



CATÓLICA
UNIVERSIDADE CATÓLICA PORTUGUESA
ESCOLA SUPERIOR DE BIOTECNOLOGIA

**Caracterização Físico-Química de Amostras Ambientais e
Estudos de Tratabilidade de Águas Residuais**

Relatório de atividade profissional

por

Liliana Patrícia Rodrigues de Sousa Pereira

outubro de 2015



CATÓLICA
UNIVERSIDADE CATÓLICA PORTUGUESA
ESCOLA SUPERIOR DE BIOTECNOLOGIA

Relatório descritivo do percurso profissional para requerer creditação conducente à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente

por

Liliana Patrícia Rodrigues de Sousa Pereira

Orientação: Professora Doutora Paula Castro

outubro de 2015

Agradecimentos

Gostaria de iniciar a apresentação deste trabalho formulando os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que, pelo seu contributo, me ajudaram a concretizar este trabalho.

À Professora Doutora Paula Castro, pelo acompanhamento disponibilizado, estímulo, sugestões e disponibilidade que demonstraram ao longo de todo o período.

Ao Professor Rui Boaventura, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), pelas sugestões e informação facultada.

Aos Professores Manuel Pereira da FEUP e Cidália Botelho, pelo incentivo, por todos os conselhos e sugestões que foram transmitindo para desempenhar as minhas funções cada vez melhor.

À Doutora Carmen Rodrigues pelo incentivo e ajuda na elaboração deste relatório.

Aos meus colegas do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da FEUP, especialmente à Sílvia Faia, Paula Pinheiro e Carla Ferreira, agradeço a ajuda, o companheirismo e todas as palavras de incentivo.

Ao DEQ da FEUP pela disponibilização de meios necessários para realização da minha atividade profissional.

Aos amigos e familiares pelo incansável apoio.

Sumário

O presente Relatório de Atividade Profissional, foi elaborado com vista à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, conferido pela Escola Superior de Biotecnologia.

A atividade foi desenvolvida na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto na área das Ciências e Engenharia do Ambiente, entre 2006 e 2015.

Neste documento será apresentado uma breve reflexão sobre as atividades desempenhadas, com o objetivo de demonstrar a evolução das competências adquiridas.

Índice Geral

Sumário	iii
Nomenclatura.....	xi
1. Introdução.....	1
2. Competências adquiridas	5
3. Trabalho desenvolvido.....	7
3.1. Apoio ao ensino	7
3.2. Apoio a Dissertações /Teses	14
3.3. Estágios e Universidade Júnior.....	18
3.4. Elaboração/alteração de protocolos	20
3.5. Serviço para o exterior.....	22
3.5.1. Empresas	22
3.5.2. Projetos	24
3.5.2.1. Protocolo entre a FEUP e a Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte.....	25
3.5.2.2. Protocolo com a Indaqua Matosinhos	25
3.5.2.3. Trabalhos solicitados pela APDL.....	26
3.5.2.4. Trabalho para a Câmara Municipal de Caminha.....	30
3.5.2.5. Acompanhamento do funcionamento de uma ETAR Industrial	31
4. Conclusões.....	33
5. Perspetivas Futuras.....	35
6. Referências	37
7. Referências Bibliográficas	39
Anexos.....	41
Anexo I.....	43
Anexo II.....	57
Anexo III	101

Índice de Figuras

Figura 1 – Planta da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.....	2
Figura 2 - Esquema Representativo dos cursos lecionados no DEQ.....	2
Figura 3 – Disciplinas lecionadas no Laboratório Ciências do Ambiente	7
Figura 4 – Determinação de sulfatos: a) precipitação, b) filtração, c) secagem.....	9
Figura 5 – Determinação da dureza total e permanente	10
Figura 6 – Determinação de SST (a), SDT (b) e sólidos sedimentáveis (c).....	10
Figura 7 – Determinação de parâmetros físico-químicos: CQO refluxo aberto (a) e (b), CQO refluxo fechado (c), COD (d), turvação (e), azoto total kjeldhal (f), azoto amoniacal (g) e nitratos, nitritos e fosfatos (h).....	11
Figura 8 – Ensaio de Coagulação/Floculação	12
Figura 9 – Ensaio de Flutuação	12
Figura 10 – Oxidação química avançada.....	12
Figura 11 – Trabalho experimental sobre Biodegradabilidade/Toxicidade	13
Figura 12 – Ensaio de adsorção do fenol em carvão ativado	13
Figura 13 - Resultados obtidos para os diferentes metais	29
Figura 14 – Distribuição da concentração para os diferentes metais	31

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Métodos analíticos e equipamentos utilizados nas análises	17
Tabela 2 – Análises dos parâmetros requisitados por empresas.....	23
Tabela 3 – Destino dos sedimentos	24
Tabela 4 – Parâmetros analisados no estudo	27
Tabela 5 – Máximo e mínimo obtido para os diferentes parâmetros	29
Tabela 6 – Características do efluente industrial.....	32
Tabela 7 – Características do esgoto doméstico	32

Nomenclatura

Siglas, Abreviaturas e Acrónimos

FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
DEQ	Departamento de Engenharia Química
MIEQ	Mestrado Integrado em Engenharia Química
MIEA	Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
MIB	Mestrado Integrado em Bioengenharia
PDEQB	Programa Doutoral em Engenharia Química e Biológica
PDEA	Programa Doutoral em Engenharia do Ambiente
PDERQP	Programa Doutoral em Engenharia de Refinação Química e Petróleos
LSRE	Laboratório de Processos de Separação e Reação
LEPABE	Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia
CEFT	Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte e o
LCM	Laboratório de Catálise e Materiais
FQI	Fundamentos de química I
LCA I	Laboratório ciências do ambiente I
LCAIII	Laboratório ciências do ambiente III
TAMB	Tecnologia Ambiental
TSTA	Tecnologia e Sistemas de Tratamentos de Águas
NaOH	Hidróxido de sódio
HCl	Ácido Clorídrico

Símbolos

TOC	Carbono orgânico total (mgC/L)
COD	Carbono orgânico dissolvido (mgC/L)
CQO	Carência química de oxigênio (mgO ₂ /L)
CBO ₅	Carência bioquímica de oxigênio (mgO ₂ /L)
P _{solúvel}	Fósforo solúvel (mgP/L)
SST	Sólidos suspensos totais (mg/L)
SSV	Sólidos suspensos voláteis (mg/L)
SO ₄ ²⁻	Sulfatos (mg/L)
N _{amoniaco}	Azoto amoniaco (mg/L)
NO ₃ ⁻	Nitratos (mg/L)
NO ₂ ⁻	Nitritos(mg/L)
λ	Comprimento de onda (nm)

1. Introdução

O presente trabalho constitui um resumo da atividade desenvolvida na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

A Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, com origens que remontam ao século XVIII, adotou esta designação a partir de 1926, tendo a ocupação das antigas instalações da Rua dos Bragas tido lugar a partir de 1937. Desde Setembro de 2000, a FEUP conta com novas instalações no pólo II da Universidade do Porto, na Rua Roberto Frias (Polo da Asprela).

A FEUP comporta:

- Órgãos de gestão central: Conselho de Representantes, Diretor, Conselho Executivo, Conselho Pedagógico, Conselho Científico, Órgão de Fiscalização.
- Departamentos: Engenharia Civil, Eletrotécnica e de Computadores, Informática, Mecânica, Engenharia e Gestão Industrial, Metalúrgica e de Materiais, Minas, Química e Física.
- Serviços centrais: Centro de Informática Correia de Araújo, Divisão de Recursos Humanos, Serviço de Documentação e Informação, Serviço de Informação, Comunicação e Cooperação, Serviços Académicos, Serviços Económico-Financeiros, Serviços Técnicos e de Manutenção e Unidade de Apoio à Direção.

De todos os departamentos acima referidos apresento com maior detalhe o Departamento de Engenharia Química (DEQ) - Figura 1 - no qual exerço as minhas funções. O DEQ é a unidade orgânica da FEUP onde se agrupam os principais recursos humanos e materiais associados à atividade nas áreas de conhecimento da engenharia química ou áreas afins. Nessas áreas, compete ao Departamento assegurar e/ou apoiar tanto o ensino em cursos de licenciatura, mestrado integrado, pós-graduação e formação contínua da FEUP, como também a investigação científica e o desenvolvimento tecnológico e como ainda a prestação de serviços ao exterior.

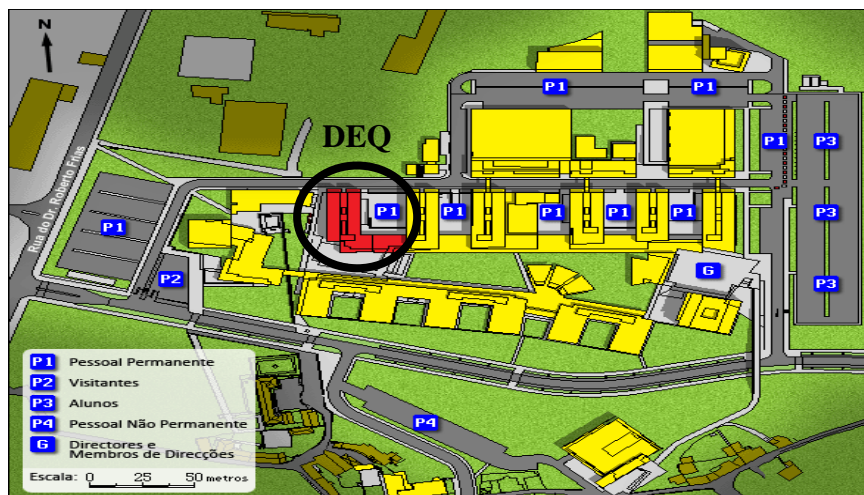


Figura 1 – Planta da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

A nível de cursos de 1º e 2º ciclo o DEQ tem como principal responsabilidade o ensino nos cursos de Mestrado Integrado em Engenharia Química (MIEQ), Engenharia do Ambiente (MIEA) e Bioengenharia (MIB). A nível de cursos de 3º ciclo o DEQ tem a seu cargo a Direção do Programa Doutoral em Engenharia Química e Biológica (PDEQB) e participa significativamente no Programa Doutoral em Engenharia do Ambiente (PDEA) e Programa Doutoral em Engenharia de Refinação Química e Petróleos (PDERQP), conforme se esquematiza na Figura 2.



Figura 2 - Esquema Representativo dos cursos lecionados no DEQ

No DEQ existem quatro unidades de Investigação & Desenvolvimento do Sistema Científico e Tecnológico Nacional: Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE), Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia (LEPABE), Centro de Estudos de Fenómenos de Transporte (CEFT) e o Laboratório de Catálise e Materiais (LCM). O LSRE e o LCM integram o Laboratório Associado LSRE/LCM.

O DEQ conta com 35 docentes, 13 Investigadores e 17 técnicos que trabalham em conjunto para que o DEQ cumpra com sucesso a sua missão de ensino e investigação. Como técnica deste Departamento as principais atividades por mim desenvolvidas têm sido as seguintes:

- A. Apoio às aulas laboratoriais de Ciências do Ambiente do Curso de Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, onde são realizados trabalhos que passam pelo tratamento de águas residuais por processos físico-químicos e respetiva caracterização analítica, através da determinação de parâmetros como o carbono orgânico total (TOC), carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), fósforo solúvel (P_{solúvel}), diferentes formas de azoto, sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), sólidos sedimentáveis, dureza total e permanente, sulfatos (SO₄²⁻), entre outros.
- B. Apoio laboratorial nas dissertações de estudantes do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente e do Programa Doutoral em Engenharia do Ambiente, que realizam parte do trabalho experimental no Laboratório onde exerço as minhas funções.
- C. Colaboração nos estágios dos alunos dos cursos tecnológicos e na Universidade Junior.
- D. Realização de trabalhos para as aulas práticas, com vista à elaboração/alteração dos protocolos a fornecer aos estudantes.
- E. Realização de trabalho para o exterior que consiste, principalmente, na determinação de parâmetros físico-químicos em:

- i) águas para consumo humano, águas superficiais, águas costeiras em zonas balneares e águas residuais industriais, de modo a verificar o cumprimento da legislação vigente;
- ii) sedimentos de rios e sedimentos marinhos;
- iii) resíduos sólidos e lamas, com vista à sua classificação em termos de perigosidade.

2. Competências adquiridas

Nesta seção apresentam-se de forma resumida as competências adquiridas durante a formação académica na Licenciatura em Engenharia do Ambiente na Escola Superior de Biotecnologia e no desenvolvimento da minha atividade profissional.

Durante o curso foram lecionadas diversas disciplinas que me permitiram adquirir noções básicas em determinações analíticas, tratamentos de águas e águas residuais, resíduos e efluentes gasosos, legislação relevante, fenómenos de transferência de massa e calor, estudos de impacto ambiental e normas ambientais. Estes conhecimentos, principalmente os relativos a análises de parâmetros físico-químicos, tratamentos e consulta e legislação, facilitaram o cumprimento das minhas tarefas no que diz respeito ao trabalho para o exterior, elaboração dos protocolos para as aulas e preparação das aulas, trabalhos práticos para a universidade júnior e para os estagiários.

As aptidões adquiridas durante a licenciatura foram complementadas com as que obtive durante a minha atividade profissional, visto que esta me permitiu desenvolver competências pedagógicas, indispensáveis no relacionamento com os alunos de mestrado, doutoramento e do ensino secundário, apoiando-os e transmitindo-lhes conhecimentos, assim como, em alguns casos, avaliá-los.

Para o desempenho de algumas tarefas tive que colaborar com outros técnicos e investigadores do DEQ para dar e receber ajuda, de modo a alcançarem-se os objetivos pretendidos, levando assim ao desenvolvimento de competências de trabalho em equipa.

Por último também consegui adquirir capacidade de coordenação e versatilidade de modo a gerir todas as atividades que tenho que desenvolver no âmbito da minha atividade profissional para dar respostas aos objetivos propostos com empenho e dedicação.

3. Trabalho desenvolvido

3.1. Apoio ao ensino

O curso do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente está inserido no DEQ, e o laboratório onde trabalho é o Laboratório Ciências do Ambiente. Desde 2007 que estou neste laboratório a dar apoio ao ensino e as minhas principais funções são preparar soluções para fornecer aos alunos, montar as instalações experimentais necessárias à realização dos trabalhos práticos e colaborar com os Docentes durante as aulas. Antes do começo das aulas os Professores reúnem-se comigo para discutir os trabalhos e planear a sua execução de acordo com o calendário do semestre. Durante as aulas tenho autorização para apoiar os alunos e no final da aula participo na sua avaliação.

No Laboratório Ciências do Ambiente são lecionadas disciplinas do curso do MIEA, MIEQ e MIB – Figura 3. As disciplinas são as seguintes: Fundamentos de Química I (FQI), Laboratório Ciências do Ambiente I (LCA I), Laboratório Ciências do Ambiente III (LCAIII), Tecnologia Ambiental (TAMB) e Tecnologia e Sistemas de Tratamentos de Águas (TSTA).

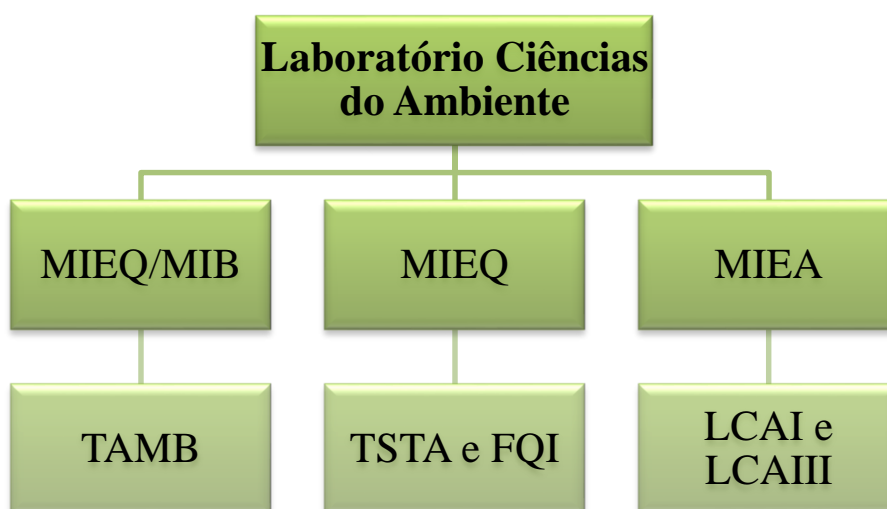


Figura 3 – Disciplinas lecionadas no Laboratório Ciências do Ambiente

A disciplina de FQI faz parte do primeiro ano curricular e o seu objetivo fundamental é fornecer uma visão macroscópica, essencialmente fenomenológica, da química e lidar com a estrutura eletrônica e com a ligação química.

Os trabalhos realizados são os seguintes:

- **Padronização de uma solução 0,1 M de hidróxido de sódio (NaOH):** neste trabalho é pedido aos alunos que preparem uma solução de NaOH de concentração aproximada e determinem o título da solução de NaOH usando tomas mássicas de hidrogenoftalato de potássio.
- **Preparação e padronização de uma solução 0,1 M de ácido clorídrico (HCl):** Preparação de uma solução aproximada HCl 0,1 M e determinação do título da solução por titulação com a solução de base preparada e padronizada no trabalho anterior.
- **Ligação iónica e covalente. Condutividade de soluções de compostos iónicos e covalentes:** Pretende-se usar a condutividade elétrica para: distinguir substâncias covalentes de substâncias iónicas, medir o efeito das propriedades do solvente na dissociação de substâncias ligação covalente polar, como o HCl e medir as alterações de condutibilidade resultantes da reação iónicas para formar produtos pouco ionizados ou insolúveis.
- **Determinação da fórmula de um composto:** É pesada uma quantidade de cobre conhecida e "dissolvida" em ácido nítrico 1:1, adiciona-se uma solução de hidróxido de sódio e o precipitado resultante é aquecido. O composto contendo cobre e oxigénio é filtrado, seco e pesado. Usando as relações estequiométricas para a massa de cobre inicialmente pesada e os compostos de cobre produzidos em cada passo é possível calcular a massa teórica de Cu_xO_y que deveria ter sido produzida assim como os valores de x e y.

A disciplina LCAI é dada a alunos de primeiro ano e tem como objetivo a familiarização com procedimentos de segurança laboratorial e aquisição de conhecimentos elementares de medição de variáveis físicas e químicas fundamentais.

Os trabalhos realizados nesta disciplina são os seguintes (Anexo I):

- Preparação e padronização de uma solução de NaOH e preparação e padronização de uma solução de HCl. Estes dois trabalhos são idênticos aos realizados na disciplina de FQI.
- Determinação de sulfatos numa água residual: Aprender as técnicas de precipitação completa, lavagem de precipitados e análise gravimétrica – Figura 4.



Figura 4 – Determinação de sulfatos: a) precipitação, b) filtração, c) secagem

- Preparação e padronização de uma solução de EDTA: Os estudantes aprendem as técnicas de medição rigorosa de volumes, diluições e a padronização de soluções. Neste trabalho são preparadas todas as soluções para o trabalho que se apresenta a seguir.
- Determinação da dureza total e permanente de uma água (residual ou de consumo): Os estudantes aprendem as técnicas de medição rigorosa de volumes, filtração com papel e análise volumétrica – Figura 5.

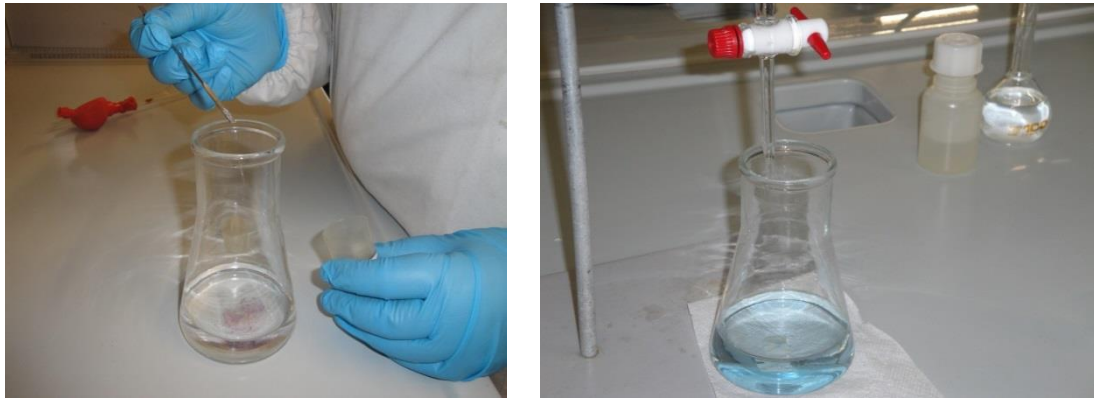


Figura 5 – Determinação da dureza total e permanente

- Determinação da concentração de sólidos suspensos totais (SST), dissolvidos totais (SDT) e sedimentáveis numa água residual: aprendizagem das técnicas de pesagem, amostragem de líquidos, filtração por vácuo, evaporação de líquidos e secagem a peso constante – Figura 6.

