c) segundo o Método de Talmadge & Fitch ($N=3$), para diferentes quantidades de precipitante aplicadas, iguais a: A) 2,86 g L⁻¹; B) 5,75 g L⁻¹; C) 7,76 g L⁻¹; D) 9,26 g L⁻¹; E) 10,13 g L⁻¹; F) 10,51 g L⁻¹; G) 11,89 g L⁻¹ e H) 18,98 g L⁻¹.

A partir das curvas de sedimentação apresentadas na Figura 2 foi possível calcular os valores dos parâmetros de Z_i , Z_c e t_c (para determinação de V_c) e de $V_{clarif.}$ e $V_{esp.}$, e representá-los em função da quantidade de precipitante aplicada. Os valores calculados encontram-se resumidos na Figura 3.

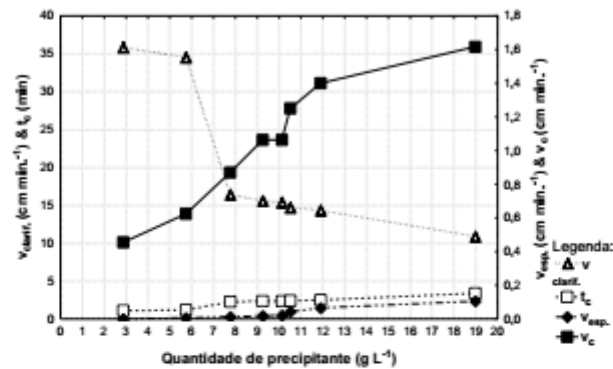


Figura 3 – Evolução dos parâmetros determinados pelo Método de Talmadge & Fitch: t_c , $V_{clarif.}$, $V_{esp.}$ e V_c em função da quantidade de precipitante.

A análise da Figura 3 permite concluir que a velocidade de clarificação ($V_{clarif.}$) diminui conforme o aumento da quantidade de precipitante, ou seja, para uma quantidade de 2,86 g L⁻¹ obtém-se uma velocidade de clarificação de 35 cm min⁻¹ e para a dose máxima 18,98 g L⁻¹ corresponde uma $V_{clarif.}$ de 10 cm min⁻¹. Pode-se estabelecer uma relação linear entre a quantidade aplicada e a velocidade obtida, no intervalo de 7,76 a 18,98 g L⁻¹, verificando-se que a velocidade de clarificação varia inversamente com a quantidade aplicada ($y = -0,4924x$, $r^2 = 0,9917$). FRANÇA & MASSARANI (2002) referem que suspensões muito concentradas apresentam características de sedimentação bem diferentes das observadas na sedimentação de uma partícula isolada, devido ao efeito da concentração. Esse efeito origina o fenómeno da sedimentação impedida (obstada), fazendo com que a taxa de sedimentação deixe de ser constante para se tornar decrescente. O movimento de uma partícula durante a sedimentação é influenciado pelo movimento das demais e pelo deslocamento da água através dos espaços entre as partículas, tendo como resultado para esta partícula, uma velocidade de sedimentação menor. PRAZERES *et al.* (2016) ao aplicarem a precipitação química básica com NaOH (4 g L⁻¹) à água residual de uma queijaria obtiveram uma velocidade de clarificação de 3,19 cm min⁻¹. Os mesmos autores ao aplicar cal ao efluente de uma queijaria (3 g L⁻¹) obtiveram velocidades de clarificação mais elevadas de 5,23 cm min⁻¹. Aplicando precipitação química ácida, com H₂SO₄ a pH=2, no tratamento de lixiviados estabilizados de aterro sanitário, com 1 g L⁻¹ de sólidos em suspensão, RIVAS *et al.*, (2004), obtiveram sedimentação do precipitado em manto e velocidade de clarificação de 0,74 cm.min⁻¹ para uma concentração de sólidos de 1 g L⁻¹.

No que se refere à velocidade de espessamento em função da quantidade de precipitante, verifica-se que a velocidade de espessamento das lammas tende a aumentar com o aumento da quantidade de precipitante aplicada. Isto deve-se ao facto de que uma maior contribuição da quantidade de precipitante propicia um maior período de compactação das lammas, ao contrário, de uma pequena contribuição de quantidade de precipitante cujo tempo de compactação é diminuto. A velocidade de espessamento obtida varia linearmente com a quantidade de precipitante utilizada, ($y = 0,0071 x$, $r^2 = 0,9039$) na gama de 2,86 – 18,98 g L⁻¹.