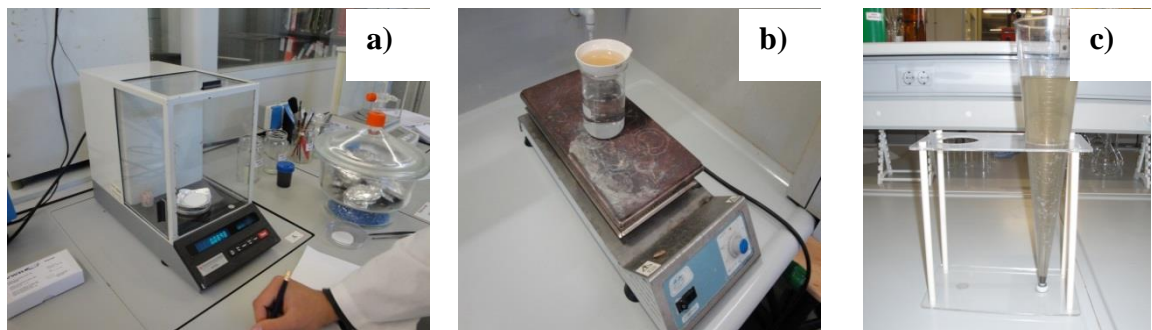


Figura 6 – Determinação de SST (a), SDT (b) e sólidos sedimentáveis (c).

A disciplina de LCA III está inserida no segundo ano curricular. Os trabalhos realizados estão divididos em duas partes (Anexo II):

- **1ª Parte** – Determinação de parâmetros físico-químicos;
- **2ª Parte** – Operações unitárias simples de tratamento de efluentes.

Na 1ª parte determinam-se os seguintes parâmetros: CQO (refluxo aberto e fechado), carbono orgânico dissolvido (COD), turvação, azoto total Kjeldhal, azoto amoniacal (N_{amoniaco}), nitratos (NO_3^-), nitritos (NO_2^-) e fosforo solúvel ($P_{\text{solúvel}}$) de acordo com o estabelecido no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998) e no Annual Book of ASTM Standards, 1973 – Figura 7.

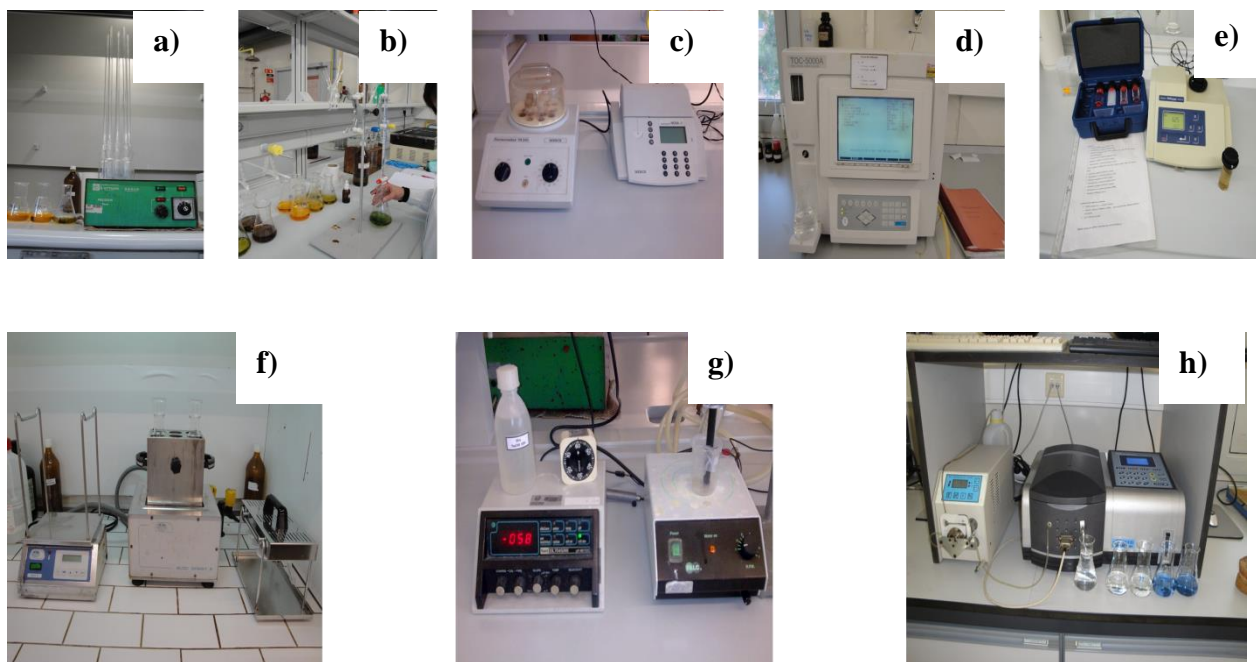


Figura 7 – Determinação de parâmetros físico-químicos: CQO refluxo aberto (a) e (b), CQO refluxo fechado (c), COD (d), turvação (e), azoto total kjeldhal (f), azoto amoniacal (g) e nitratos, nitritos e fosfatos (h).

Relativamente à 2ª parte os trabalhos são os seguintes:

- **Ensaio Laboratorial de Coagulação e Floculação:** estes ensaios são realizados num equipamento *Jar Test* e têm como objetivo remover a cor de um efluente têxtil – Figura 8;

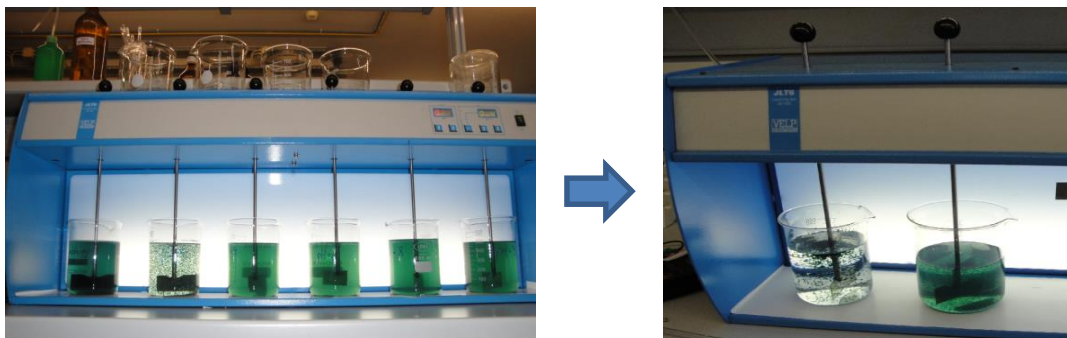


Figura 8 – Ensaio de Coagulação/Floculação

- **Ensaio Laboratorial de flutuação:** remoção dos sólidos suspensos de um efluente simulado da indústria do papel – Figura 9;



Figura 9 – Ensaio de Flutuação

- **Oxidação Química Avançada com reagente de Fenton:** avaliação da oxidação química de um corante direto usando os radicais hidroxilo formados pela decomposição do peróxido de hidrogénio catalisada pelo ião ferroso – Figura 10.

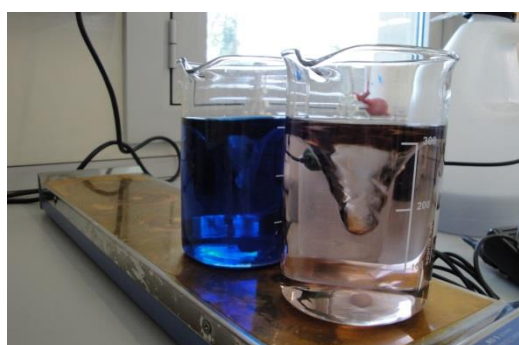


Figura 10 – Oxidação química avançada

- **Biodegradabilidade/toxicidade de uma água residual:** Comparação da capacidade de dois tipos de culturas mistas microbianas para tratar uma água contaminada com um pesticida orgânico. Determinação dos parâmetros cinéticos do ajuste de um modelo de pseudo-primeira ordem aos pontos experimentais obtidos pelo método da CBO. Avaliação da toxicidade da água no final do tratamento – Figura 11.



Figura 11 – Trabalho experimental sobre Biodegradabilidade/Toxicidade

- **Adsorção do fenol em carvão ativado:** este trabalho é realizado em duas etapas diferentes: numa estuda-se a cinética de adsorção do fenol em carvão ativado, ajustando-se modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e determinando o tempo necessário para atingir o equilíbrio e noutra seleciona-se o modelo que melhor descreve a isotérmica de equilíbrio de adsorção (Figura 12).

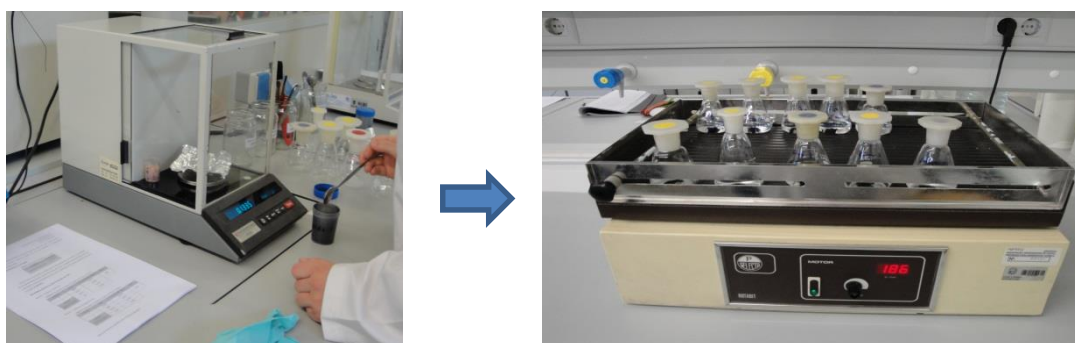


Figura 12 – Ensaio de adsorção do fenol em carvão ativado

A Tecnologia Ambiental e Tecnologia e Sistemas de Tratamentos de Águas são disciplinas de opção e os trabalhos são os seguintes:

- ❖ Ensaio Laboratorial de Coagulação e Floculação;
- ❖ Ensaio Laboratorial de Flutuação
- ❖ Sedimentação em coluna
- ❖ Biodegradabilidade de água residual – efeito da presença de metais pesados

3.2. Apoio a Dissertações /Teses

Ao longo destes anos apoiei algumas dissertações de mestrado e teses de doutoramento a nível laboratorial, visto que alguns trabalhos tem que ser realizados no Laboratório de Ciências do Ambiente. A colaboração nestes trabalhos traduz-se no apoio à execução dos trabalhos. Apoiei a realização das seguintes dissertações:

- **“Tratamento de efluentes da vinhaça da cana-de-açúcar por combinação de coagulação/floculação, foto-Fenton e degradação biológica”. (Ana Rita Neto, Supervisor: Luís Miguel Madeira; co-supervisor: Carmen Susana de Deus Rodrigues)**

A autora do trabalho procedeu à otimização dos processos de coagulação/floculação, foto-Fenton após coagulação/floculação e foto-Fenton após a coagulação/floculação e degradação biológica aeróbia da vinhaça da cana-de-açúcar de modo a avaliar a remoção de compostos orgânicos para cumprir os limites de descarga. A otimização do processo de coagulação/floculação, assim como a análises de CQO, COD e CBO₅ foram realizadas com o meu contributo no Laboratório de Ciências do Ambiente.

- **“Tratamento de efluentes da vinhaça da cana-de-açúcar por combinação de processos”. (Lígia de França Guerreiro, Supervisor: Luís Miguel Madeira; co-supervisor: Carmen Susana de Deus Rodrigues)**

Neste estudo foram realizadas diversas determinações analíticas de modo a avaliar a eficiência dos processos de tratamento (coagulação/floculação, oxidação Fenton e combinação de ambos) e verificar o cumprimento dos limites de descarga impostos pela legislação nacional e Brasileira. Os parâmetros selecionados foram a CQO, CBO₅, COD e turvação que foram realizados no laboratório onde exerço as minhas funções e nas quais eu colaborei com a autora do estudo.

- **“Caracterização, Avaliação da Biodegradabilidade e Tratamento de Águas Residuais da Indústria de Conservas de Peixe”.** (Victor Miguel da Silva Pinto, Supervisor: Ramiro J.E. Martins; co-supervisores: Raquel O. Cristóvão; Rui A. R. Boaventura)

Para este estudo foram realizadas várias análises de forma a verificar a variabilidade deste tipo de efluentes através da recolha sazonal de amostras e de uma caracterização exaustiva. As amostras foram recolhidas entre Novembro de 2013 e Junho de 2014, tendo sido caracterizadas cerca de 20 amostras. Os parâmetros realizados no Laboratório Ciências do Ambiente para a caracterização dos efluentes foram: sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), Fósforo Total (P_{total}), CQO, CBO₅, Óleos e Gorduras (O&G), Azoto Total Solúvel (N_{total}) e azoto amoniacal (N_{amoniacal}).

- **“FOTOLIX – Aplicação do Processo Foto-Fenton com Radiação Solar ao Lixiviado de um Aterro de RSU Pré-Tratado por Lagunagem Aeróbia”** (Sérgio Capelo, Supervisor: Rui A. R. Boaventura)

Os parâmetros analisados para a caracterização do lixiviado foram: COD, CQO, CBO₅, nitratos, nitritos, sulfatos, SST, SSV, sólidos dissolvidos totais e voláteis, fósforo total, fósforo solúvel e turvação.

- **“Aplicação da Moringa Oleifera no Tratamento de Água para Consumo Humano”.** (Ana Teresa Alves Ribeiro, Supervisor: Rui A.R. Boaventura; co-supervisores: Anabela Alexandre Leitão)

Colaborei com a autora na execução do trabalho experimental e nas determinações analíticas, nomeadamente, oxidabilidade ao permanganato de potássio, alcalinidade total, pH, condutividade, nitratos, amónia, fósforo, turvação, cor, sólidos suspensos totais e COT.

- **“Avaliação da Ecotoxicidade de Águas Superficiais – Aplicação à Bacia Hidrográfica do Rio Leça”.** (Ana Isabel Gomes, Supervisor: Rui A.R. Boaventura; co-supervisor: Sónia Figueiredo)

A autora do estudo avaliou a ecotoxicidade em algas e em bactérias *Vibrio Fischeri* de águas superficiais (rio Leça). Para além de testes de toxicidade, procedeu-se também à caracterização físico-química e microbiológica das amostras recolhidas. A minha colaboração neste trabalho foi na determinação dos diversos parâmetros físico-químicos, nomeadamente, turvação, cor verdadeira, COD, azoto total, fósforo total e dureza total.

- **“Tratamento de efluentes têxteis por processos combinados de oxidação química e biológica”.** (Carmen Susana de Deus Rodrigues, Supervisor: Rui A.R. Boaventura; co-supervisores: Luís Miguel Madeira)

Neste estudo avaliou-se a degradação de um corante reativo por reação Fenton e o tratamento de o efluente resultante do tingimento de algodão por oxidação química avançada por reagente de Fenton e a sua integração com degradação biológica em reator descontínuo sequencial. A autora para avaliar a eficiências dos processos e poder comparar o efluente tratado com a legislação vigente para a descarga deste tipo de efluentes procedeu à determinação de diversos parâmetro, nomeadamente CQO, CBO₅, TOC e cor, nas quais colaborei.

Relativamente as teses de doutoramento apoiei as seguintes:

- **“Análise, Avaliação e Otimização do Sistema de Tratamento das Águas Residuais de uma Refinaria de Petróleo” Carlos Mendonça do Espírito Santo, (PDEA, FEUP, 2010.05.11). Supervisores: Rui A. R. Boaventura (FEUP), Cidália Maria Sousa Botelho (FEUP).**

Neste trabalho foram realizados estudos laboratoriais dos principais órgãos do sistema de tratamento da refinaria de Porto, para se verificar a eficiência de remoção dos principais poluentes, numa perspetiva de avaliar e otimizar o sistema com intuito de propor melhorias no funcionamento. Os parâmetros e equipamentos utilizados no laboratório são os descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Métodos analíticos e equipamentos utilizados nas análises

Parâmetro	Método	Aparelho	Marca/Modelo
pH	Eletrométrico	Medidor de pH	HANNA INSTRUMENTS
SST e SSV	Gravimétrico	----	----
O&G	Extração por Soxhlet	----	----
CQO	Refluxo Aberto	Digestor	G. VITTADINI
CBO ₅	Diluições	Eléctrodo de OD	ORION 97-08-00
Sulfuretos	Iodométrico	----	----
Azoto Total	Persulfato/Brucina	Espectrofotómetro	PYE UNICAM PU 8600 UV/VIS
Fenóis	Extração com Clorofórmio Método fotométrico	Espectrofotómetro	PYE UNICAM PU 8600 UV/VIS
Cloretos	Argentimétrico	----	----
Condutividade Elétrica	Conductimétrico	Conductímetro	HANNA INSTRUMENTS

- **“Textile Dyeing Wastewater Treatment by Single and Integrated Processes of Coagulation, Chemical Oxidation and Biological Degradation” Carmen Susana Deus Rodrigues, (PDEA, FEUP, 2013.12.19) Supervisores: Rui A. R. Boaventura (FEUP) e Luís Miguel Madeira (FEUP)**

Neste estudo foram aplicadas abordagens de tratamento diferentes em efluentes têxteis simulados e reais, avaliando-se os processos de coagulação/floculação, Fenton e degradação biológica, individualmente e combinados, assim como o processo de foto-Fenton com radiação artificial e solar simulada. A autora pretendeu seleccionar abordagem processo ou combinação de processos que permitia obter efluentes que cumprissem os limites de descarga para o referido sector ao menor custo de tratamento. Assim sendo, foi necessário determinar CQO, CBO₅, COD, pH e cor visível na diluição 1:40, análises realizadas no LCA e nas quais colaborei.

Para além das determinações analíticas também colaborei nos ensaios de coagulação/floculação.

3.3. Estágios e Universidade Júnior

Para além do apoio a aulas e a estudantes de mestrado e doutoramento, recebemos alunos de escolas secundárias que estão a frequentar cursos profissionais e necessitam fazer o estágio. Desde 2010 que tenho orientado e avaliado os estagiários das diversas escolas.

Em 2010 e 2011 recebemos alunos da Escola Secundária Fontes Pereira de Melo, em 2012, da Escola António Nobre e em 2014, da Escola Secundaria de Gondomar. O objetivo destes estágios é:

- a) Promover o contacto dos alunos com os princípios de higiene e segurança em laboratórios,
- b) Aprendizagem do encaminhamento de resíduos laboratoriais,

- c) Realização de curvas de calibração;
- d) Avaliação da qualidade físico-química de água para consumo humano e de uma água residual e comparar os valores obtidos com os legislados.

Os parâmetros selecionados para a avaliação da qualidade físico-química das águas estudadas foram: condutividade, pH, azoto amoniacal, nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), fosfatos (PO_4^{3-}), carência química em oxigénio (CQO) e carbono orgânico total (COT). As metodologias utilizadas foram baseadas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998) e no Annual Book of ASTM Standards (1973).

Os estagiários depois de analisarem as águas compararam os resultados com a legislação em vigor para cada tipo de amostra, nomeadamente, o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto e o Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto.

Durante o mês de Julho a Universidade do Porto permite aos estudantes de 9º, 10º e 11º conhecerem de perto o ambiente universitário, através do projeto Universidade Júnior. A atividade realizada no Laboratório Ciências do Ambiente tem como tema “Vamos experimentar a Engenharia Química” e tem como objetivo conhecer os conceitos básicos de engenharia. Durante quatro semanas tenho que preparar todas as soluções, fazer a montagem dos trabalhos e apoiar os monitores.

Estes alunos fazem os seguintes trabalhos:

- **Compostos inorgânicos e reações de precipitação:** preparação de misturas sequenciais de soluções de sais que vão permitir, com base nas regras de solubilidade para compostos iónicos, identificar e caracterizar as reações de precipitação.
- **Preparação e padronização de um indicador ácido-base:** extração de um indicador natural a partir de pétalas de rosas, que vai ser posteriormente usado para estabelecer algumas cores padrão. Essas cores padrão vão permitir estimar o valor de pH de algumas soluções usadas no dia-a-dia (por exemplo: Coca-cola, Ice tea, limpa vidros, etc.).

- **Reações de oxidação-redução:** identificação e caracterização de reações de oxidação-redução, estudo do efeito dos ácidos sobre alguns metais como zinco, alumínio, cobre e magnésio e estudo das variações de energia que ocorrem na reação entre o zinco metálico e uma solução de sulfato de cobre II.

- **Síntese de um composto (produção de alúmen de potássio a partir de alumínio):** nesta experiência transforma-se o alumínio das latas de refrigerantes num composto de sulfato de alumínio e potássio dodeca-hidratado ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), designado formalmente por alúmen de potássio (calinite).

- **Síntese de um polímero (nylon 66):** o nylon 66 obtém-se a partir da reação de condensação entre o cloreto de ácidos hexanodióico (cloreto de ácido adípico) e a 1,6-hexanodiamina (hexametilenodiamina) produzindo-se ácido clorídrico, como produto secundário. A síntese do nylon faz-se por polimerização interfacial sem agitação.

- **Forças intermoleculares (gelificação do álcool polivinílico):** obtém-se um polímero sintético por reação de adição a partir do monómero acetato de vinilo. O polímero resultante chama-se álcool povinílico. É um polímero linear solúvel em água com um esqueleto constituído por átomos de carbono tendo como padrão predominante o grupo OH.

3.4. Elaboração/alteração de protocolos

Para algumas disciplinas por vezes é necessário elaborar novos protocolos ou validar os protocolos propostos.

Em 2012 tive como objetivo elaborar novos protocolos para as aulas de LCAIII. Para isso tive que testar alguns métodos analíticos que se encontram nos livros

“Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 1998) e do “Annual Book of ASTM Standards” (1973), elaborando, depois, os respectivos protocolos.

Os protocolos foram elaborados para determinar os seguintes parâmetros numa água residual (Anexo III):

- Detergentes aniônicos;
- Óleos e gorduras;
- Azoto total;
- Carência bioquímica em oxigénio.

Para a disciplina de LCAIII tive que validar o trabalho sobre “Biodegradabilidade de uma água residual – Efeito da presença de um pesticida” (Anexo II).

Este trabalho divide-se em duas etapas: na primeira determina-se a Carência Bioquímica em Oxigénio (CBO) e na segunda a Toxicidade (esta foi avaliada através da estimulação ou inibição da *Vibrio fischeri*).

No trabalho laboratorial preparei quatro ensaios (2 controlos e 2 amostras):

- Um matraz com a cultura mista DC (consórcio) e uma cultura mista S
- Um frasco de vidro da determinação da CBO com a cultura mista DC (consórcio) e uma cultura mista S.

Da validação do trabalho constatei que a biodegradabilidade, de um modo geral, em todos os ensaios teve a mesma tendência e a necessidade de mais ou menos 1 dia para o consórcio apresentar atividade e começar a ocorrer o consumo de oxigénio. No que diz respeito à toxicidade verificou-se uma diminuição desta e em alguns ensaios ocorreu mesmo estimulação da *Vibrio fischeri*.

No caso da cultura mista S não ocorreu consumo de oxigénio e a toxicidade foi de 100% inibição, porque nesta situação não tínhamos a presença de uma cultura capaz de degradar o pesticida.

3.5. Serviço para o exterior

O Laboratório de Ciências do Ambiente, para além do ensino e da Investigação, presta também serviços ao exterior. As análises podem ser solicitadas por empresas privadas, organismos públicos e por responsáveis por projetos a decorrer no Departamento de Engenharia Química da FEUP ou Institutos de interface.

As atividades desenvolvidas podem-se agrupar nos seguintes domínios:

1. Caracterização analítica de efluentes industriais
2. Ensaios de tratabilidade de efluentes
3. Avaliação da qualidade de águas superficiais
4. Avaliação de sedimentos.

Estes trabalhos incluem tarefas de amostragem, análises físico-químicas (métodos clássicos e instrumentais), ensaios laboratoriais e apreciação de resultados.

Os resultados são transmitidos às empresas/projetos através da emissão de um boletim de análise ou de um relatório.

3.5.1. Empresas

Na Tabela 2 são apresentadas algumas das empresas para as quais foram realizados trabalhos a nível de efluentes e produtos líquidos destinados à construção civil (revestimentos, tintas, etc.) e os respetivos parâmetros físico-químicos por elas requisitadas. Alguns destes resultados são para comparar com a legislação vigente, como por exemplo o Decreto- Lei nº 236/98 para descarga de águas residuais.

Tabela 2 – Análises dos parâmetros requisitados por empresas

Tipo de Empresa	Tipo de amostra	Parâmetros
Suinicultura	Efluente tratado da ETAR	pH SST CQO CBO ₅
Metalúrgica e Metalomecânica	Água residual à saída da ETAR	pH SST CQO Crômio total e hexavalente Níquel Hidrocarbonetos totais
Tratamento e revestimento de metais	Efluente da ETAR	pH SST CQO Crômio hexavalente Cianetos Zinco Níquel
ETAR	Água residual à entrada e saída	SST e SSV CQO Óleos e gorduras Azoto total
Metalúrgica	Efluente à saída da ETAR industrial.	pH SST CQO Crômio total e hexavalente Zinco Óleos e gorduras
Produtos para construção e indústria	Produto para Adjuvantes para betão	Sódio Potássio

Relativamente à avaliação dos sedimentos, as análises realizadas são de acordo com o objetivo que a empresa pretende – Tabela 3.

Tabela 3 – Destino dos sedimentos

Tipo de amostras	Destino
Lamas de escavação Lamas resultantes da lavagem de rodados Resíduos de central de betão Mistura de betuminosas Solo com polímero Solo com calda de cimento	Deposição de resíduos em aterro
Areia Brita Cimento Terra vegetal	Avaliar as propriedades químicas

Para avaliar o nível de perigosidade dos materiais/resíduos e a possibilidade de deposição em aterro, as análises são feitas de acordo com o Decreto-lei n.º 152 de 23 de Maio de 2002, Decreto-Lei n.º 183/2009 de 10 de Agosto, Decreto-lei n.º 183 de 10 de Agosto de 2009 e da decisão do conselho da União Europeia 2003/33/CE de 19 de Dezembro de 2002. É necessário analisar o material/resíduo e o eluato (resultante de um ensaio de lixiviação).

3.5.2. Projetos

Desde 2006 que participo em projetos. Apresento de seguida alguns projetos em que colaborei ao longo destes anos.

3.5.2.1. Protocolo entre a FEUP e a Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte

Este protocolo tinha como objetivo a monitorização das águas superficiais da Região Norte e realizou-se entre maio de 2007 e março de 2009 (com periodicidade mensal).

Os parâmetros analisados foram os seguintes: azoto amoniacal, CBO₅, condutividade, CQO, fosfatos, fosforo total, nitratos, nitritos, oxidabilidade, oxigénio dissolvido, pH, SST, detergentes, índice de fenol, salinidade, azoto Kjeldhal, sulfatos, bário, boro, fluoretos, substâncias extraíveis com clorofórmio, amoníaco não ionizado, dureza, carbono orgânico total (COT) e óleos e gorduras.

O número de amostras variava todos os meses, bem como os parâmetros a analisar para cada amostra.

3.5.2.2. Protocolo com a Indagua Matosinhos

No ano de 2009 colaborei na **“Caracterização das fontes de poluição na orla costeira do Concelho de Matosinhos e respetivo impacte sobre a qualidade das águas balneares “ (Protocolo de Colaboração entre a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e a Indagua Matosinhos – Gestão de Águas de Matosinhos, S.A.).**

O objetivo principal do projeto era avaliar o impacte decorrente da poluição dos recursos hídricos superficiais na qualidade da água para fins balneares, no concelho de Matosinhos e complementarmente caracterizar fontes de poluição difusa e de origem industrial.

A caracterização analítica efetuou-se em janeiro, março, maio, julho, agosto, setembro e novembro de 2009.

As amostras de água foram recolhidas junto da foz das Ribeiras do concelho de Matosinhos e, no caso do Rio Onda e do Rio Leça, foram ainda considerados pontos de amostragem adicionais, no limite do concelho. Foi ainda colhida uma amostra num coletor de águas pluviais (CRO), na margem direita do Rio Onda, junto à foz. No total foram recolhidos 13 pontos de amostragem.

Foram analisados os seguintes parâmetros:

- No local: temperatura, pH, condutividade, oxigénio dissolvido, potencial redox
- No laboratório: cor, carbono orgânico total, CBO₅, fosfatos, compostos fenólicos, óleos e gorduras, detergentes aniónicos, azoto amoniacal, azoto total Kjeldahl; nitratos, cloretos, sulfatos, cianetos, arsénio, cádmio, chumbo, crómio, crómio hexavalente, cobre, mercúrio, níquel, zinco, coliformes totais, coliformes fecais, *Escherichia coli* e estreptococos fecais.

3.5.2.3. Trabalhos solicitados pela APDL

Os trabalhos para a APDL referentes ao Porto de Leixões realizados em colaboração com o Instituto de Hidráulica e Recursos Hídricos (IHRH) foram sucintamente os seguintes:

➤ Plano de monitorização ambiental do Porto Leixões

Este estudo iniciou-se em 2005 e terminou em 2007, mas só comecei a colaborar a partir do final de 2006. O trabalho realizado serviu para avaliar a qualidade da água e dos sedimentos no Porto Leixões, durante e após as operações de dragagem para rebaixamento do fundo. No caso dos sedimentos era necessário classificar e estabelecer possíveis destinos para os dragados de acordo com o disposto na Portaria nº 1450/2007.

Na Tabela 4 apresenta-se os parâmetros analisados nas amostras de água e sedimentos. No Laboratório eram entregues, de cada vez, 10 amostras de água e 21 amostras de sedimentos.

Tabela 4 – Parâmetros analisados no estudo

Amostras	Parâmetros
Águas	Temperatura, pH, oxigênio dissolvido, salinidade, turvação, SST, CBO ₅ , CQO, mercúrio total, cádmio total, chumbo total, cobre total, zinco total, níquel total, crômio total, PCB (Bifenis Poli-Clorados), PAH (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), HCB (Hexaclorobenzeno), fosfatos, nitratos, azoto amoniacal, óleos e gorduras, hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), substâncias tensioativas, carbono orgânico total (COT) e toxicidade aguda.
Sedimentos	Densidade, percentagem de sólidos (teor de humidade), distribuição de tamanho das partículas (análise granulométrica), arsénio total, mercúrio total, cádmio total, chumbo total, cobre total, zinco total, níquel total e crômio total, PCB (Bifenis Poli-Clorados), PAH (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), HCB (Hexaclorobenzeno) e carbono orgânico total (COT)

➤ **Construção do novo Terminal Multiusos no Porto Leixões**

O Laboratório realizou para este trabalho apenas três campanhas de amostragem e as respetivas análises, em março, abril, maio e novembro de 2007.

Os parâmetros analisados para a monitorização da qualidade da água foram os seguintes: Temperatura, pH, oxigênio dissolvido, salinidade, turvação, SST, CBO₅, CQO, mercúrio total, cádmio total, chumbo total, cobre total, zinco total, níquel total,

crómio total, PCB (Bifenis Poli-Clorados), PAH (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), HCB (Hexaclorobenzeno), fosfatos, nitratos, azoto amoniacal, óleos e gorduras, hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), substâncias tensioativas e carbono orgânico total (COT). Foram recolhidas cinco amostras, sendo quatro águas de superfície e de fundo e uma amostra de água do mar colhida numa praia.

➤ **Acompanhamento e monitorização ambiental da empreitada de construção das obras marítimas do Terminal de Cruzeiros**

Neste projeto fez-se a monitorização da qualidade da água do Porto de Leixões, no âmbito da empreitada de construção das obras marítimas do Terminal de Cruzeiros de Leixões.

As amostras de água foram recolhidas em 10 locais de amostragem em dezembro de 2009, março, abril, julho e outubro de 2010 e janeiro e abril de 2011.

A determinação de pH, oxigénio dissolvido, temperatura e salinidade foi feita no local, com equipamento portátil.

No laboratório determinaram-se os seguintes parâmetros: temperatura, pH, oxigénio dissolvido, salinidade, turvação, SST, CBO₅, CQO, mercúrio total, cádmio total, chumbo total, cobre total, zinco total, níquel total, crómio total, PCB (Bifenis Poli-Clorados), PAH (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), HCB (Hexaclorobenzeno), fosfatos, nitratos, azoto amoniacal, óleos e gorduras, hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), substâncias tensioativas e carbono orgânico total (COT).

➤ **Dragagem no Porto de Pesca da Afurada**

Este trabalho tinha como objetivo uma caracterização física e química de amostras de sedimentos representativas do material a dragar no Porto de Pesca da Afurada e proceder à respetiva classificação e estabelecer possíveis destinos para os dragados de acordo com o disposto na Portaria nº 1450/2007.

Em maio 2012 deram entrada no Laboratório de Ciências do Ambiente do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto 4 amostras de sedimentos.

Os parâmetros monitorizados foram: densidade, percentagem de sólidos (teor de humidade), análise granulométrica, arsénio total (As), mercúrio total (Hg), cádmio total (Cd), chumbo total (Pb), cobre total (Cu), zinco total (Zn), níquel total (Ni), crómio total (Cr), PCB (Bifenis Poli-Clorados), PAH (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), HCB (Hexaclorobenzeno) e carbono orgânico total (COT).

No Figura 13 podemos observar os resultados obtidos para os vários metais. Nos diferentes locais de amostragem detetou-se que o zinco era o que apresentava concentrações mais elevadas.

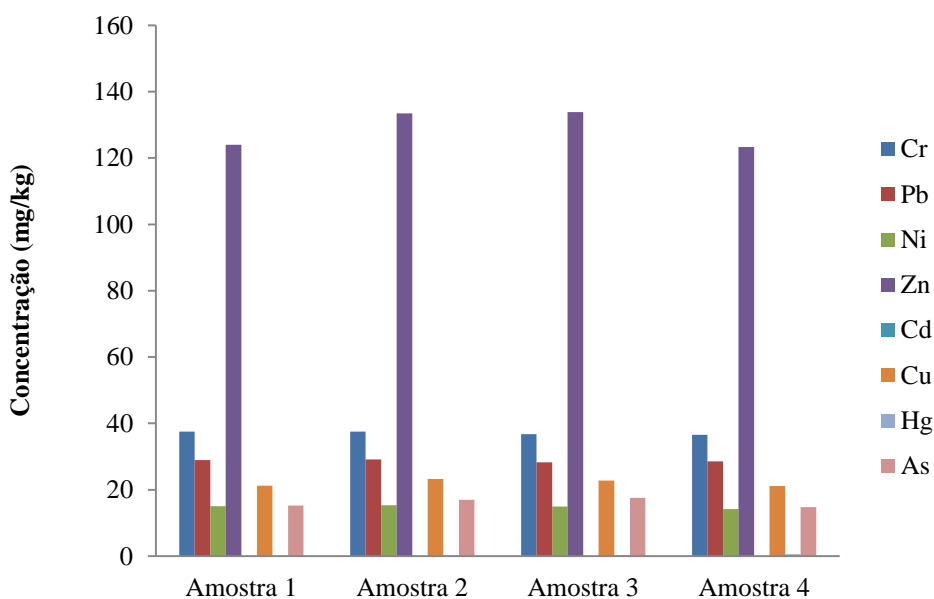


Figura 13 - Resultados obtidos para os diferentes metais

Na Tabela 5 apresenta-se o máximo e o mínimo para os restantes parâmetros.

Tabela 5 – Máximo e mínimo obtido para os diferentes parâmetros

Parâmetro	Máximo	Mínimo
Densidade (g/cm ³)	3,05	1,97
Teor de sólidos (%)	49,13	45,52

➤ **Empreitada de Dragagens de Manutenção de Fundos do Porto de Leixões**

Foi objetivo deste trabalho avaliar a qualidade dos sedimentos no Porto de Leixões e proceder à respetiva classificação de acordo com o disposto na Portaria nº 1450/2007, no âmbito da Empreitada de Dragagens de Manutenção de Fundos do Porto de Leixões, trabalho realizado para a APDL.

As amostras de sedimentos foram recolhidas em 19 locais de amostragem em novembro de 2010, julho de 2012 e dezembro 2013 e 2014.

Foram determinados os seguintes parâmetros: densidade, percentagem de sólidos (teor de humidade), distribuição de tamanho das partículas (análise granulométrica), arsénio total, mercúrio total, cádmio total, chumbo total, cobre total, zinco total, níquel total, crómio total, PCB (Bifenis Poli-Clorados), PAH (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), HCB (Hexaclorobenzeno) e carbono orgânico total (COT).

3.5.2.4. Trabalho para a Câmara Municipal de Caminha

No dia 29 de maio de 2014 foram entregues três amostras de sedimentos no Laboratório de Ciências do Ambiente do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto no âmbito do estudo denominado “Limpeza e manutenção do cais de atracação do Ferry-boat Santa Rita de Cássia (Foz do Rio Minho-Caminha)”, realizado em colaboração com o Instituto de Hidráulica e Recursos Hídricos (IHRH).

Foi objetivo deste trabalho fazer uma caracterização física e química de amostras representativas do material a dragar no Rio Minho, concretamente no canal de passagem do Ferry-boat, em Caminha, proceder à respetiva classificação e estabelecer possíveis destinos para os dragados de acordo com o disposto na Portaria nº 1450/2007.

Foram determinados os seguintes parâmetros: densidade, percentagem de sólidos (teor de humidade), análise granulométrica, arsénio total, mercúrio total, cádmio total,

chumbo total, cobre total, zinco total, níquel total, crómio total, carbono orgânico total (COT), PCB (Bifenis Poli-Clorados), PAH (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), e HCB (Hexaclorobenzeno. Na Figura 14 apresentam-se os resultados que obtive na determinação dos metais por EAA, após digestão das amostras.

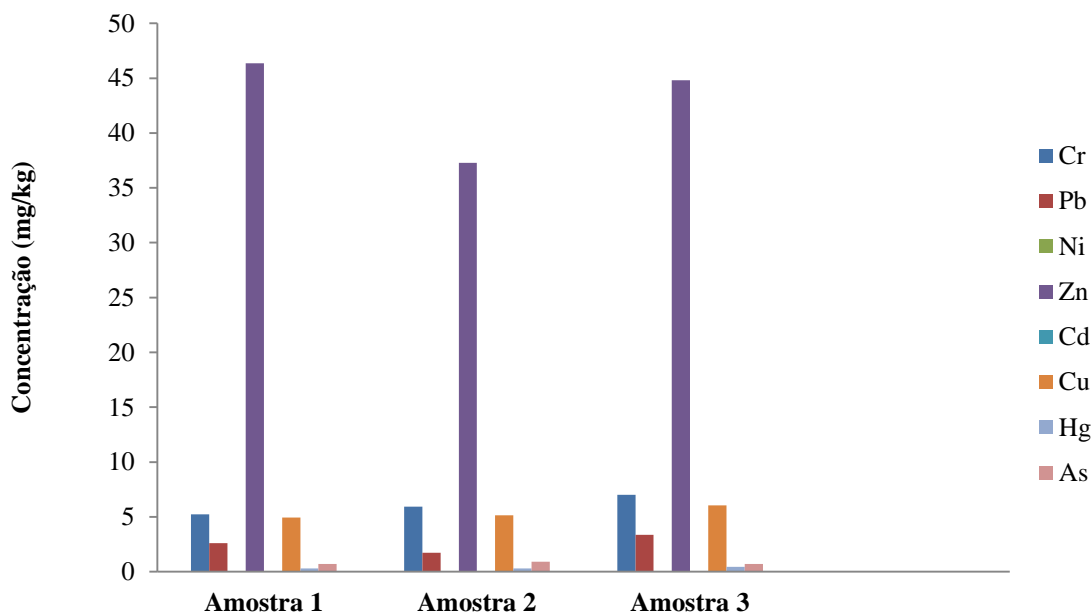


Figura 14 – Distribuição da concentração para os diferentes metais

3.5.2.5. Acompanhamento do funcionamento de uma ETAR Industrial

Neste trabalho pretendeu-se avaliar e otimizar o funcionamento de uma ETAR industrial.

O efluente industrial foi caracterizado através da análise de amostras retiradas do tanque de homogeneização entre abril de 2012 e janeiro de 2013. Foram analisadas 10 amostras, tendo os parâmetros pH, CQO e N_{total} sido determinados em todas elas. Outros parâmetros foram determinados apenas esporadicamente. Na Tabela 6 apresenta-se o máximo, mínimo e média dos valores obtidos.

Tabela 6 – Características do efluente industrial

Parâmetro	Máximo	Mínimo	Média
pH	13,1	9,4	11,1
CQO (mg O ₂ /L)	882,4	206,0	445,1
N total (mg N/L)	104,7	18,3	62,8
Cianetos (mg/L)	0,03	<0,01	<0,03
Fenóis (mg/L)	24,8	4,1	12,5
Níquel (mg/L)	0,6	<0,1	<0,6

O esgoto doméstico foi caracterizado através da análise de amostras retiradas na caixa de junção com o efluente industrial pré-tratado. Foram analisadas 5 amostras, tendo os parâmetros pH, CQO e N_{total} sido determinados em todas elas. Além disso, foi determinado o teor de SST numa amostra e a concentração de óleos e gorduras em 2 amostras. Na Tabela 7 apresenta-se o máximo, mínimo e média dos valores obtidos.

Tabela 7 – Características do esgoto doméstico

Parâmetro	Máximo	Mínimo	Média
pH	9,3	8,1	8,6
CQO (mg O ₂ /L)	980	117	406
N total (mg N/L)	344	71	168
SST (mg/L)	76	76	76
O&G (mg/L)	4,4	4,4	≈ 5

4. Conclusões

O presente trabalho visa a obtenção do grau de mestre em Engenharia do Ambiente. A atividade profissional que desenvolvi desde 2006 no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da FEUP pode resumir-se do seguinte modo:

- Elaboração de protocolos e apoio às aulas práticas dos cursos de MIEA e MIEQ;
- Preparação de reagentes e disponibilização do material para os trabalhos realizados pelos alunos do 9º ao 11º ano no âmbito da atividade da Universidade do Porto designada “Universidade Júnior”;
- Acompanhamento e avaliação de estágios de alunos de ensino secundário de cursos tecnológicos;
- Apoio de dissertações de mestrado e teses de doutoramento de alunos da FEUP que desenvolveram parte dos seus trabalhos no Laboratório de Ciências do Ambiente, no qual exerço a minha atividade profissional;
- Colaboração em projetos para o exterior, nomeadamente em determinações analíticas em águas residuais industriais, águas superficiais, águas para consumo humano e rega, resíduos sólidos, sedimentos e cimentos. Sempre que justificado, comparei os resultados obtidos com a legislação em vigor.

As tarefas foram desenvolvidas com relativa facilidade, fazendo uso dos conhecimentos que adquiri na Licenciatura em Engenharia do Ambiente. Contudo, a experiência profissional permitiu aprofundar e aplicar esses conhecimentos e desenvolver aptidões pedagógicas, tendo em conta o contacto que estabeleci com os estudantes e os conhecimentos que lhes fui transmitindo. Por outro lado, desenvolvi a capacidade de iniciativa e melhorei a versatilidade em coordenar várias tarefas e o trabalho em equipa.