O aumento da quantidade de precipitante faz com que o tempo crítico (t_c) aumente, ou seja, soluções mais concentradas de sólidos em suspensão requerem um maior período de sedimentação para que se dê o encontro entre as duas fases (interface entre o sobrenadante

e as lamas com a interface que separa a zona de transição e zona de compactação), a partir do qual se possa iniciar a compressão das lamas. Verifica-se (Figura 3) que o tempo crítico varia linearmente com a quantidade de precipitante utilizada, ($y=0,1469X$, $r^2 = 0,8904$) no intervalo de 2,86 – 18,98 g L⁻¹.

Os resultados obtidos mostram também que a velocidade de sedimentação no tempo crítico (V_c) varia linearmente ($y=0,1055 x$, $r^2 = 0,9632$) com a quantidade de precipitante aplicada na gama de 2,86 a 11,89 g L⁻¹.

A fração de lamas formada relativamente ao volume de água tratada (Figura 4) varia linearmente com a massa de precipitante aplicado, para quantidades no intervalo de 2,86 a 10 g L⁻¹ ($y = 0,0062X$, $r^2 = 0,9864$). A partir destes valores a fração de lamas formada baixa até valores próximos de 0,055. Este facto deve-se ao fenómeno de compactação, pois um maior peso das últimas lamas a sedimentar tendem a compactar as lamas que sedimentaram em primeiro lugar.

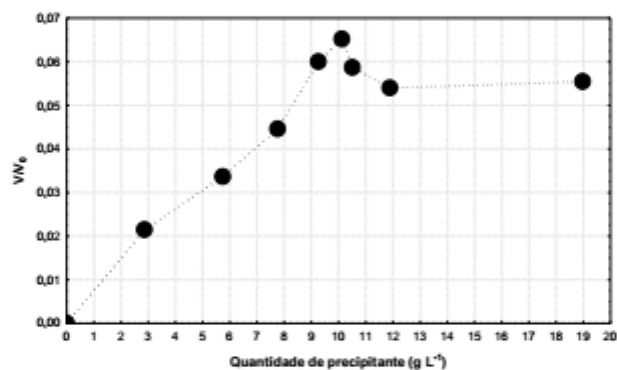


Figura 4 - Efeito da concentração de precipitante sobre a fracção de lamas produzido, após 46 minutos de sedimentação. Legenda: V_0 (volume inicial de água tratada) e V (volume final de lamas obtido) ($N=3$).

4 CONCLUSÕES

Este trabalho permite concluir que a sedimentação do precipitado obtido por precipitação química com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dos efluentes líquidos ARIEXP pré-tratados, é possível para 46 minutos de sedimentação. Para todos os ensaios realizados não se verificou aumento da quantidade de lamas formadas, após 46 minutos de sedimentação, pelo que se definiu este como o tempo de retenção hidráulico. Ao fim deste tempo, a percentagem de lamas formadas relativamente ao volume de água tratada foi inferior a 6,5% do volume total. A quantidade de precipitante aplicada de 7,76 g L⁻¹ permitiu um sobrenadante mais límpido, a olho nu, em relação a outras quantidades de precipitantes aplicadas apesar de se ter verificado uma separação nítida entre as lamas sedimentadas e o sobrenadante para diferentes concentrações estudadas. Conclui-se ainda que a sedimentação em causa é uma sedimentação em "manto" para todas as concentrações de precipitante aplicadas.

Observou-se ainda a gama em que a quantidade de precipitante varia linearmente com t_c , V_{clarif} , V_{esp} e V_c e desta forma, influencia o volume de lamas e a sedimentabilidade das mesmas. Finalmente, conclui-se que a aplicação do método de Talmadge-Fitch permite obter os valores da altura crítica e do tempo crítico necessários no cálculo da área de um sedimentador.