5. Perspetivas Futuras

Ante vejo a necessidade de, no futuro próximo, testar novos trabalhos e elaborar os respetivos protocolos para as aulas dos cursos de MIEQ e MIEA.

Conto também com a oportunidade de realizar determinações analíticas físico-químicas em cromatografia de líquida de alta eficiência, cromatografia gasosa e cromatografia iónica e realizar análises microbiológicas essenciais em águas para consumo humano.

6. Referências

Rui Alfredo da Rocha Boaventura

Cargo: Investigador Principal Convidado

Morada Institucional: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Departamento de Engenharia Química

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 Porto

Correio eletrónico: bventura@fe.up.pt

Telefone: +351225081683

Manuel Fernando Ribeiro Pereira

Cargo: Professor Associado

Morada Institucional: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Departamento de Engenharia Química

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 Porto

Correio eletrónico: fpereira@fe.up.pt

Telefone: +351225081468

Cidália Maria de Sousa Botelho

Cargo: Professor Auxiliar

Morada Institucional: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Departamento de Engenharia Química

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 Porto

Correio eletrónico: cbotelho@fe.up.pt

Telefone: +351225081885

7. Referências Bibliográficas

Annual Book of ASTM Standards – Water; Atmospheric Analysis. (1973). Part 23, American Society for Testing and Materials, Philadelphia

APHA, AWWA, WEF (1998). “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 20th ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC

Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de agosto. Diário da República, I Série – A, N.º 176.

Decreto-lei n.º 152/2002 de 23 de maio. Diário da República, I Série – A, N.º 119.

Decreto-Lei n.º 183/2009 de 10 de agosto. Diário da República, 1ª Série, N.º 153.

Decisão do Conselho da União Europeia 2003/33/CE de 19 de dezembro de 2002. Jornal Oficial n.º L 011 de 16/01/2003, pág. 0027 – 0049.

Anexos

Anexo I

LCAI - PROTOCOLOS DOS TRABALHOS PRÁTICOS

TRABALHO Nº 1

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS, DISSOLVIDOS E SEDIMENTÁVEIS NUMA ÁGUA RESIDUAL

OBJECTIVOS

Aprendizagem das técnicas de:

- 1) Pesagem;
- 2) Amostragem de líquidos;
- 3) Filtração com vácuo,
- 4) Evaporação de líquidos;
- 5) Secagem a peso constante.

INTRODUÇÃO

A determinação da matéria sólida presente em materiais líquidos e semilíquidos, desde águas potáveis até águas poluídas, efluentes domésticos e industriais, e lamas produzidas em processos de tratamentos, é uma das preocupações dos engenheiros do ambiente. Toda a matéria, exceto a água contida nos materiais líquidos, é classificada de matéria sólida. No entanto, a definição usual para *sólidos* refere-se à matéria que se obtém como *resíduo após evaporação* e seca a 103- 105°C.

De acordo com o Anexo 18 do Decreto-Lei nº 236/98, a quantidade de sólidos totais para descarga de águas residuais não deve exceder 60 mg/L.

MATERIAL, REAGENTES E EQUIPAMENTO

Balões volumétricos ou pipetas volumétricas de 50,00 ml, 100,00 mL ou 200,00 mL, filtros de fibra de vidro, proveta de 25 mL, caixa de alumínio, cápsulas de porcelana, copos de 100 ml e 400 mL, cone Imhoff, vareta de vidro, placa de aquecimento, placa de agitação, bomba de vácuo, sistema de filtração, caixas de alumínio, pinças, marcador, pompete, tetina, pipetas de *Pasteur*, balança, exsiccador e estufa.

A – SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS

Princípios – Uma amostra homogeneizada é filtrada através de um filtro de fibra de vidro, seco e pré-pesado, o resíduo retido no filtro é seco a peso constante a 103-105°C. O aumento do peso do filtro representa os sólidos totais.

Procedimento

A ANÁLISE DEVE SER FEITA EM DUPLICADO

1-Preparação do filtro de fibra de vidro – Colocar o filtro no sistema de filtração. Aplicar vácuo e lavar o disco com três porções de 20 mL de água destilada. Continue com o vácuo até remover toda a água e despreze a água de lavagem retire o filtro e ponha-o a secar numa estufa a 103-105°C, durante 1 hora. Arrefeça o filtro no exsiccador e pese. Repita o ciclo de secagem arrefecimento até obter variações de peso inferiores a 4%.

2-Análise da amostra – Prepare o sistema de filtração com o filtro preparado em 1 e ligue a bomba. Molhe o filtro com um pequeno volume de água destilada para que fique mais aderente. Agite a amostra num agitador magnético, e enquanto agita, transfira para um balão volumétrico de 50,00 mL. Em seguida, filtre o conteúdo do balão volumétrico. Lave o balão volumétrico com 3 porções de 10 mL de água destilada por forma a arrastar todos os sólidos que possam ter ficado aderidos ao balão, e filtre essas porções, deixando passar toda a água entre as lavagens. Continue a sucção por mais 3 minutos depois da filtração estar completa. Guarde o filtrado para ser usado em B. Remova, com cuidado, o filtro e transfira-o para uma caixa de alumínio. Seque-o, pelo menos 1 h, numa estufa a 103-105°C, durante 1 hora. Arrefeça o filtro no exsiccador e pese. Repita o ciclo de secagem arrefecimento até obter variações de peso inferiores a 4%. O resultado do duplicado não deve diferir da média mais que 5%.

Resultados – Apresentar o resultado em mg de sólidos suspensos totais/L

B – SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS

A ANÁLISE DEVE SER FEITA EM DUPLICADO

Princípios – O filtrado obtido em A é levado à secura numa cápsula de porcelana pré-pesada e seco a peso constante, a uma temperatura de 180°C. O aumento no peso da cápsula representa os sólidos dissolvidos totais

Procedimento

1-Preparação da cápsula de porcelana – Aquecer uma cápsula de porcelana lavada a $180^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 1 h na estufa. Arrefeça a cápsula no exsiccador e pese imediatamente antes de a usar. Repita o ciclo de secagem arrefecimento até obter variações de peso inferiores a 4%.

2-Análise da amostra – Transfira todo o filtrado obtido em A (com as lavagens) para a cápsula de porcelana preparada em 1. Deixe evaporar até à secura, em banho-maria. Seque-a, pelo menos 1 h, numa estufa a $180^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Arrefeça a cápsula no exsiccador e pese. Repita o ciclo de secagem arrefecimento até obter variações de peso inferiores a 4%. O resultado do duplicado não deve diferir da média mais que 5%.

Resultados – Apresentar o resultado em mg de sólidos dissolvidos totais/L.

C – SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS

Princípios – Os sólidos sedimentáveis, tanto em águas superficiais e salinas como em efluentes domésticos e industriais, podem ser determinados tanto em volume (mL/L) como em massa (mg/L).

Procedimento

Volumétrico – Encher um cone Imhoff até à marca de 1 L com uma amostra homogeneizada. Deixar repousar durante 45 min, agitar gentilmente a amostra junto aos lados do cone com uma vareta de vidro, deixar sedimentar mais 15 min.

Resultados - Registrar o volume de sólidos sedimentáveis no cone em mL/L.

TRABALHO Nº 2 PRERARAÇÃO, DILUIÇÃO E PADRONIZAÇÃO DE SOLUÇÕES.

OBJECTIVOS

Preparar todas as soluções necessárias à realização do trabalho 3.

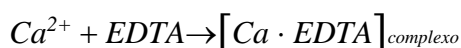
Aprendizagem das técnicas de medição rigorosa de volumes; preparação, diluição e padronização de soluções.

INTRODUÇÃO

A **padronização de soluções**, ou a determinação da concentração exacta da solução, depende da utilização de **substâncias padrão** cuja pureza é conhecida. Os **padrões primários** são, em geral, sais de alto grau de pureza que podem ser secos a uma temperatura conveniente sem se decomporem e que podem ser pesados com exactidão. Um exemplo de um padrão primário é o carbonato de cálcio que será usado neste trabalho para padronizar uma solução de EDTA (sal dissódico de ácido etilenodiaminotetracético).

À solução de EDTA, após padronização com um padrão primário, chama-se **padrão secundário**.

A padronização da solução de EDTA será feita por **análise volumétrica**. A análise volumétrica é uma análise quantitativa que depende da medição do volume de solução padrão necessário para completar uma reacção particular. No caso da padronização da solução de EDTA a reacção é:



Numa análise volumétrica é necessário haver um método para indicar **o ponto de equivalência** da titulação, ou seja, quando a quantidade de titulante adicionado é quimicamente equivalente à quantidade de analito na amostra. Habitualmente, usam-se **indicadores** internos que são substâncias que assinalam o fim da reacção através de uma mudança física na solução (p.e., mudança de cor – ex. negro de eriocrómio T).

MATERIAL, REAGENTES E EQUIPAMENTO

Balão volumétrico de 25,00 mL, 50,00 mL, 100,00 mL, 250,00 mL, frasco de plástico de 50 mL, de 250 mL, 2 pipetas graduadas de 5 mL, pipeta volumétrica de 25,00 mL, proveta de 25 mL e 50 mL, pipeta graduada de 1 mL, microespátula, bureta

de vidro de 25,00 mL, pesa filtros, vidro de relógio, funis de sólidos, de líquidos e de buretas, marcador, pompete, tetina, pipetas de *Pasteur* e balança.

Cloreto de amónio *p.a.* (NH_4Cl), solução concentrada de amónia *p.a.* (NH_4OH), sal dissódico de ácido etilenodiaminotretacético *p.a.* (EDTA), HCl conc. (32% - $d=1.16$ g/mL), carbonato de cálcio *p.a.*, negro de eriocrómio T.

A – PREPARAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO TAMPÃO DE pH (na *hotte*)

Solução tampão de amónia/cloreto de amónia (pH=10) - Num balão volumétrico de 50 mL dissolver 3,5 g de cloreto de amónio (NH_4Cl) em 28,5 mL de solução concentrada de amónia (NH_4OH) e diluir até à marca com água destilada.

Guardar num frasco de material plástico, bem rolhado a fim de impedir quer a libertação de amoníaco, quer a fixação de dióxido de carbono do ar. Rotular (identificação do grupo, turma e dia) o frasco.

B – PREPARAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO PADRÃO

B.1 – Solução titulante - EDTA 0,01 mol/L – pesar cerca de 1,000 g de etilenodiaminotetracetato de dissódio dihidratado (também chamado sal dissódico de ácido etilenodiaminotretacético – EDTA), dissolver em água destilada e diluir a 250 mL, num balão volumétrico. Guardar num frasco de material plástico. Rotular (identificação do grupo, turma e dia) o frasco.

B.2 – Solução de HCl aproximadamente 1 mol/L (na *hotte*) – medir cerca de 2,0 mL de HCl conc. (37% - $d=1.19$ g/mL) para um balão volumétrico de 25 mL, contendo cerca de 15 mL de água destilada. Perfazer o volume a 25 mL.

B.3 – Solução padrão de cálcio – secar carbonato de cálcio *p.a.* a 110°C . Pesar rigorosamente cerca de 0,1000 g de carbonato de cálcio seco num pesa filtros e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100,00 ml com a ajuda de 2,5 mL de solução de HCl 1 mol/L preparada em B.2. Perfazer o volume até 100,00 ml com água destilada.

B.4 – Padronização da solução de EDTA 0,01 mol/L – fazer uma toma de 25,00 mL (pipeta volumétrica) da solução padrão de cálcio, preparada em B.3, e transferi-la para 1 matraz de 250 mL. Adicionar 25 mL de água e 1 mL da solução tampão preparada em A. Juntar 1 microespátula de negro de eriocrómio T, agitando até

dissolução do indicador. Prepare uma bureta com a solução de EDTA 0,01 mol/L e adicione o titulante ao matraz até viragem da cor do titulado de carmim para azul.

Repetir mais duas vezes este procedimento.

Resultados – Fazer a média dos resultados concordantes obtidos para o volume de titulante consumido em cada ensaio. Calcular a concentração da solução padrão de EDTA em mol/L e o erro da determinação.

TRABALHO Nº 3

DETERMINAÇÃO DA DUREZA TOTAL E PERMANENTE DE UMA ÁGUA DE CONSUMO

OBJECTIVOS

Aprender as técnicas de:

- 1) Medição rigorosa de volumes;
- 2) Filtração com papel
- 3) Análise volumétrica

INTRODUÇÃO

A dureza total de uma água é definida como a soma das concentrações de iões cálcio e magnésio, ambas expressas em miligramas por litro de carbonato de cálcio.

A dureza pode variar de zero a centenas de miligramas por litro, dependendo da sua origem e do tratamento a que é submetida. As águas são geralmente classificadas em termos de grau de dureza como:

mg/L	Grau de dureza
0-75	Macia
75-150	Moderadamente dura
150-300	Dura
> 300	Muito dura

A dureza de uma água depende do contacto com o solo e formações rochosas. Em geral, as águas duras são originárias de regiões onde o solo é rico em formações calcárias.

A dissolução da enorme quantidade de sólidos que se encontram nas águas naturais ocorre nos solos por ação do CO₂ libertado pelas bactérias. Deste modo, carbonatos insolúveis são transformados em bicarbonatos solúveis. Como o calcário não é carbonato puro, mas inclui impurezas como sulfatos, cloretos e silicatos, esses materiais também são dissolvidos.

A parte da dureza total que é quimicamente equivalente ao carbonato e bicarbonato presentes na água é considerada dureza devida aos carbonatos ou **dureza temporária**. O termo é usado porque a temperaturas elevadas, como as que ocorrem em

caldeiras, ou durante o processo de amaciamento com cal, esta fracção da dureza é eliminada por precipitação:



A diferença entre a dureza total e a dureza temporária é chamada **dureza permanente** porque não pode ser removida ou precipitada por fervura. Na dureza permanente os catiões estão associados a aniões sulfato, cloreto e nitrato.

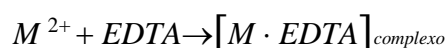
Antes de decidir a utilização (doméstica ou industrial) a dar a uma água é importante determinar a sua dureza. O conhecimento do tipo de dureza (permanente ou temporária), maioritariamente presente numa água, é um fator importante na decisão do engenheiro do ambiente sobre qual o processo de amaciamento mais económico a usar, e é um aspeto importante do projeto.

DETERMINAÇÃO DA DUREZA POR TITULAÇÃO COM EDTA

Este método de análise envolve o uso de uma solução do ácido etilenodiaminatetraacético (EDTA), ou de um sal de sódio deste ácido, como agente titulante.



Estes compostos, normalmente representados por EDTA, são agentes complexantes e formam complexos muito estáveis com Ca^{2+} e Mg^{2+} , e com outros catiões divalentes responsáveis pela dureza da água, como mostra a equação:



Resultado – O resultado final deve ser a média obtida para os dois ensaios e deve vir expresso em mg CaCO₃/L.

B – DETERMINAÇÃO DA DUREZA PERMANENTE

Procedimento – Pipetar 200,00 mL de água da torneira para um copo de 600 mL. Ferver a amostra durante 20-30 minutos, a fim de precipitar completamente os carbonatos correspondentes à dureza temporária. Deixar arrefecer e filtrar diretamente para um balão volumétrico de 250,00 mL. Perfazer o volume com água destilada e agitar.

Pipete 100,00 mL da solução do balão para um matraz de 250 mL e repita o procedimento descrito em A. O ensaio deve ser feito em duplicado.

Resultado – O resultado final deve ser a média obtida para os dois ensaios.

C – DETERMINAÇÃO DA DUREZA TEMPORÁRIA

A dureza temporária é obtida subtraindo à dureza total a dureza permanente.

TRABALHO Nº 4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATOS NUMA ÁGUA

OBJECTIVOS

Aprender as técnicas de:

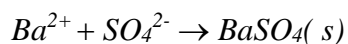
- 1) Precipitação completa
- 2) Lavagem de precipitados
- 3) Análise gravimétrica

INTRODUÇÃO

A concentração de sulfatos numa água é um parâmetro importante na avaliação da qualidade da água para uso doméstico ou industrial. É importante também avaliar a quantidade de sulfato nos efluentes, tendo em conta a possibilidade da redução do sulfato a ácido sulfídrico e os problemas que daí surgem como cheiro (toxicidade para concentrações no ar > que 20 ppm) e corrosão de tubagens. Nos processos de digestão anaeróbica de lamas e efluentes industriais, o sulfato é reduzido a ácido sulfídrico, que se liberta com metano e dióxido de carbono. Se o gás produzido for usado para produção de energia, a presença de ácido sulfídrico pode ser prejudicial para concentrações superiores a 750 ppm por volume.

O método **gravimétrico** de determinação de sulfato fornece bons resultados e é o método padrão recomendado para concentrações de sulfato superiores a 10 mg/L.

Os aspectos quantitativos do método baseiam-se no facto de que o ião bário combina-se com o sulfato para formar um composto pouco solúvel:



A precipitação é feita adicionando um excesso de cloreto de bário à amostra de água acidificada com ácido clorídrico, mantendo-a a uma temperatura próxima da ebulição. A amostra é acidificada para eliminar a possibilidade de precipitar $BaCO_3(s)$ durante o aquecimento, o que pode acontecer em águas alcalinas. Usa-se um excesso de cloreto de bário para assegurar que, pelo efeito do ião comum, se obtém a precipitação completa do ião sulfato. O precipitado formado é filtrado e lavado com água até estar livre de ião cloreto, é seco e pesado como $BaSO_4$.

MATERIAL, REAGENTES E EQUIPAMENTO

Pipeta volumétrica de 100,00 mL, filtros de fibra de vidro previamente lavados e secos, copos de 250 mL, pipetas graduadas de 5 mL e 10 mL, varetas de vidro, vidro de relógio, caixa de alumínio, membranas filtrantes de nitrato de celulose de 0,45 μm , marcador, pompete, tetina, pipetas de *Pasteur*, placa de aquecimento, estufa, exsiccador, sistema de filtração e bomba de vácuo e balança.

Ácido clorídrico (1+1), alaranjado de metilo, solução de cloreto de bário (100 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{L}$), solução de nitrato de prata 0,1 mol/L.

PROCEDIMENTO

A ANÁLISE DEVE SER FEITA EM DUPLICADO

A. Precipitação - Medir 100,00 mL de amostra. Num copo de 250 mL, ajuste o pH da amostra para 4.5-5.0 usando o indicador alaranjado de metilo. Adicionar 1-2 mL de HCl (1+1). Aquecer até à ebulição, agitando cuidadosamente. Adicionar lentamente a solução de BaCl_2 (cerca de 10 mL) até que a precipitação lhe pareça completa; caso seja necessário, adicionar mais cerca de 2 mL em excesso. Deixar o precipitado repousar durante, pelo menos, 24 h.


B. Filtração e pesagem – Pesar a membrana de filtração (de nitrato de celulose) e colocá-la no sistema de filtração com vácuo. Filtrar a suspensão. Arrastar todo o precipitado do copo e da vareta com água destilada. Lavar o precipitado com pequenas porções de água destilada até que a água de lavagem esteja livre de Cl^- . A presença de Cl^- no filtrado pode ser testada com uma solução de nitrato de prata. Secar o filtro com o precipitado a peso constante numa estufa a 103°-105°C. Arrefecer num exsiccador e pesar.

RESULTADOS – Apresentar a média dos dois ensaios obtidos expressa em mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$

BIBLIOGRAFIA

- A. I. Vogel, “Análise Química Quantitativa”, 6^aed., LTC, Rio de Janeiro, 2002.
- Clair N. Sawyer, Perry L. McCarty and Gene F. Parkin, “Chemistry for Environmental Engineering and Science” 5th Ed. MacGraw-Hill, Boston, 2003.
- L. S. Clesceri, A. E. Greenberg and A D. Eaton (eds.): “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 20th ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1998.

Anexo II

	Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
	Laboratórios Ciências do Ambiente III

Determinação	Nitritos numa água
Método	Método da Sulfanilamida
Objectivo	Definição dos procedimentos para a determinação de Nitritos em águas, pelo método da sulfanilamida.
Princípio do Método	<p>O ião nitrito reage com a sulfanilamina em meio fortemente ácido (pH 2,0 – 2,5).</p> <p>O composto diazo resultante combina-se com a N- (1-naftil – etilenodiamina) formando-se um composto azoico fortemente corado (vermelho púrpura) cuja intensidade de cor é determinada por espectrofotometria a 537 nm.</p> <p>Este método aplica-se a concentrações de nitrito compreendidas entre 0,01 – 0,50 mg NO₂/L.</p>
Interferências	<p>A presença de substâncias fortemente oxidantes ou redutoras pode afectar a concentração do ião nitrito, desde que as suas concentrações sejam 1000 vezes superior à deste ião.</p> <p>Valores elevados de alcalinidade (f 600mg / L CaCO₃) dão resultados baixos devido à alteração do pH na amostra.</p>
Reagentes (Soluções já preparadas e disponíveis no Laboratório)	<p>Nota:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Todas as soluções devem ser preparadas com água destilada isenta de nitratos e nitritos. <p><u>Reagente de diazotação</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Pesar 10g de sulfanilamida. - Juntar a 800mL de água destilada, 100 mL de ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄) e 10 g de sulfanilamida (C₆H₈N₂S) já pesados. - Agitar para dissolver bem. - Juntar 1 g de dicloreto de N- (1-naftil-etilenodiamina) (C₁₀H₇NHCH₂CH₂NH₂.2HCl). - Agitar até dissolver completamente e perfazer o volume de 1000 ml. - A solução mantém-se estável vários meses se for conservada em frasco escuro no frigorífico. <p>Solução padrão de nitrito</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pesar 1,232 g de nitrito de sódio e dissolver em água destilada. - Verter para balão volumétrico e perfazer o volume de 1000mL. - Pipetar 10 mL da solução preparada anteriormente, para um balão volumétrico de 1000 mL.

	<p>- Perfazer o volume de 1000 mL.</p> <p style="text-align: center;">1 ml \leftrightarrow 250μg de N</p> <p>Acido clorídrico 1N</p> <ul style="list-style-type: none"> - Medir 86 mL de ácido clorídrico. - Num balão volumétrico de 1000mL deitar um pouco de água destilada. Verter cuidadosamente os 86mL de ácido clorídrico e agitar muito bem. - Deixar arrefecer e completar o volume com água destilada. <p>Hidróxido de sódio 1 N</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pesar 40g de hidróxido de sódio (NaOH). - Dissolver em cerca de 700 mL de água destilada, deixar arrefecer e diluir a 1000mL. - Esta solução deve ser armazenada em frasco de plástico com rolha do mesmo material.
Material de Laboratório	<ul style="list-style-type: none"> - Balões volumétricos de 50 e 1000 mL - Pipetas graduadas e volumétricas - Provetas graduadas - Vidros de relógio
Equipamento	<ul style="list-style-type: none"> - Espectrofotómetro para utilizar a 537 nm, com células fotométricas de 1 cm - Balança analítica de precisão.
Tratamento da amostra	<ul style="list-style-type: none"> - Se o pH da amostra for superior a 10 e a alcalinidade total superior a 600 mg de CaCO₃/L, ajustar o pH entre 5 e 9 com ácido clorídrico 1 N, ou hidróxido de sódio 1 N. - Se for necessário, filtrar a amostra através de membrana filtrante com porosidade de 0,45μm.
Procedimento	<ul style="list-style-type: none"> - Medir 50 mL da amostra ou uma alíquota diluída a 50 mL. - Verter para balões volumétricos de 50 mL. - Adicionar 1,0 mL de N- (1-naftil-etilenodiamina). - Misturar imediatamente. - Aguardar pelo menos 10 minutos, mas nunca mais de 2 horas. - Medir a absorvância da cor desenvolvida no espectrofotómetro a 537 nm. Utilizar a curva de calibração que relaciona as concentrações de nitrito com a absorvância correspondente (disponível no laboratório). - Realizar os ensaios em duplicado - Realizar um ensaio em branco utilizando o mesmo procedimento, usando água destilada em vez da amostra.
Resultados	A concentração de azoto nitroso (NO ₂ -N) é obtida a partir da curva de calibração.
Gestão de Resíduos	Neste caso não existem resíduos que necessitem de um tratamento especial. Podem ser descarregados para o sistema de saneamento.




Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

Laboratórios Ciências do Ambiente III

Determinação	Nitratos
Método	Método da Brucina
Objectivo	Definição dos procedimentos para a determinação dos Nitratos pelo método da Brucina.
Princípio do Método	O ião nitrato reage com a brucina em meio ácido. A coloração amarela resultante é determinada por espectrofotometria a 410nm. Este método aplica-se a concentrações de nitrato compreendidas entre 1 e 50 mg NO ₃ /L.
Interferências	As principais interferências são: - Salinidade, matéria orgânica, nitritos, agentes oxidantes e redutores. - O efeito da salinidade é eliminado pela adição de cloreto de sódio no ensaio em branco e nos padrões. - A interferência devida ao nitrito é eliminada pela utilização do ácido sulfanílico. - Os iões Fe(II), Fe(III) e Mn(IV) originam uma fraca influência positiva, mas em concentrações inferiores a 1mg/L é desprezável.
Reagentes (Soluções já preparadas e disponíveis no Laboratório)	-Nota: Todas as soluções devem ser preparadas com água destilada isenta de nitratos e nitritos. Solução de ácido sulfúrico (500 + 75) – Adicionar lentamente 500 mL de ácido sulfúrico concentrado (H ₂ SO ₄ , d = 1,84), a 75 mL de água destilada. Arrefecer à temperatura ambiente antes de utilizar. - Armazenar em frasco de vidro. Solução de brucina – ácido sulfanílico - Pesar 1 g de sulfato de brucina (C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄) ₂ H ₂ SO ₄ .7H ₂ O e 0,1 g de ácido sulfanílico NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H, e dissolver em 70 mL de água destilada quente. - Adicionar 3 mL de HCl conc. (d= 1,18). - Deixar arrefecer, misturar e diluir a 100 mL com água destilada. - Guardar em frasco escuro a 5°C. - Esta solução é estável durante vários meses. A coloração rosa que se desenvolve lentamente não a altera.
Equipamento	- Espectrofotómetro com células de 1 cm de percurso óptico
Tratamento da amostra	- Se necessário, filtrar a amostra para remover a turvação. - Para corrigir a cor da própria amostra, faz-se um duplicado da amostra ao qual


	se adicionarão todos os reagentes excepto a solução de brucina.
Curva de calibração	Disponível para utilização.
Procedimento	<p>Pipetar 5 mL de amostra filtrada, ou uma alíquota diluída a 5 mL, para um matraz de 100mL.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Juntar 1mL de brucina. - Adicionar 10mL de ácido sulfúrico (500+75). - Homogeneizar. - Colocar o matraz no escuro durante 10 minutos. - Juntar 10mL de água destilada e colocar no escuro mais 20 minutos - Medir a absorvância a um comprimento de onda de 410nm. - Utilizar a curva de calibração que relacione as concentrações de nitrato com a absorvância correspondente. <p>Nota:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Realizar os ensaios em duplicado - Realizar um ensaio em branco utilizando o mesmo procedimento, usando água destilada em vez da amostra e omitindo a adição da brucina.
Resultado	<p>A concentração em nitratos NO₃-N é dada pela curva de calibração:</p> <p>Pretendendo-se o resultado expresso em NO₃, aplicar o factor de conversão.</p> <p style="text-align: center;">1mg N () 4,43 mg de NO₃</p>
Gestão de Resíduos	Neste caso não existem resíduos que necessitem de um tratamento especial. Podem ser descarregados para o sistema de saneamento.

	Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
	Laboratórios Ciências do Ambiente III

Determinação	CQO numa água residual
Método	Método de refluxo fechado
Objetivo	Definição dos procedimentos para a determinação da Carência Química de Oxigénio pelo método do refluxo fechado
Princípio do Método	<p>O método baseia-se no facto de muitos compostos orgânicos serem oxidados pelo dicromato de potássio, em meio ácido, à temperatura de ebulição:</p> $C_n H_a O_b N_c + dCr_2O_7^{2-} + (8d + c)H^+ \xrightarrow{\Delta} nCO_2 + \frac{(a + 8d - 3c)}{2}H_2O + cNH_4^+ + 2dCr^{3+}$ <p>onde $d = (2n/3 + a/6 - b/3 - c/2)$</p> <p>Durante a digestão o crómio passa do seu estado hexavalente (VI) para o seu estado trivalente (III). A quantificação do crómio que reagiu com a matéria orgânica é realizada espectrofotometricamente tirando vantagem de o ião dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), que absorve fortemente a $\lambda = 420$ nm, durante a oxidação da matéria orgânica se transformar em Cr^{3+}, que absorve a $\lambda = 600$ nm.</p> <p>Para valores de CQO entre 100 e 900 mg/L, determina-se o aumento de Cr^{3+} na região dos 600 nm.</p> <p>Valores de CQO inferiores a 90 mg/L podem ser determinados seguindo a diminuição do $Cr_2O_7^{2-}$ a 420 nm. De notar que o Cr^{3+} apresenta também uma pequena absorção a 420 nm, mas o seu efeito é eliminado no procedimento de calibração.</p>
Interferências	<ul style="list-style-type: none"> - O método é sensível a certas interferências, a mais importante das quais é devida à oxidação de constituintes inorgânicos, tais como: Cloretos, nitritos, Fe (II), e sulfuretos. - A interferência devido aos cloretos pode ser atenuada pela adição de sulfato de mercúrio, mas não pode ser evitada. - A adição de ácido sulfúrico tem que ser efetuada com muito cuidado, para evitar a perda de algumas substâncias voláteis, uma vez que se dá um aumento de temperatura. - Os compostos orgânicos voláteis não oxidam de forma apreciável, podendo, no entanto, aumentar-se a extensão da reação adicionando sulfato de prata como catalisador. - Por sua vez o sulfato de prata reage com o Iodo, Bromo e Cloro, formando precipitados que são apenas parcialmente oxidáveis. As dificuldades resultantes da presença destes halogéneos podem ser largamente superadas, embora não completamente, por complexação com sulfato de mercúrio ($HgSO_4$).
Equipamento	<p>Bloco de aquecimento para operar a 150 ± 2 °C, com orifícios para acomodar os tubos de digestão.</p> <p>- Espectrofotómetro.</p>

Material de Laboratório	<ul style="list-style-type: none"> - Pipetas graduadas e volumétricas - Tubos de digestão (16x10 mm)
Reagentes (soluções já preparadas e disponíveis no laboratório)	<p>Solução padrão de hidrogenoftalato de potássio (KHP)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Triture levemente e depois seque em estufa a 110 °C, até peso constante. Dissolva 425 mg hidrogenoftalato de potássio (HOCC6H4COOK) em água destilada e dilua até 1000 mL. O KHP tem uma CQO teórica de 1.176 mg O₂/mg, e a solução anterior tem uma CQO teórica de 500 mg/L. <p>Solução de digestão, para concentrações altas</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pesar 10,216 g de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), previamente seco, a 150 °C, numa estufa durante 2 horas e adicionar a cerca de 500 mL de água destilada num balão de 1000 mL. Adicionar 167 mL de H₂SO₄ concentrado e 33,3 g de HgSO₄. Dissolver, arrefecer à temperatura ambiente e diluir até perfazer o volume de 1000 mL. <p>Solução de digestão, para concentrações baixas</p> <ul style="list-style-type: none"> - Preparar como a solução anterior, mas usando apenas 1,022g de dicromato de potássio. <p>Solução catalisadora (reagente de ácido sulfúrico)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Adicionar sulfato de prata a ácido sulfúrico concentrado, na proporção de 5,5 g de sulfato de prata por kg de ácido sulfúrico (demora 1 ou 2 dias até completa dissolução do sulfato de prata).
Procedimento	<p><u>Atenção: Neste trabalho lida com soluções ácidas muito concentradas. Sempre que as manipular deverá usar óculos de protecção (o uso de bata e luvas é sempre obrigatório!). Tenha também em atenção que a adição de ácidos origina um aumento considerável na temperatura da solução, não se devendo esquecer de segurar os recipientes pela parte superior para evitar queimar-se.</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Realizar paralelamente a análise da amostra e do ensaio em branco (ambos em duplicado). <p><u>Tratamento da amostra:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Adicione ao tubo de digestão (16x100 mm): <ul style="list-style-type: none"> 2,50 mL de amostra 1,50 mL de solução de digestão 3,50 mL de reagente de ácido sulfúrico - Para o ensaio em branco, substitua a amostra por água destilada. - Colocar o tubo de digestão no bloco de aquecimento à temperatura de 150 °C, durante 2 horas. Não esquecer de colocar o escudo protetor. Os tubos de digestão podem estar pressurizados devido aos gases gerados durante a digestão, pelo que deve usar luvas e óculos protetores no seu manuseamento. Nunca esquecer de adicionar ácido sulfúrico, caso contrário gerar-se-ão pressões altas e perigosas a 150 °C! - Arrefecer lentamente à temperatura ambiente para evitar a formação de precipitado. <p>Determinação do dicromato</p> <ul style="list-style-type: none"> - Misture o conteúdo do tubo de digestão e deixe sedimentar a matéria em suspensão

	<p>assegurando que o percurso ótico está livre.</p> <p>- Registe a absorvância de cada amostra ao número de onda selecionado (420 ou 600 nm):</p> <p><u>Valores de CQO entre 100 e 900 mg/L</u></p> <p>- 600 nm (determinação do Cr_3^+), use um branco não digerido como solução de referência. Analise o branco digerido para confirmar a qualidade dos reagentes e determinar a CQO do branco, subtraindo-a ao CQO da amostra.</p> <p><u>Valores de CQO inferiores a 90 mg/L</u></p> <p>- 420 nm (determinação do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), use água destilada como referência. A absorvância do branco não digerido dará a absorção inicial do dicromato. A amostra digerida originará uma absorvância menor porque durante a oxidação da matéria orgânica há uma diminuição do ião dicromato. Determine a absorvância do branco digerido. A diferença entre as absorvâncias da amostra digerida e do branco digerido resulta do CQO da amostra. Para este número de onda, a curva de calibração foi determinada medindo a diferença entre as absorvâncias do branco digerido e do padrão digerido em função da CQO de cada padrão.</p>
Cálculos	<p>A Carência Química de Oxigênio na amostra é calculada a partir da curva de calibração fornecida na aula, sendo normalmente apresentada em mg de O_2/L. O resultado apresenta-se arredondado às décimas.</p>
Gestão de resíduos	<p>Os resíduos desta determinação são altamente ácidos, e contêm mercúrio, prata e crômio.</p> <p>São recolhidos em bidões de plástico e posteriormente mandados para empresas de recolha de resíduos industriais</p>


	Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
	Laboratórios Ciências do Ambiente III

Determinação	CQO numa água residual
Método	Método de refluxo aberto
Objetivo	Definição dos procedimentos para a determinação da Carência Química de Oxigénio pelo método do refluxo fechado
Princípio do Método	<p>O método baseia-se no facto de muitos compostos orgânicos serem oxidados pelo dicromato de potássio, em meio ácido, à temperatura de ebulição:</p> $C_n H_a O_b N_c + dCr_2O_7^{2-} + (8d + c)H^+ \xrightarrow{\Delta} nCO_2 + \frac{(a + 8d - 3c)}{2}H_2O + cNH_4^+ + 2dCr^{3+}$ <p>onde $d = (2n/3 + a/6 - b/3 - c/2)$</p> <p>A amostra é mantida em refluxo numa solução fortemente ácida com uma quantidade conhecida de $K_2Cr_2O_7$ em excesso. Após a digestão, o remanescente $K_2Cr_2O_7$ que não foi reduzido é titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal:</p> $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ <p>A quantidade de matéria orgânica oxidável é calculada em termos de equivalentes de oxigénio.</p>
Interferências	<ul style="list-style-type: none"> - O método é sensível a certas interferências, a mais importante das quais é devida à oxidação de constituintes inorgânicos, tais como: Cloretos, nitritos, Fe (II), e sulfuretos. - A interferência devido aos cloretos pode ser atenuada pela adição de sulfato de mercúrio, mas não pode ser evitada. - A adição de ácido sulfúrico tem que ser efectuada com muito cuidado, para evitar a perda de algumas substâncias voláteis, uma vez que se dá um aumento de temperatura. - Os compostos orgânicos voláteis não oxidam de forma apreciável, podendo, no entanto, aumentar-se a extensão da reacção adicionando sulfato de prata como catalisador. - Por sua vez o sulfato de prata reage com o Iodo, Bromo e Cloro, formando precipitados que são apenas parcialmente oxidáveis. As dificuldades resultantes da presença destes halogéneos podem ser largamente superadas, embora não completamente, por complexação com sulfato de mercúrio ($HgSO_4$).
Reagentes (soluções já preparadas e disponíveis no)	<p>Solução padrão de dicromato de potássio 0,250N (0,0417 M)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pesar 12,259 g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), previamente seco, a 103°C, numa estufa durante 2 horas. - Dissolver o dicromato de potássio em água destilada e perfazer o volume de 1000mL.

laboratório)	<p>Solução padrão de dicromato de potássio 0,025N (0,00417M) – Pipetar 100 mL da solução padrão de dicromato de potássio 0,25N para um balão volumétrico de 1L e perfazer o volume com água destilada.</p> <p>Solução catalisadora – Adicionar sulfato de prata a ácido sulfúrico concentrado, na proporção de 5,5 g de sulfato de prata por kg de ácido sulfúrico (demora 1 ou 2 dias até completa dissolução do sulfato de prata).</p> <p>Solução indicadora de ortofenantrolina – Sulfato de ferro II - Dissolver 1,485 g de 1,10-fenantrolina e 0,695 g de sulfato de ferro II em 100 mL de água. O complexo ortofenantrolina - sulfato de ferro II pode ser adquirido já preparado sob a designação comercial de ferroína.</p> <p>Solução titulante de sulfato de ferro II e amónio (sulfato ferroso amoniacal), aproximadamente 0,25 N. - Pesar 98,0 g de sulfato ferroso amoniacal. Dissolver em água destilada e verter para um balão volumétrico de 1000 mL. - Adicionar lentamente 20 mL de ácido sulfúrico deixando arrefecer. - Perfazer o volume de 1000 mL. É necessário fazer a sua padronização, utilizando uma solução padrão de dicromato de potássio 0,25 N.</p> <p>Solução titulante de sulfato de ferro II e amónio (sulfato ferroso amoniacal), aproximadamente 0,025 N - Diluir com água destilada, 100 mL da solução de sulfato de ferro II e amónio 0,25 N em 1000 mL. Proceder à padronização frequente, usando a solução de dicromato de potássio 0,025 N.</p> <p>Sulfato de prata – Em pó</p> <p>Sulfato de mercúrio – Em pó</p>
Titulação da solução de sulfato ferroso amoniacal	<p>É necessário, antes de realizar um ensaio, proceder a uma titulação, de modo a calcular o título da solução de sulfato de ferro II e amónio como se descreve a seguir:</p> <p>Determinação do título da solução de sulfato de ferro II e amónio: - Medir 10 mL de solução padrão de dicromato de potássio 0,250 N e diluir com água destilada até cerca de 100 mL. - Adicionar lentamente 30 mL de ácido sulfúrico concentrado e deixar arrefecer. - Colocar a solução de sulfato de ferro II e amónio numa bureta e proceder à titulação, usando como indicador 2 a 3 gotas de solução de ferroína, até viragem de azul esverdeado para vermelho acastanhado.</p> <p>Cálculos</p> $10,00 \times 0,25 = V \times N$ <p>V - é o valor de sulfato de ferro II e amónio gasto na titulação N - é a normalidade do sulfato de ferro II e amónio que queremos determinar.</p>


<p>Procedimento</p>	<p>Atenção: Neste trabalho lida com soluções ácidas muito concentradas. Sempre que as manipular deverá usar óculos de protecção (o uso de bata e luvas é sempre obrigatório!).</p> <p>Tenha também em atenção que a adição de ácidos origina um aumento considerável na temperatura da solução, não se devendo esquecer de segurar os recipientes pela parte superior para evitar queimar-se.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Realizar paralelamente a análise da amostra (em duplicado) e do ensaio em branco. - Realizar a titulação da solução de sulfato ferroso amoniacal apenas depois de colocar as amostras a digerir. <p><u>Amostras com CQO > 50 mg O₂/L</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Pesar 0,4 g de sulfato de mercúrio e colocar no tubo de digestão. - Adicionar 20 mL de amostra e misturar bem (se a amostra tiver grande quantidade de cloretos, é necessário adicionar maior quantidade de sulfato de mercúrio, mantendo-se a razão HgSO₄/Cl- em 10:1). - Juntar lentamente 5 mL de solução catalisadora, agitar com cuidado, até completa dissolução do sulfato de mercúrio. - Juntar 10 mL de solução de dicromato de potássio 0,250 N, seguida de adição lenta de 25 mL de solução catalisadora, agitando cuidadosamente. - Colocar algumas esferas de vidro. - Ligar o condensador ao tubo de digestão, colocando-o no digestor, a 150 °C, durante duas horas. - Deixar arrefecer até á temperatura ambiente. - Lavar o condensador com um pouco de água destilada. - Transferir a amostra digerida, para um matraz. - Lavar com água destilada o tubo de digestão e adicionar essa água de lavagem ao conteúdo do matraz, até ao volume de cerca 100 mL. - Titular com a solução de sulfato de ferro II e amónio 0,25N, (previamente titulada), em presença de 2 gotas de indicador ferroína. O ponto de viragem é indicado pela mudança de cor, de azul esverdeado para vermelho acastanhado. <p>Paralelamente é necessário fazer um ensaio em branco:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Medir 20 mL de água destilada em vez dos 20 mL de amostra e proceder à determinação de igual modo. <p>Se a amostra contém um baixo valor de CQO, deve-se proceder do mesmo modo, substituindo as soluções 0,250 N de dicromato de potássio e sulfato de ferro II e amónio por soluções de 0,025N.</p>
<p>Cálculos</p>	<p>A Carência Química de Oxigénio na amostra é, então, determinada pela expressão:</p> $CQO = \frac{(a - b) \times N \times 8000}{V}$ <p>Em que:</p> <ul style="list-style-type: none"> a - Volume de solução titulante gasto no ensaio em branco, mL b - Volume da solução titulante gasto na determinação executada com a amostra, mL V – Volume de amostra utilizado para a determinação, mL. N – Concentração da solução titulante (solução de sulfato ferro II e amónio). <p>Apresentação do resultado</p> <p>A CQO determinada pelo método de refluxo aberto é normalmente apresentada em</p>

	mg de O ₂ /L. O resultado apresenta-se arredondado às décimas.
Gestão de resíduos	Os resíduos desta determinação são altamente ácidos, e contêm mercúrio, prata e crómio. São recolhidos em bidões de plástico e posteriormente mandados para empresas de recolha de resíduos industriais.

	Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
	Laboratórios Ciências do Ambiente III

Determinação	Carbono Orgânico Dissolvido (COD) numa água residual
Método	Combustão a alta temperatura
Objetivo	Definição dos procedimentos para a determinação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) numa água residual
Princípio do Método	<p><u>Determinação do carbono total (CT):</u> A amostra é injetada numa câmara de reação que se encontra a alta temperatura (T=680°C) contendo um enchimento de um catalisador de oxidação. A água é vaporizada e o carbono orgânico é oxidado a CO₂. O CO₂ resultante da oxidação da matéria orgânica e do carbono inorgânico é depois transportado por um gás de arraste e é medido por intermédio de um analisador de infravermelho.</p> <p><u>Determinação do carbono inorgânico (CI):</u> Mede-se o carbono inorgânico (resultante do carbonato, bicarbonato e CO₂ livre) injetando a amostra numa câmara de reação onde é acidificada. Em condições ácidas, todo o carbono inorgânico é convertido em CO₂, o qual é transferido para o detetor e medido. Nestas condições o carbono orgânico não é oxidado e apenas se quantifica o carbono inorgânico.</p> <p><u>Determinação do carbono orgânico total (COT):</u> O carbono orgânico total (COT) é obtido por diferença (COT=CT-CI).</p> <p><u>Determinação do carbono orgânico Dissolvido (COD):</u> Determinado de modo idêntico ao COT, com a alteração de filtrar previamente a amostra usando um filtro de 0,45 µm.</p>
Interferências	<p>A remoção do carbono inorgânico (carbonato e bicarbonato) por acidificação e purga com um gás de arraste origina a perda de compostos orgânicos voláteis.</p> <p>Algumas partículas de maiores dimensões contendo carbono não conseguem entrar na agulha de injeção de amostra.</p> <p>Na determinação do carbono orgânico dissolvido (COD), onde é necessário filtrar a amostra, pode haver interferências resultantes da adsorção/desorção de matéria orgânica no filtro. Esta interferência pode ser eliminada fazendo o branco com água destilada previamente filtrada.</p>
Reagentes	<p>Ácido fosfórico - Preparado de acordo com as instruções do fabricante do analisador de carbono orgânico total</p> <p>Padrão para carbono orgânico (1,00mL=1,00mg carbono) - Dissolver 2,1254 g de biftalato de potássio anidro (C₈H₅KO₄) em água isenta de carbono e diluir para 1000 mL. Preservar acidificando com H₃PO₄ ou H₂SO₄ a pH≤2 e guardar a 4°C.</p>


	<p>Padrão para carbono inorgânico (1,00mL=1,00mg carbono)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dissolver 4,4122 g de carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) em água, adicionar 3,497g de bicarbonato de sódio anidro (NaHCO_3) e diluir para 1000 mL. Manter a solução bem fechada. Não acidificar.
Material de laboratório	<ul style="list-style-type: none"> - Material de vidro
Equipamento	<ul style="list-style-type: none"> - Analisador de carbono orgânico total, usando o método de combustão. - Acessórios de amostragem, injeção e preparação de amostras, descritos pelo fabricante. - Sistema de filtração por vácuo.
Procedimento	<p>Preparação da amostra</p> <ul style="list-style-type: none"> - Filtrar cerca de 50 mL de amostra através de um filtro com diâmetro de poros de $0,45\mu\text{m}$, usando o sistema de filtração por vácuo. - Preparar um branco usando água destilada em vez da amostra. <p>Operação do equipamento</p> <ul style="list-style-type: none"> - Seguir as instruções do fabricante disponíveis no laboratório. - O equipamento permite a determinação separada do carbono inorgânico e do carbono total. O valor de carbono orgânico dissolvido é obtido por diferença dos dois valores anteriores. <p>Curvas de calibração</p> <ul style="list-style-type: none"> - Disponíveis no laboratório e já inseridas no programa de controlo do equipamento
Cálculos	<p>O teor de carbono orgânico dissolvido é obtido por diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico.</p> <p>Todos estes valores são fornecidos pelo equipamento no final de cada ensaio. As curvas de calibração do carbono total e carbono inorgânico estão já inseridas no software do equipamento.</p>
Gestão de resíduos	<p>Neste ensaio praticamente não há resíduos.</p>

	Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
	Laboratórios Ciências do Ambiente III

Determinação	Azoto Kjeldahl (NTK) numa água residual
Método	Método de Kjeldahl
Objetivo	Definição dos procedimentos para a determinação do Azoto Kjeldahl
Princípio do Método	<p>O Azoto Kjeldahl é a soma do azoto amoniacal com o azoto orgânico. Na presença de sulfato de potássio (K_2SO_4), sulfato cúprico ($CuSO_4$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), o azoto, na forma de amins de muitos compostos orgânicos, é convertido em sulfato de amónio ($(NH_4)_2SO_4$). O amoníaco livre (NH_3) também é convertido a NH_4^+.</p> <p>Após a adição de uma base, o amoníaco é destilado em meio alcalino e absorvido em ácido sulfúrico.</p> <p>O NH_3 é depois determinado por eléctrodo seletivo.</p>
Interferências	<ul style="list-style-type: none"> - Durante a digestão, o nitrato em concentração superior a 10mg/L pode oxidar parte da amónia resultante da digestão do azoto orgânico (interferência negativa). - Com matéria orgânica suficiente, o nitrato pode ser reduzido a amónia (interferência positiva). - A interferência da presença de sais inorgânicos pode ser minimizada por adição de 1mL de H_2SO_4 /g de sal.
Equipamento	<ul style="list-style-type: none"> - Bloco de aquecimento - Hotte - Medidor de pH/mV e eléctrodo seletivo de amónia
Material de Laboratório	<ul style="list-style-type: none"> - Balões volumétricos de 1000mL - Balões volumétricos de 100mL - Matrazes de 100 mL - Goblés de 150mL - Pipetas graduadas e volumétricas - Material de vidro para destilação (Balões, Curvas de ligação, curva de recolha de destilado, condensadores) - Provetas graduadas - Cacos de porcelana - Tubos de digestão de 300 mL - Balões de destilação de 2 tubuladuras de 500mL
Reagentes	<p>Solução de digestão</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dissolver 134 g de sulfato de potássio (K_2SO_4) e 7,3g de sulfato cúprico ($CuSO_4$) em cerca de 800 mL de água destilada. Adicionar cuidadosamente 134 mL de ácido sulfúrico concentrado. - Deixar arrefecer até à temperatura ambiente e diluir até 1000 mL com água destilada. Misturar bem. - Manter à temperatura de 20°C para não cristalizar


	<p><u>Solução de ácido sulfúrico 0,04N</u> - Diluir 1,0 mL de ácido sulfúrico concentrado para 1000mL.</p> <p><u>Solução de NaOH /EDTA -10N</u> - Dissolver 400g de NaOH em 800mL de água destilada. - Adicionar 45,2g de EDTA–sal tetrassódico (Na₄EDTA.4 H₂O). - Agitar até completa dissolução - Arrefecer e diluir a 1000mL</p> <p><u>Solução hidróxido de sódio – tiosulfato de sódio</u> - Dissolver 500g de hidróxido de sódio (NaOH) e 25g de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃.5 H₂O), em água destilada e diluir a 1000mL.</p>												
<p>Procedimento</p>	<p>O volume de amostra a utilizar, deve ser escolhido de acordo com a seguinte tabela:</p> <table border="1" data-bbox="560 808 1390 1155"> <thead> <tr> <th>Azoto orgânico na amostra mg/L</th> <th>Volume de amostra mL</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0 –1</td> <td>500</td> </tr> <tr> <td>1 -10</td> <td>250</td> </tr> <tr> <td>10 -20</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>20 -50</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>50 -100</td> <td>25</td> </tr> </tbody> </table> <p>No presente trabalho utilize 50 mL de amostra.</p>	Azoto orgânico na amostra mg/L	Volume de amostra mL	0 –1	500	1 -10	250	10 -20	100	20 -50	50	50 -100	25
Azoto orgânico na amostra mg/L	Volume de amostra mL												
0 –1	500												
1 -10	250												
10 -20	100												
20 -50	50												
50 -100	25												
<p>Digestão</p>	<p>Atenção: Neste trabalho lida com soluções ácidas muito concentradas. Sempre que as manipular deverá usar óculos de protecção (o uso de bata e luvas é sempre obrigatório!).</p> <p>Tenha também em atenção que a adição de ácidos origina um aumento considerável na temperatura da solução, não se devendo esquecer de segurar os recipientes pela parte superior para evitar queimar-se.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Depois de escolhido, o volume de amostra é medido para um tubo de digestão de 300 mL. - Adicionar cuidadosamente 10 mL de solução de digestão. - Colocar algumas esferas de vidro e agitar. - Seleccionar o programa de temperatura n.º2 do bloco de aquecimento. - Colocar os tubos de digestão no bloco de aquecimento e deixar digerir, até que não se observe a libertação de fumos e a solução apresente um aspecto transparente. - Este aquecimento tem que ser efectuado dentro da hotte. <p>A digestão envolve os seguintes passos:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Remoção do excesso de água, deixando o ácido sulfúrico atacar a matéria orgânica. 2. Formação de fumos brancos – p.e. Ácido sulfúrico. A digestão começa. 3. A mistura fica negra devido à acção de desidratação do ácido sulfúrico na matéria orgânica. 4. Oxidação do carbono. A ebulição é caracterizada por formação de pequenas bolhas 												

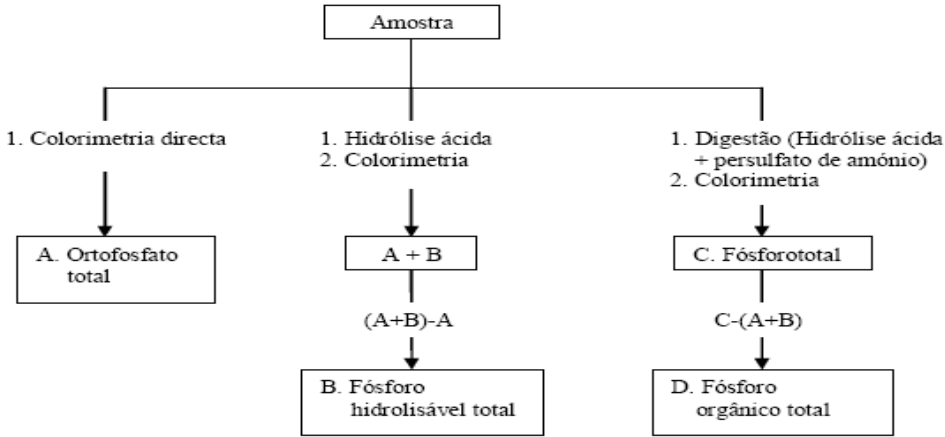
	<p>devido à libertação de SO₂ e CO₂.</p> <p>5. A destruição completa da matéria orgânica é indicada pela clarificação da amostra.</p> <p>6. A digestão deve continuar pelo menos mais 20 min após a clarificação da amostra para garantir a destruição completa da matéria orgânica.</p>
Destilação	<ul style="list-style-type: none"> - Deixa-se arrefecer a solução proveniente da digestão. - Dilui-se com água destilada e transfere-se para um balão de destilação de 500mL. - Perfaz-se um volume de ± 300 mL. <p>O restante procedimento é igual ao do método “Azoto amoniacal”</p>
Cálculos	O resultado é expresso em mg de N-NH ₃ por litro
Gestão de resíduos	Os resíduos devem ser misturados e neutralizados antes de serem descarregados para o sistema de saneamento

	Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
	Laboratórios Ciências do Ambiente III

Determinação	Azoto amoniacal
Método	Método do elétrodo seletivo após destilação
Objetivo	Definição dos procedimentos para a determinação do azoto amoniacal, pelo método do elétrodo seletivo após destilação
Princípio do Método	<p>A amostra é tamponada a pH 9,5, por adição de uma solução tampão de borato, para diminuir a hidrólise dos compostos orgânicos azotados e para deslocar o equilíbrio do ião amónio para a direita, libertando-se como um gás:</p> $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ <p>Na prática, toda a amónia é libertada quando estão destilados 20 ml de água, para amostras de 50 a 100 ml. O destilado é recolhido através de um condensador para um frasco recebedor que contém uma solução ácida. Esta solução ácida converte a amónia (no estado gasoso) em ião amónio (reação inversa da anterior). O teor de azoto amoniacal é determinado utilizando um elétrodo seletivo de amónia.</p>
Equipamento	<ul style="list-style-type: none"> - Manta de aquecimento - Medidor de pH/mV e elétrodo seletivo de amónia
Material de Laboratório	<ul style="list-style-type: none"> - Balões de destilação de 250mL - Matrazes de 100 mL - Pipetas graduadas e volumétricas - Material de vidro para destilação (balões, curvas de ligação, curva de recolha de destilado, condensadores). - Provetas graduadas - Goblés - Cacos de porcelana.
Reagentes (Soluções já preparadas e disponíveis no Laboratório)	<p><u>Solução de hidróxido de sódio 6 N</u> - Pesar 240g de hidróxido de sódio e dissolver em cerca de 700 mL de água destilada. Perfazer o volume em balão volumétrico de 1000 mL.</p> <p><u>Solução de tetraborato de sódio</u> - Pesar 9,5g de tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e diluir a 1000mL com água destilada. Esta solução tem uma concentração aproximada de 0,025M.</p> <p><u>Solução tampão de borato</u> - Medir 88mL de NaOH 0,1N e adicionar a 500mL de solução de tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) \pm 0,025M.</p> <p><u>Solução de ácido sulfúrico 0,04N</u> - Diluir 1,0 mL de ácido sulfúrico concentrado para 1000mL.</p>

	<p><u>Solução de NaOH / EDTA - 10N</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Dissolver 400g de NaOH em 800ml de água destilada. - Adicionar 45,2g de EDTA – sal tetrassódico (Na₄EDTA.4H₂O) - Agitar até completa dissolução. - Arrefecer e diluir a 1000mL.
Procedimento	<ul style="list-style-type: none"> - Medir 100mL de amostra para um balão de destilação de 250mL. - Colocar vários cacos de porcelana no balão. - Adicionar 25 mL de solução tampão de borato e 2 gotas de solução de fenolftaleína. - Montar o conjunto de destilação. - Para um matraz de 100 mL, medir 20 mL de solução de ácido sulfúrico 0,04N, para receber o destilado. - Garantir que a extremidade da longa fique mergulhada na solução de ácido sulfúrico. - Adicionar a solução de NaOH 6N, até que a amostra fique com uma cor rosa fixa (3 gotas). Esta mistura deve ser cuidadosamente efectuada, para evitar a libertação de NH₃ gasoso. - Proceder à destilação até se obter um volume de cerca de 80 mL. - Transferir a solução do matraz para um balão aferido de 100mL e perfazer o volume com água destilada. - Transferir o conteúdo do balão para um goblé de 150mL e determinar a concentração de azoto amoniacal pelo método do eléctrodo selectivo.
Determinação da amónia com o eléctrodo selectivo	<p>1. Verificação do eléctrodo</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colocar 100mL de água destilada num goblé de 150mL. - Mergulhar o eléctrodo na amostra. - Juntar 1mL de solução de NH₄Cl (1000mg/L de NH₃). - Colocar uma barra magnética. - Juntar 1mL de solução de NaOH/EDTA. - Agitar e fazer a leitura ao fim de 5 minutos. Registrar o valor. - Adicionar à solução anterior 10mL de solução de cloreto de amónia (NH₄Cl) - Continuar a agitar e fazer a leitura (mV) ao fim de 5 minutos. Registrar o valor. - A diferença das leituras deve situar-se entre 54 e 60mV. <p>2. Análise</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mergulhar o eléctrodo no goblé que contém a solução a analisar - Colocar a barra magnética. - Agitar - Juntar 1mL de solução de NaOH/EDTA – 10 N - Fazer a leitura (mV) ao fim de 5 minutos. - Com o valor obtido determinar a concentração de N_{amoniacal}, usando a curva de calibração fornecida.
Cálculos	O resultado é expresso em mg de N-NH ₃ por litro
Gestão de resíduos	Os resíduos devem ser misturados e neutralizados antes de descarregados para o sistema de saneamento

	Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
	Laboratórios Ciências do Ambiente III

Determinação	Fósforo solúvel – ortofosfato
Método	Método do ácido ascórbico
Objetivo	Definição do procedimento para a determinação de sulfatos numa água ou efluente.
Princípio do Método	<p>O molibdato de amónio reage com o ortofosfato em meio ácido, originando o ácido fosfomolibdico. Este é reduzido pela adição de ácido ascórbico, formando-se um complexo de coloração azul, cuja intensidade de cor é lida no espectrofotómetro a um comprimento de onda de 880nm.</p> <p>A presença de tartarato duplo de potássio e antimónio torna a coloração mais intensa e a reacção mais rápida à temperatura ambiente.</p> <p>No ambiente, o fósforo encontra-se principalmente na forma de ortofosfatos (Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), polifosfatos ($\text{Na}_3(\text{PO}_3)_6$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) e fósforo orgânico. A análise laboratorial dos polifosfatos (fósforo hidrolisável) e do fósforo orgânico requer a sua transformação, numa etapa inicial, em ortofosfatos, os primeiros através de uma hidrólise ácida e os segundos de uma digestão (ver Figura 1). Se a amostra for previamente filtrada (filtro de $0,45 \mu\text{m}$) obtêm-se as formas solúveis, caso contrário, as totais.</p> <div style="text-align: center;">  <pre> graph TD Amostra[Amostra] --> Path1[1. Colorimetria directa] Amostra --> Path2[1. Hidrólise ácida 2. Colorimetria] Amostra --> Path3[1. Digestão (Hidrólise ácida + persulfato de amónio) 2. Colorimetria] Path1 --> A[A. Ortofosfato total] Path2 --> AB[A + B] AB --> BA["(A+B)-A"] BA --> B[B. Fósforo hidrolisável total] Path3 --> C[C. Fósforototal] C --> CA["C-(A+B)"] CA --> D[D. Fósforo orgânico total] </pre> </div>
Interferências	<ul style="list-style-type: none"> - Os arseniatos reagem com o molibdato de amónio dando origem a um composto de cor azul, que é lido também ao mesmo comprimento de onda, conduzindo, portanto, a um resultado por excesso. - Esta influência só se verifica para concentrações de arseniato superiores a $0,1 \text{mg/L}$. - O crómio hexavalente e os nitritos interferem dando resultados inferiores em 3%, em concentrações de $1,0 \text{mg/L}$, e inferiores a 10 e 15 %, em concentrações de 10mg/L de crómio e nitritos. - No comprimento de onda a que são feitas as leituras, a cor natural não tem interferência.

	- Nas águas com cor ou turvação intensa prepara-se um branco com adição de todos os reagentes, excepto o ácido ascórbico, e o tartarato de antimónio e potássio.
Equipamento	- Espectrofotómetro, com possibilidade de leitura a 880nm.
Material de Laboratório	<p>Balões volumétricos de 100, 500 e 1000mL</p> <ul style="list-style-type: none"> - Matrazes de 125 mL - Pipetas graduadas e volumétricas - Vidros de relógio <p>Nota – Todo o material de vidro utilizado nesta determinação, bem como o da amostragem, deve ser previamente lavado com solução de ácido clorídrico a 10% e passado várias vezes por água destilada, para eliminar a contaminação por detergentes.</p>
Reagentes (Excetando o reagente combinado, todas as outras soluções estão já preparadas e disponíveis no laboratório)	<p>Solução de molibdato de amónio (40g/L)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dissolver 20g de molibdato de amónio em 500 mL de água destilada. - Esta solução deve ser guardada em frasco de plástico a 4°C. <p>Solução de tartarato duplo de potássio e amónio (2,74g/L)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dissolver 1,3715 g de tartarato duplo de potássio e antimónio em 500 mL de água destilada. <p>Solução de ácido ascórbico 17,6 g/L</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dissolver 1,76g de ácido ascórbico em 100 mL de água destilada. - Esta solução deve ser guardada a 4°C, o que permite ser usada durante uma semana. <p>Ácido sulfúrico 5N (7+43)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Adicionar com cuidado 70 mL de ácido sulfúrico concentrado a 400 mL de água destilada. - Misturar bem e completar o volume a 500 mL. <p>Reagente combinado (reagente de coloração)</p> <p>Obtém-se por mistura dos reagentes acima mencionados, nas seguintes proporções:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 50 mL de ácido sulfúrico - 5 mL de solução de tartarato duplo de potássio e antimónio. - 15 mL de solução de molibdato de amónio - 30 mL de solução de ácido ascórbico <p>Nota – este reagente deve preparar-se no momento da utilização.</p> <p>Solução de hidróxido de sódio 1N (40 g/L)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dissolver 20 g de hidróxido de sódio em água destilada. - Deixar arrefecer e completar o volume de 500 mL. <p>Solução padrão de fósforo (1,00mL <math>\langle \rangle</math> 0,0025mg P)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pesar 0,2197g de dihidrogeno fosfato de potássio (H_2KPO_4) previamente seco durante uma hora a 105°C. - Dissolver em água destilada e completar rigorosamente o volume de 1000mL (1,00

	<p>mL <math>\langle \rangle</math> 0,05 mg P).</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pipetar 50 mL da solução anterior para balão graduado de 1000 mL, completar rigorosamente a 1000 mL com água destilada (1,00 mL <math>\langle \rangle</math> 0,0025 mg P).
Procedimento	<p>Preparar o reagente de coloração.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Caso seja necessário, filtrar a amostra com papel de filtro. - Se o teor de fósforo esperado exceder 25 g, é necessário diluir a amostra. - Pipetar 50 mL de amostra, tal e qual ou diluída para matrizes de 125 mL. - Juntar uma gota de fenolftaleína. - Se a amostra ficar rosa, é sinal que está alcalina e, nesse caso, junta-se ácido sulfúrico 5 N, gota a gota, até completo desaparecimento da cor rósea. - Adicionar 10 mL de reagente de coloração. - Aguardar o desenvolvimento da cor. - Ler a absorvância a 880 nm. - A leitura deve ser feita entre 10 a 30 minutos após a adição do reagente de coloração <p>Nota:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Realizar os ensaios em duplicado - Realizar um ensaio em branco utilizando o mesmo procedimento, usando água destilada em vez da amostra.
Cálculos	<p>Determinar o fósforo a partir da leitura da absorvância, e da respectiva curva de calibração.</p> $\text{Ortofosfato em mg P/L} = A \times 50/V$ <p>Em que</p> <p>A – mg/L de fósforo lido na curva</p> <p>V – volume de amostra em mL</p>
Gestão de resíduos	<p>Neste caso não existem resíduos que necessitem de um tratamento especial. Podem ser descarregados para o sistema de saneamento</p>

Fernando Pereira 2007/2008

TRABALHO 3 – ENSAIO LABORATORIAL DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO – APLICAÇÃO A UM EFLUENTE TÊXTIL.