REFERÊNCIAS

- AECOM (2009) - *Proposed Ammonium Nitrate Facility Expansion Greenleaf Road, Kooragang Island*. Volume 1 - Main Report.
- AGRAWAL, J. P.; HODGSON, R. D. (2007): "Organic Chemistry of Explosives". John Wiley & Sons Ltd, 414 p.
- AMEC EARTH & ENVIRONMENTAL (2004). *Ammonium Nitrate and Explosives Management Plan Jericho Diamond Mine Nunavut*. Submitted to: Tahera Diamond Corporation Toronto, Ontario.
- APHA, AWWA, WEF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington DC, USA.
- AREVA (2011). *Kiggavik Project Environmental Impact Statement*. Tier 3 Technical Appendix 2C. Explosives Management Plan.
- BAILEY, A.; MURRAY, S. G. (1989): *Explosives, propellants and pyrotechnics*. Brassey's World Military Technology, Ed. Colonel R. G. Lee, Royal Military College of Science, Shrivenham, UK.
- BENSON, S. J.; LENNARD, C. J.; MAYNARD, P.; HILL, D. M.; ANDREW, A. S.; ROUX, C. (2009): *Forensic analysis of explosives using isotope ratio mass spectrometry (IRMS)- discrimination of ammonium nitrate sources*. Science and Justice 49 (2): 73-80.
- BURRUP NITRATES PTY LTD (2010) - *Technical Ammonium Nitrate Production Facility –Response to Public Submissions (PER)*.
- DNG (Dyno Nobel Group). (2006). *Initial Advice Statement for Moranbah - Ammonium Nitrate Project*.
- EGYPTIAN ENVIRONMENTAL AFFAIRS AGENCY (EEAA), (2002) - "Inspection Manual: Fertilizer Industry". Egyptian Pollution Abatement Project (EPAP).
- EPA (2000). *Wastewater Technology Fact Sheet. Chemical Precipitation*. September, Washington, D.C.
- FRANÇA, S.C.A.; MASSARANI, G. (2002). "Separação Sólido-Líquido". Comunicação Técnica elaborada para a 3ª Edição do Livro de Tratamento de Minérios; p. 579.
- GHD (2006). *Supplementary Report for the proposed Moranbah Ammonium Nitrate Project*. Responses to issues raised. Dyno Nobel Ammonium Nitrate Plant.
- IGAOT (2006): *Sector dos Explosivos em Portugal, Trabalho temático - 2006*. Relatório síntese. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
- IGAOT (2007): *Desempenho Ambiental e Conformidade Legal de Estabelecimentos de Fabrico e Armazenagem de Produtos Explosivos Campanha Temática 2006*. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.
- KANEKAR, S. P.; KANEKAR, P. P.; SARNAIK, S. S.; GUJRATHI, N. P.; SHEDE, P. N.; KEDARGOL, M. R.; REARDON, K. F. (2009): *Bioremediation of nitroexplosive wastewater by an yeast isolate Pichia sydowiorum MCM Y-3 in fixed film bioreactor*. J Ind Microbiol Biotechnol 36:253-260.
- MARTINS, A. R. (1997): *Segurança na Aplicação de Explosivos na Indústria da Construção Civil*. Instituto Superior Técnico. 1.º Curso de Especialização em Segurança, Higiene e Saúde no Trabalho.
- METCALF & EDDY, Inc. (1991): *Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse*, third edition. New York: McGraw-Hill.
- PINTO, T. C. S.; LIMA, J. R. B.; MORAES J. D.; LEAL FILHO, L. S. (2009). *Dimensionamento de espessadores: validação experimental de três técnicas convencionais*. Rem: Rev. Esc. Minas [online]. vol.62, n.2, pp. 243-249.
- PRAZERES, A. R.; RIVAS, J.; ALMEIDA, M. A.; PATANITA, M.; DÓRES, J.; CARVALHO, F. (2016). *Agricultural reuse of cheese whey wastewater treated by NaOH precipitation for tomato production under several saline conditions and sludge management*. Agricultural Water Management 167 : 62-74.
- RAMALHO, R. S. (1996). *Tratamiento de aguas residuales*. Edición revisada, Editorial Reverté, S. A., Barcelona, España.
- RIVAS, J. F.; BELTRÁN, F.; CARVALHO, F.; ACEDO, B.; GIMENO, O. (2004) - *Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process*. Journal of Hazardous Materials B116: 95-102.
- RODIER, J. (1989). *Análisis de las aguas, aguas naturales, aguas residuales, aguas de mar*. Ediciones Omega.
- UMWELT (Australia) PTY LIMITED (2009). *Environmental Assessment - Proposed Ammonium Nitrate Emulsion Production Facility and Continued Operation of Orica Mining Services Technology Centre*, Richmond Vale, NSW.
- WANG, L.; HUNG, Y. T.; SHAMMAS, N. K. (2005). *Physicochemical Treatment Processes*. Handbook of Environmental Engineering, volume 3, Humana Press. New Jersey.
- SPEIGHT, J. G. (2002). *Chemical Process and Design Handbook*. McGraw-Hill. New York.