OBJECTIVOS

Realizar ensaios em Jar Test de coagulação/floculação para remoção de cor de um efluente têxtil. Determinação do valor óptimo do pH e do efeito da adição de um floculante.

INTRODUÇÃO

Os processos de coagulação e floculação são muito importantes no tratamento de águas e efluentes, sendo normalmente o primeiro processo num tratamento integrado para remover a turvação e a cor. A coagulação ou destabilização da matéria coloidal consiste na agregação das partículas por processos físicos ou químicos. Os sais de alumínio ou ferro estão entre os coagulantes mais vulgarmente utilizados, permitindo a formação de flocos resultantes da precipitação do hidróxido metálico juntamente com as impurezas por ele neutralizadas. A Floculação resulta da formação de flocos maiores por formação de “pontes” entre as partículas já coaguladas e a cadeia de um polímero entretanto adicionado (floculante). Na figura 1 representa-se esquematicamente o processo de coagulação e floculação.

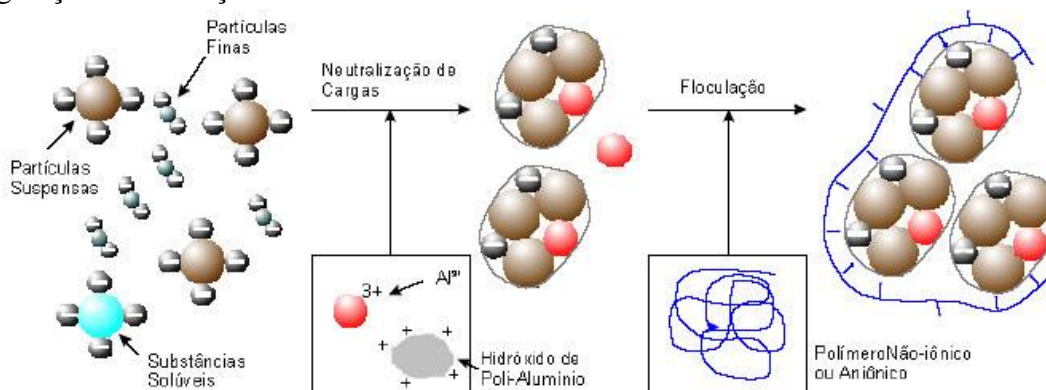


Figura 1 – Representação esquemática do processo de coagulação/floculação.

Adaptado de <http://www.kurita.com.br/adm/download/ETA.pdf>.

Os ensaios laboratoriais de coagulação/floculação, denominados de Jar Test, são importantes no auxílio ao dimensionamento de estações de tratamento e à sua operação. Os ensaios de Jar Test podem ainda ser utilizados para avaliar qualitativamente a velocidade de formação de flocos em função da energia fornecida (velocidade de agitação), a decantabilidade dos flocos formados e o aspeto da água sobrenadante.

MATERIAIS E REAGENTES

Equipamento Laboratorial:

- Jar Teste
- gobelés de 800 mL
- Pipetas volumétricas e proveta de 500 mL
- Vareta de vidro
- 2 medidores de pH
- Turbidímetro

Reagentes já preparados e disponíveis no laboratório

- Coagulantes: solução de 50 g/L de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ e solução de 12 g/L $Fe_2(SO_4)_3$
- Floculante: solução de 0,5 g/L de Magnafloc 155
- Soluções de H_2SO_4 com as seguintes concentrações: 1:1, 1,0N e 0,1N
- Soluções de NaOH de 0,1 N e 1,0N
- Solução de um efluente têxtil simulado.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Determinação da dosagem mínima de coagulante.
 - a. Num gobelé colocar 500mL do efluente e acertar o pH a 7.
 - b. Adicionar 1mL de coagulante, agitar com o auxílio de uma vareta de vidro e observar se houve formação de flocos. Repetir este passo até se formarem flocos e registrar o volume total de coagulante adicionado.
2. Determinação do pH ótimo
 - a. Em 6 gobelés adicionar 500 mL de efluente e a dose mínima de coagulante determinada no ponto 1.
 - b. Acertar o pH a 4 para o 1º gobelé, a 5 para o 2º, e assim sucessivamente até 9 para o 6º gobelé, adicionando solução de H_2SO_4 ou NaOH, tendo o cuidado de seleccionar a concentração mais adequada.
 - c. Colocar os gobelés no Jar Test. Seleccionar uma agitação rápida (150 rpm) durante 3 min, seguida de uma agitação lenta (20 rpm) durante 15 min e, finalmente, 15 min de repouso. (ver Manual de Apoio ao Utilizador do Jar Test, em anexo).
 - d. Registrar qualitativamente, para cada gobelé, o aspeto do sobrenadante, o tamanho dos flocos e a velocidade de sedimentação. Medir o pH final de cada ensaio.
 - e. Seleccionar o pH ótimo.
3. Determinação da dosagem ótima de coagulante
 - a. Em 6 gobelés adicionar 500 mL de efluente e doses crescentes (1mL) de coagulante a partir da mínima obtida no ponto 1.
 - b. Ajustar o pH de todos os gobelés ao pH ótimo determinado no ponto 2.

- c. Colocar os gobelés no Jar Test. Selecionar uma agitação rápida (150 rpm) durante 3 min, seguida de uma agitação lenta (20 rpm) durante 15 min e, finalmente, 15 min de repouso.
- d. Registrar qualitativamente, para cada gobelé, o aspeto do sobrenadante, o tamanho dos flocos e a velocidade de sedimentação.
- e. Para cada gobelé, retirar com a ajuda de uma pipeta uma amostra do sobrenadante (cerca de 25mL) e medir a turvação.
- f. Selecionar a dosagem ótima.

4. Avaliação do efeito da adição de um floculante

- a. Em 2 gobelés adicionar 500mL de efluente, a dosagem ótima de coagulante e acertar o pH ao valor ótimo.
- b. Repetir o ensaio no Jar Test, tal como nos casos anteriores, mas adicionando 1 mL de floculante (Magnafloc 155) no início da etapa de agitação lenta.
- c. Registrar qualitativamente, para cada gobelé, o aspeto do sobrenadante, o tamanho dos flocos e a velocidade de sedimentação.
- d. Retirar uma amostra do sobrenadante do gobelé a que se adicionou o floculante e medir a cor do efluente no espectrofotómetro (absorvância a 620 nm).
- e. Medir a cor do efluente inicial e determinar a eficiência do processo (coagulação/floculação) para a remoção de cor.

ANALISE DOS RESULTADOS A APRESENTAR NO RELATORIO

- 1. Apresentar na forma de tabela as observações efetuadas (o aspeto do sobrenadante, o tamanho de flocos e a velocidade de sedimentação) para a determinação do pH ótimo e da dosagem ótima de coagulante.
- 2. Representar graficamente a turvação em função da dose de coagulante
- 3. Justificar as opções que tomou para a determinação da dose mínima de coagulante, do pH ótimo e da dosagem ótima de coagulante.
- 4. Determinar a eficiência do processo (coagulação/floculação) para a remoção de cor do efluente.

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

W. Wesley Eckenfelder, Jr., "Industrial Water Pollution Control", 3ª edição, McGraw-Hill, Singapura, 2000.

AEESP Environmental Engineering Processes Laboratory Manual, Champaign Illinois, 2001

G.Tchobanoglous, F.L. Burton, Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, Cap.7, 3ª edição, McGraw-Hill, Singapura, 1991



Equipamento	Marca	Modelo
Jar Test	ISCO	

1. Ligar o aparelho no botão ON/OFF.
2. Ligar a lâmpada.
3. No amostrador existem dois displays: o do lado direito corresponde ao tempo e o do lado esquerdo corresponde ao número de rotações por minuto (rpm).
4. Carregar na tecla relógio e nas teclas ▲ e ▼ da direita para marcar o tempo.
5. Voltar a carregar na tecla relógio. No display o tempo marcado começa a piscar.
6. Com as teclas ▲ e ▼ da esquerda, regular o nº de rpm.
7. Se for necessário as mesmas rpm em contínuo, depois de programar, carregar na tecla relógio cortada.

NOTA:

De acordo com o tratamento a efectuar, preparar os goblés (800 mL) contendo as amostras e respectivos floculantes/coagulantes.

Levantar as pás do aparelho e introduzi-las no respectivo goblé.

Elaborado por:
Sílvia Faia

Data:
Dezembro de 2005

Nota: Este resumo de instruções para utilização do equipamento não dispensa a consulta do respectivo manual de operação.

TRABALHO 4 – ENSAIO LABORATORIAL DE FLUTUAÇÃO – APLICAÇÃO A UM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE RECICLAGEM DE PAPEL

OBJECTIVOS

Realização de ensaios de flutuação para remoção de sólidos de um efluente da indústria de reciclagem de papel, envolvendo os seguintes pontos:

1. Determinação da eficiência de remoção de turvação para diferentes razões A/S (ar/sólidos).
2. Determinação do valor ótimo da razão A/S.

INTRODUÇÃO

A flutuação consiste na separação de partículas sólidas suspensas, e por vezes líquidos dispersos, de uma fase líquida. Este processo envolve a adição de uma fase gasosa, geralmente pequenas bolhas de ar, à fase líquida. As bolhas de ar em ascensão podem aderir ou ficar retidas nas partículas em suspensão, provocando um aumento da flutuação e subida dos complexos bolhas-partículas. Pode-se separar por este processo partículas com massas volúmicas superiores à do líquido.

Existem dois métodos principais de flutuação que diferem no modo como as bolhas de ar são produzidas. Na flutuação por dispersão de ar elas são geradas fazendo passar o ar gás através de um qualquer dispersor, como um meio poroso, tubos perfurados, turbinas, etc. Na flutuação por ar dissolvido as bolhas são produzidas devido à libertação de gás da solução sobre-saturada. Isto consegue-se saturando o líquido a uma pressão alta seguindo-se de uma despressurização. Em qualquer dos casos, os complexos bolhas-partículas sobem até à superfície, de onde são removidos, sendo o líquido tratado retirado pela base do recipiente.

O desempenho de um sistema de flutuação depende de ter a quantidade de bolhas de ar suficientes para fazer flutuar os sólidos suspensos. Uma quantidade de ar insuficiente resultará numa flutuação parcial dos sólidos, enquanto que um excesso de ar não trará qualquer melhoramento. O desempenho de uma unidade de flutuação em termos da qualidade do efluente tratado e da concentração de sólidos pode ser expressa pela razão ar/sólidos (A/S), que é geralmente definida como a massa de ar libertado por massa de sólidos no efluente. A razão A/S pode ser calculada por:

$$\frac{A}{S} = \frac{1,3X_a R(fP - 1)}{QS_a}$$

Onde:

X_a = saturação de ar (28,8 cm³/L a 0 °C e 1 atm);

R = volume de água da câmara de pressurização (L)

P = pressão absoluta (atm)

Q = volume de efluente (L)

S_a = sólidos suspensos totais do efluente inicial (mg/L)

A = massa de ar utilizado

S = massa de sólidos presentes

f = fator de correção para a não saturação (no laboratório a agitação e o tempo de pressurização é suficiente para assumir que se obtém o equilíbrio e f=1)
 Nota: 1,3 é a massa volúmica do ar (g/L a 0 °C e 1 atm)

Na equação anterior foi necessário calcular a massa de ar introduzida no sistema quando a pressão é reduzida da pressão de trabalho P até 1 atm. A solubilidade do ar em água varia linearmente com a pressão e pode ser estimada por:

$$X = X_a \left(\frac{P}{P_0} - \frac{P_0}{P_0} \right) = X_a (P - 1)$$

Onde

X = ar libertado à pressão atmosférica a 100% de saturação (cm³/L a 0 °C e 1 atm)

X_a = saturação de ar (cm³/L a 0 °C e 1 atm)

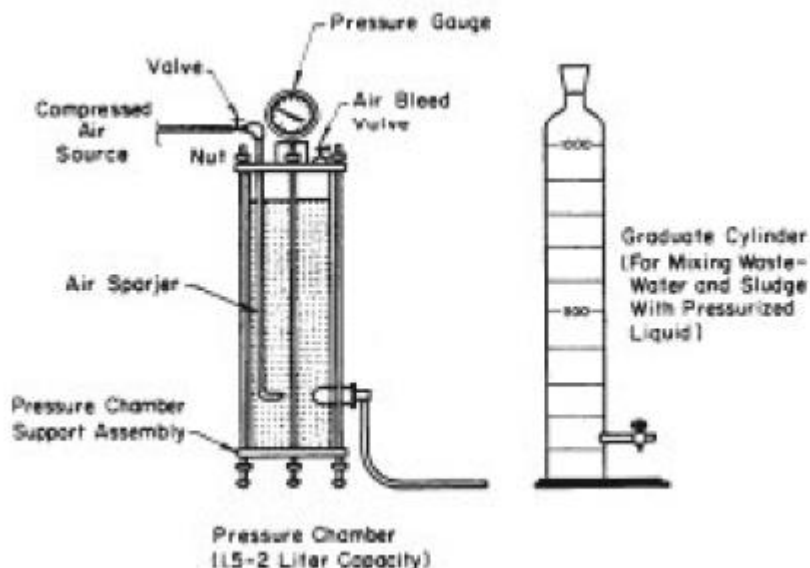
P = pressão absoluta na câmara antes da despressurização (atm)

P₀ = pressão atmosférica (atm)

MATERIAIS E REAGENTES

Equipamento Laboratorial:

- Kit de flutuação constituído por uma câmara de pressurização e uma proveta graduada de 1 L:



- Proveta de 1L
- Gobelé de 100 mL
- Turbidímetro

Reagentes já preparados e disponíveis no laboratório

- Efluente simulado da indústria de papel

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Determinar os SST para amostra de efluente (este parâmetro deve ser calculado apenas se não estiver disponível no laboratório).
2. Realização de ensaios no kit de flutuação, usando as condições de operação da Tabela 1. O procedimento deve ser executado de acordo com o manual de funcionamento do kit de flutuação que se encontra em anexo. Pode-se usar água da torneira na câmara de pressurização.

Tabela 1 – Condições experimentais

Ensaio	P _{manométrica}		V _{efluente} (mL)	R* (mL)	r**
	Kit 1 (kg/cm ²)	Kit 2 (psig)			
1	2	29	750	250	0,33
2	3,5	51	750	250	0,33
3	3,5	51	800	200	0,25
4	3,5	51	500	500	1,00

* R – Volume de água da câmara de pressurização;

**r – razão de recirculação ($r=R/V_{\text{efluente}}$)

3. Para o 2º ensaio, se possível, estimar a velocidade de ascensão dos sólidos. Para isso, registrar a posição da interface sólidos – líquido em função do tempo – por exemplo, durante os primeiros 5 min registrar, de 30 em 30 s, a posição da interface na proveta (de referir que com o efluente usado no laboratório não é fácil distinguir claramente a interface sólidos-líquido, devendo os alunos adoptar um critério razoável para a sua determinação). No final representar a posição da interface (convertendo o volume da proveta em altura) em função do tempo, o declive da parte linear da curva representa a velocidade de ascensão das partículas.
4. No final de cada ensaio registrar o aspeto e quantidade de matéria á superfície e verificar se há sedimentação se sólidos.
5. Ler a turvação no final de cada ensaio.
6. No final, despejar a solução saturada de ar com cuidado, abrindo lentamente uma das válvulas ate baixar a pressão e depois com as duas válvulas abertas despejar a solução evitando a sua entrada para o manómetro.
7. Calcular a eficiência de remoção de turvação.

ANALISE DOS RESULTADOS A APRESENTAR NO RELATORIO

1. Se possível, estimar a velocidade de ascensão de sólidos a partir do declive da parte linear da representação gráfica da posição da interface em função do tempo.
2. Para cada um dos ensaios realizados, determinar A/S (razão ar/sólidos)
3. Representar graficamente a remoção de turvação em função da razão A/S
4. Determinar o valor óptimo de A/S para o efluente estudado.

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

W. Wesley Eckenfelder, Jr., “Industrial Water Pollution Control”, 3ª edição, McGraw-Hill, Singapura, 2000.

AEESP Environmental Engineering Processes Laboratory Manual, Champaign Illinois, 2001



Equipamento	Marca	Modelo
Kit de flutuação	Sem marca	

O Kit de flutuação é constituído por uma câmara de pressurização e uma proveta graduada com válvula de escoamento.

Funcionamento:

1. Encher a câmara de pressurização com água até ao traço existente (cerca de $\frac{1}{4}$ do volume) e fechar a válvula de entrada de água.
2. Aplicar ar comprimido à câmara de pressurização (através da válvula existente no topo) e pressurizar na gama 2-4 kg/cm² ou 29-58 PSIG (depende da câmara que está a ser utilizada).
3. Retirar o tubo do ar comprimido e deixar que o ar se dissolva na água durante ± 10 minutos agitando ligeiramente a câmara.
4. Escoar água pela torneira inferior até o tubo de saída ficar sem ar, introduzi-lo rapidamente na proveta que já tem que conter o efluente a tratar e lentamente juntar a água arejada até 1000 mL.
5. Esperar que os sólidos existentes no efluente subam e sobrenadem (± 15 min).
6. Retirar pelo tubo de escoamento da proveta a amostra tratada e ler a turvação ou determinar os SST para avaliar a eficiência do tratamento.

Elaborado por: M ^a Alberta Macedo	Data: Dezembro de 2005
--	----------------------------------

Nota: Este resumo de instruções para utilização do equipamento não dispensa a consulta do respectivo manual de operação.

TRABALHO 5 – OXIDAÇÃO QUÍMICA AVANÇADA: DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PELO REAGENTE DE FENTON.

OBJECTIVOS

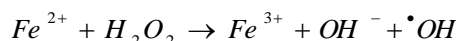
Avaliação da oxidação química de um composto orgânico (corante directo: C.I. Direct Blue 76) usando o reagente de Fenton (ferro ferroso e peróxido de hidrogénio), nomeadamente:

- Comprovar a presença do efeito catalítico;
- Efeito da razão molar $Fe^{2+}:H_2O_2$ na remoção de cor.

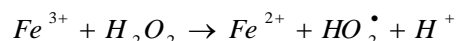
INTRODUÇÃO

A tecnologia de oxidação química tem sido utilizada na degradação de uma grande variedade de poluentes em efluentes e águas para consumo. A oxidação química avançada envolve a utilização de oxidantes químicos (por exemplo, ozono e peróxido de hidrogénio) para gerar radicais hidroxilo ($\cdot OH$), que é um dos oxidantes mais fortes. Os radicais hidroxilo são muito reactivos e não-selectivos, sendo capazes de degradar rapidamente um grande número de compostos orgânicos.

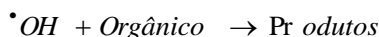
Reacções com o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) são lentas, havendo necessidade de utilizar um catalisador. Das várias hipóteses possíveis, o mais utilizado é o ferro ferroso (Fe^{2+}), sendo a combinação H_2O_2 com Fe^{2+} denominada reagente de Fenton. O reagente de Fenton é mais eficiente para valores de pH entre 2 e 4, devido à solubilidade do ferro. As principais reacções envolvidas na formação de radicais livres, $\cdot OH$ e $HO_2\cdot$, e na regeneração do Fe^{2+} são:



e



Depois dá-se uma reacção em cadeia entre os radicais hidroxilo e o composto orgânico, genericamente representada por:



Entre as aplicações do reagente de Fenton encontram-se a degradação de vários poluentes como clorofenóis, nitrofenóis, aminas aromáticas, efluentes corados, etc; a redução da toxicidade; e/ou aumento da biodegradabilidade dos efluentes. Um dos problemas do reagente de Fenton é a produção de lamas de $Fe(OH)_3$ quando se aumenta o pH a valores acima de 4.

MATERIAIS E REAGENTES

Equipamento Laboratorial:

- Placa de agitação magnética e barras magnéticas
- Medidor de pH
- 5 gobelés de 400 mL
- Pipetas volumétricas de 1, 5 e 10 mL
- Balão de 10 mL
- Espectrofotômetro UV-Vis

Reagentes já preparados e disponíveis no laboratório

- Soluções de 0,32 g/L (ou 3,2 g/L) de Fe^{2+} preparadas a partir de água destilada ajustada a pH 2 (antes da adição do FeSO_4).
- Solução de 6,0 g/L de H_2O_2 .
- Solução de 20 mg/L de corante directo, C.I. Direct Blue 76 (massa molar=1055 g/mol), preparada a partir de água destilada ajustada a pH 2 (antes da adição do corante).

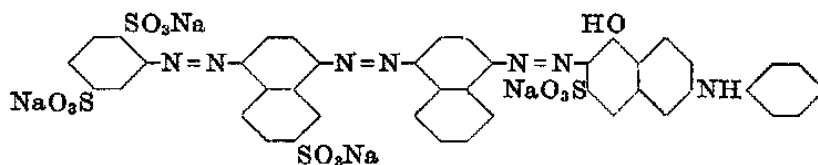


Figura 1 - Corante directo, C.I. Direct Blue 76.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Preparar gobelés de 400 mL contendo cada um deles os reagentes referidos na Tabela 1, pela seguinte ordem:
 - a. Numerar os gobelés, introduzir as barras magnéticas e colocar na placa de agitação;
 - b. Com uma proveta, colocar a solução de corante em cada gobelé. Selecionar a agitação adequada (posição 3);
 - c. Ajustar o pH a 2,5 com 0,1 M HCl, se necessário;
 - d. Com uma pipeta, adicionar a solução de Fe^{2+} ;
 - e. Com uma pipeta, adicionar a solução de H_2O_2 e começar a contagem do tempo (início da reacção). Por razões práticas, iniciar cada experiência com pelo menos 5 min de intervalo;
 - f. Com uma pipeta, retirar uma amostra (cerca de 10 mL) a cerca de metade da altura do líquido ao fim de 1, 5, 15 30 e 60 min de tempo de reacção. Analisar imediatamente a cor e o pH de cada amostra.
2. A determinação da concentração de corante é efetuada num espectrofotómetro de UV-Vis, medindo a absorvância ao comprimento de onda de 603 nm. A curva de calibração é fornecida na aula.
3. Determinar o Carbono Orgânico Total (COT) da amostra inicial e da que apresentar maior remoção de cor ao fim de 60 min.

Tabela 1 – Condições experimentais

Experiência Nº	Volume (mL)			Proporção molar H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ :corante
	Solução de 20 mg/L de corante	Solução de 6,0 g/L de H ₂ O ₂	Solução de 0,32 g/L (ou 3,2g/L) de Fe ²⁺	
1	300	1	1	30:1:1
2	300	3	1	90:1:1
3	300	1	3	30:3:1
4	300	0	1	0:1:1
5	300	1	0	30:0:1
6	300	1	1 (sol. 3,2g/L)	30:10:1

ANÁLISE DOS RESULTADOS A APRESENTAR NO RELATÓRIO

1. Calcular as concentrações iniciais de corante, H₂O₂ e Fe²⁺ tendo em consideração as diluições efetuadas devido à adição dos vários reagentes.
2. Calcular a remoção de cor nos ensaios em branco (experiências 4 e 5)
3. Preparar dois gráficos:
 - a. Representar a concentração de corante (ao fim de 15 min) em função da concentração inicial de H₂O₂ (experiências 1, 2 e 4), para concentração de Fe²⁺ inicial constante.
 - b. Representar a concentração de corante (ao fim de 15 min) em função da concentração inicial de Fe²⁺ (experiências 1, 3, 5 e 6), para concentração de H₂O₂ inicial constante.
4. Para cada experiência, representar graficamente a concentração de corante em função do tempo de oxidação. Verificar se o modelo cinético de 1ª ordem para a degradação do corante se ajusta aos pontos experimentais.
5. Discutir sucintamente o efeito da razão molar Fe²⁺:H₂O₂ na remoção do corante.
6. Tendo em consideração os resultados do COT, discutir se houve ou não mineralização da amostra

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

- W. Wesley Eckenfelder, Jr., “Industrial Water Pollution Control”, 3ª edição, McGraw-Hill, Singapura, 2000.
- AEESP Environmental Engineering Processes Laboratory Manual, 2001

TRABALHO 6 – BIODEGRADABILIDADE DE UMA ÁGUA RESIDUAL – EFEITO DA PRESENÇA DE UM PESTICIDA

OBJECTIVOS

Comparação da capacidade de dois tipos de culturas mistas microbianas para tratar uma água contaminada com um pesticida orgânico.

Determinação dos parâmetros cinéticos do ajuste de um modelo de 1ª ordem aos pontos experimentais obtidos pelo método da CBO.

Avaliação da toxicidade da água no final do tratamento.

INTRODUÇÃO

O uso intensivo de pesticidas na agricultura tem vindo a provocar a contaminação de solos e águas superficiais e de aquíferos. A maioria dos pesticidas são moléculas orgânicas sintetizadas pelo Homem, com o objetivo final de eliminar pragas (fungos, ervas daninhas, insectos, etc). Assim, por natureza estes compostos orgânicos são tóxicos, e para além dos organismos alvo, podem afetar outros com consequências nefastas para os ecossistemas e para a saúde de humanos e de outros animais.

Uma das formas de evitar a contaminação ambiental pelos pesticidas é utilizar microrganismos capazes de os degradarem, em processos denominados por Biorremediação. Existem vários métodos para avaliar a eficácia do tratamento biológico. Alguns baseiam-se na quantificação da concentração dos compostos a degradar (ex. HPLC, GC), outros no consumo de um nutriente requerido pelos organismos para degradar os compostos alvo (ex. Carência Bioquímica de Oxigénio), e outros na redução da toxicidade após o tratamento (ex. Microtox, testes com *Daphnia magna*).

Neste trabalho usar-se-á a Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO), e uma modificação do método Microtox para comparar a capacidade de duas culturas microbianas mistas para degradar o molinato, um herbicida usado mundialmente na eliminação de ervas daninhas em culturas de arroz.

A Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) é uma técnica disponível para avaliar biodegradabilidade de um dado carbono orgânico (ou em misturas) por microrganismos aeróbios.

A CBO é por definição a quantidade de oxigénio necessária para a estabilização da matéria orgânica oxidável presente numa amostra durante um período de incubação de 5 dias a 20 °C. A evolução da CBO é normalmente descrita por um modelo cinético de 1º ordem:

$$\frac{dL}{dt} = -kL \quad (1)$$

Que integrando fica

$$L = L_0 e^{-kt} \quad (2)$$

Onde L = CBO que falta degradar num dado instante (mg O₂/L).

L_0 = CBO total da amostra (aquela que seria obtida se se estabilizasse toda a matéria orgânica oxidável biologicamente) (mg O₂/L).

k = constante cinética (dia⁻¹)

t = tempo (dia)

Como L não é conhecida, introduz-se a variável y que representa a CBO medida num dado instante:

$$y = L_0 - L \quad (3)$$

O que permite reescrever a equação (2):

$$y = L_0(1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

A determinação da CBO pode, então, ser usada para avaliar a capacidade de um dado microrganismo, ou de uma cultura mista para degradar compostos orgânicos, como um pesticida.

O teste Microtox foi desenvolvido para avaliar a toxicidade de uma dada substância (por ex. compostos orgânicos e os seus produtos de degradação química e/ou biológica). Este método baseia-se no efeito que essa substância tem na atividade de uma bactéria marinha luminescente (*Vibrio fischeri*). Assim, na presença de uma substância tóxica, as células desta bactéria emitem menos luz.

MATERIAIS E REAGENTES

Equipamento Laboratorial:

- Garrafas de vidro, barras magnéticas e sensor para CBO com a referência B.O.D. Sensor System 6 da VELP Scientifica
- Estufa de incubação
- Centrífuga
- Microtox
- Pipetas automáticas de 1 e de 5 mL, e respectivas pontas

Reagentes já preparados e disponíveis no laboratório

- Cultura mista DC e cultura mista S
- Água contaminada com 4 mM molinato
- Solução de KOH a 45%.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Determinação da CBO

Preparar 2 controlos e 2 amostras para determinação da CBO no equipamento B.O.D. System, seguindo as instruções do manual de apoio ao utilizador em anexo, respeitando as seguintes condições:

- a. Numerar os frascos de vidro da determinação da CBO, que já contêm 50 ml de água contaminada com molinato. Marcar como controlo, dois matrizes de 250 ml contendo já 50 ml de água contaminada com molinato.
- b. Inocular cada um dos frascos e matrizes com as culturas acima referidas (10% v/v).
- c. Retirar uma amostra de 1 ml de cada cultura para um tubo Eppendorf de 1,5 ml ($t = t_i$). Centrifugar a 14 000 rpm durante 5 min. Transferir o sobrenadante para um novo tubo Eppendorf, devidamente marcado. Guardar os tubos a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- d. Colocar os frascos na incubadora, tendo o cuidado de não apertar completamente o sensor de oxigénio, que serve de tampa. Os matrizes devem ser colocados numa incubadora com agitação orbital a 120 rpm a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- e. Apertar os sensores completamente após 30 min de permanência na incubadora.
- f. Ao fim de 5 dias, voltar ao laboratório para ler os valores da CBO de cada um dos frascos, respeitando o procedimento descrito no manual de apoio ao utilizador (NOTA: o não cumprimento do procedimento pode levar à perda de todos os dados armazenados). Registrar os valores para cada um dos 5 dias de incubação.
- g. Repetir a operação descrita em c ($t = t_f$).

Avaliação da toxicidade da água tratada

A. Controlo: ressuspender as células de *Vibrio fischeri* (10 μl) em 1000 μl de solução salina (2 % NaCl, p/v).

B. Inserir tubo no Microtox.

C. Para cada amostra (obtidas para t_i e t_f): misturar 500 μl de amostra com uma suspensão igual à do controlo, mas preparada com 500 μl .

D. Inserir tubo no Microtox.

Registrar a % de inibição.

ANÁLISE DOS RESULTADOS A APRESENTAR NO RELATÓRIO

1. Qual o valor da CBO_5 para cada uma das amostras.

2. Ajustar o modelo cinético de 1ª ordem (equação 4) aos dados experimentais, calculando os parâmetros associados.
3. Discutir a capacidade das culturas DC e S para oxidar o pesticida, com consequente redução de toxicidade da água tratada.
4. Comparar a eficácia do tratamento (redução de toxicidade) quando se utilizou os frascos e os matrizes.

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

W. Wesley Eckenfelder, Jr., “Industrial Water Pollution Control”, Cap. 1.5, 3ª edição, McGraw-Hill, Singapura, 2000.

Draft international standard ISO/DIS 11348-3. Water quality — Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test) —Part 3: Method using freeze-dried bacteria.

Olga Nunes

Fernando Pereira

TRABALHO 7 – ADSORÇÃO DE FENOL EM CARVÃO ACTIVADO

OBJECTIVOS

O presente trabalho divide-se em duas partes com objetivos distintos.

A primeira onde se pretende estudar a cinética de equilíbrio de adsorção do fenol em carvão ativado, ajustando-se um modelo de 1ª e de 2ª ordem e verificar qual o tempo necessário para atingir o equilíbrio.

Na segunda parte pretende-se determinar qual o modelo que melhor descreve a isotérmica de equilíbrio de adsorção do fenol no carvão ativado em estudo.

INTRODUÇÃO

O carvão ativado (CA) é provavelmente o adsorvente mais utilizado em tratamento de efluentes líquidos e gasosos, removendo uma grande variedade de poluentes. Uma das suas principais vantagens está relacionada com a sua elevada área específica (varia entre 400 e 2000 m²/g), o que lhe confere uma grande capacidade de adsorção.

Saber o seu comportamento quer em termos cinéticos quer em termos de equilíbrio é fundamental para projetar e operar sistemas de adsorção.

Cinética de adsorção

A cinética de adsorção dá-nos informação sobre a quantidade adsorvida em função do tempo e é normalmente o resultado da soma de uma sequência de processos:

1. Difusão do soluto do seio da solução até à superfície do adsorvente (difusão externa)
2. Difusão do soluto no interior dos poros do adsorvente (difusão interna)
3. Adsorção do soluto nos centros activos do adsorvente.

Vamos considerar apenas os dois modelos mais simples para tentar descrever a cinética global de adsorção, modelos de 1ª e de 2ª ordem.

Modelo cinético de primeira ordem é expresso por:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q) \quad (1)$$

onde: q = concentração de soluto na fase sólida, q_e é o correspondente valor no equilíbrio (mg/g_{AC}).

k = constante de velocidade de adsorção.

Após integração vem:

$$-\ln\left(1 - \frac{q}{q_e}\right) = kt \quad (2)$$

Representando $-\ln\left(1 - \frac{q}{q_e}\right)$ em função de t, deve-se obter uma recta com declive k e

ordenada na origem 0. No entanto, para se utilizar a equação (2) precisa-se de conhecer previamente o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e), o que nem sempre

acontece. Pode ser preferível fazer um ajuste não linear da equação (3), obtendo-se simultaneamente o valor de q_e e k .

$$q = q_e [1 - \exp(-kt)] \quad (3)$$

Modelo cinético de 2ª ordem:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^2 \quad (4)$$

Após integração vem:

$$q = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e t} \quad (5)$$

Linearizando a equação resulta:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Representando t/q em função de t , deve-se obter uma recta com declive $1/q_e$ e ordenada na origem $1/(kq_e^2)$.

De referir que o valor da concentração de soluto na fase sólida num determinado instante pode ser obtida por:

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (7)$$

Onde: q = Concentração de soluto na fase sólida (mg/g_{AC})

C_0 = Concentração inicial de soluto na fase líquida (mg/L)

m = massa de carvão (g_{AC})

V = Volume de solução (L)

Isotérmicas de equilíbrio de adsorção

Na presença de carvão ativado um determinado composto dissolvido em água distribui-se entre o CA e a água até se atingir um equilíbrio entre as duas fases. Este equilíbrio é caracterizado por isotérmicas de equilíbrio de adsorção. Os dois modelos matemáticos mais comuns para relacionar a concentração de equilíbrio de um determinado composto na fase líquida com a quantidade adsorvida no CA são as isotérmicas de Langmuir e de Freundlich.

O modelo de Langmuir é um modelo teórico que foi inicialmente desenvolvido para a adsorção de gases, e é expresso por:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (8)$$

Onde: q_e = Concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida (mg/g_{AC})

C_e = Concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L)

q_m = capacidade máxima de adsorção (mg/g_{AC})

b = uma constante normalmente associada à intensidade de adsorção (L/mg)

Este modelo pode ser linearizado, obtendo-se:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (9)$$

Assim, se se representar C_e/q_e em função de C_e deve-se obter uma recta com declive $1/q_m$ e ordenada na origem $1/(q_m b)$.

O modelo de Freundlich é um modelo empírico dado por:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (10)$$

Onde: K = constante associada à capacidade de adsorção $((\text{mg/g}_{\text{AC}})(\text{L/mg})^{1/n})$

$1/n$ = constante associada à intensidade de adsorção

Este modelo pode ser linearizado, obtendo-se:

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

Assim, se se representar $\ln(q_e)$ em função de $\ln(C_e)$ deve-se obter uma recta com declive $1/n$ e ordenada na origem $\ln(K)$.

TRABALHO 7A – DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

MATERIAIS E REAGENTES

Equipamento Laboratorial:

- 8 matrizes com tampa de 100 mL
- 8 gobelés de 100 mL
- Pipetas de 1, 5 e 10 mL
- 1 pipeta de 50 mL
- Varetas de vidro
- Agitador orbital
- Espectrofotómetro de UV-Vis
- Balança analítica

Reagentes já preparados e disponíveis no laboratório

- Solução de fenol de 100 mg/L.
- Carvão ativado (previamente moído para a granulometria de 0,3 a 0,5 mm)

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Pesar, em papel de alumínio, 50 mg de carvão ativado e colocar em cada um dos 8 matrizes.
2. Com a ajuda de uma pipeta, colocar em cada um dos matrizes 50 mL da solução de 100 mg/L de fenol.
3. Rolhar os matrizes e colocá-los no agitador orbital, selecionando uma rotação de 120 rpm e uma temperatura de 25 °C. Início da contagem do tempo de adsorção.
4. Retirar um matraz ao fim de 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120 e 150 min. Decantar imediatamente para um gobelé de 100 mL, tendo o cuidado de eliminar todo o carvão ativado.
5. Para cada ponto, medir a concentração de fenol no espectrofotômetro de UV-Vis no comprimento de onda de 270 nm. Utilizar a curva de calibração disponível no laboratório.
6. Medir a concentração da solução mãe de 100 mg/L de fenol.

ANÁLISE DOS RESULTADOS A APRESENTAR NO RELATÓRIO

1. Apresentar os resultados obtidos na forma de Tabela, sugerindo-se o seguinte formato:

Tabela 1 – Resultados experimentais

Matraz	Massa de carvão (g)	t de adsorção (s)	C de fenol (mg/L)	q (mg/g)
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				

2. Representar graficamente q em função do tempo.
3. Determinar qual o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção.
4. Verificar qual dos modelos, 1ª ou 2ª ordem, descreve melhor a cinética de equilíbrio de adsorção. Comece por ajustar o modelo de 2ª ordem (equação 6). No modelo de 1ª ordem, caso não efetue o ajuste não linear (equação 3), considere o valor de q_e obtido no ajuste de 2ª ordem para o ajuste linear segundo a equação 2.
5. Coloque as curvas de ajuste dos modelos cinéticos no gráfico determinado no ponto 2.

TRABALHO 7B – DETERMINAÇÃO DA ISOTÉRMICA DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

MATERIAIS E REAGENTES

Equipamento Laboratorial:

- 8 matrizes de 100 mL
- 8 balões de 50 mL
- 8 gobelés de 100 mL
- Pipetas de 2, 5, 10, 20, 25 e 30 mL
- Varetas de vidro
- Agitador orbital
- Espectrofotómetro de UV-Vis
- Balança analítica

Reagentes já preparados e disponíveis no laboratório

- Solução de fenol de 500 mg/L.
- Carvão activado (previamente moído para a granulometria de 0,3 a 0,5 mm)

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Preparar, em balões, 50 mL de solução de fenol com as seguintes concentrações, partindo da solução mãe de 500 mg/L: 20, 40, 50, 80, 100, 150, 200 e 300 mg/L.
2. Numerar cada um dos matrizes com o auxílio de um marcador.
3. Pesar, em papel de alumínio, 50 mg de carvão ativado e colocar em cada um dos 8 matrizes.
4. Adicionar a cada matraz o conteúdo de cada um dos balões preparados no ponto 1.
5. Rolhar os matrizes e colocá-los no agitador orbital, seleccionando uma rotação de 120 rpm e uma temperatura de 25 °C. Início da contagem do tempo de adsorção.
6. Ao fim de 120 min, retirar todos os matrizes e decantar cada um deles para um gobelé de 100 mL, tendo o cuidado eliminar todo o carvão ativado.
7. Para cada matraz, medir a concentração de fenol no espectrofotómetro de UV/Vis no comprimento de onda de 270 nm. Utilizar a curva de calibração disponível no laboratório. Sempre que necessário diluir a amostra de forma conveniente.
8. Medir a concentração da solução mãe de 500 mg/L de fenol.

ANÁLISE DOS RESULTADOS A APRESENTAR NO RELATÓRIO

1. Apresentar os resultados obtidos na forma de Tabela, sugerindo-se o seguinte formato:

Tabela 1 – Resultados experimentais


Matraz	massa de carvão (g)	Cinicial de fenol (mg/L)	Ce de fenol (mg/L)	qe (mg/g)
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				

2. Representar graficamente q_e em função de C_e .
3. Verificar qual dos modelos de equilíbrio, Langmuir ou Freundlich, descreve melhor a isotérmica de equilíbrio de adsorção do fenol neste carvão activado.
4. Coloque a curva de ajuste dos modelos de equilíbrio no gráfico determinado no ponto 2.

Fernando Pereira 2009/2010

Anexo III


PROTOCOLO DOS TRABALHOS LABORATORIAIS

 <p>Universidade do Porto Faculdade de Engenharia FEUP</p>	Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
	Laboratórios Ciências do Ambiente III

Determinação	Detergentes Aniônicos
Método	Método das substâncias ativas ao azul metileno
Objetivo	Definição do procedimento para a determinação de detergentes aniônicos numa água ou efluente.
Princípio do Método	O Azul metileno é um composto catiónico, corado de azul e insolúvel em solventes orgânicos. Este composto reage com substâncias aniônicas naturais ou sintéticas, dando origem a um composto extraível pelo clorofórmio. A intensidade de cor é lida a 652nm.
Interferências	O método não é específico e por isso todas as substâncias que formem pares iónicos com o azul-de-metileno, nomeadamente sulfatos, fosfatos, cloretos e outras substâncias tensoativas que não o LAS, interferem positivamente. Substâncias que sendo catiónicas competem com o azul-de-metileno, darão interferências negativas. São exemplo destes compostos as aminas. Interferem também os compostos extraídos pelo clorofórmio e que absorvam a 652nm.
Reagentes	Solução Stock de LAS 1,00 mL \leftrightarrow 0,010 mg LAS activo - Pesar uma quantidade de material de referência ⁽¹⁾ que corresponde a 1,00g de LAS 1000% activo. Dissolver em água destilada e completar o volume de 1000mL. Conservar a solução no frigorífico para evitar a sua biodegradação. A solução mantém-se estável apenas uma semana. ⁽¹⁾ O material de referência pode ser adquirido em: US Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati Ohio 45268. Solução padrão de LAS 1,00 mL = 10,0 µg LAS - Pipetar 10 mL da solução stock para um balão graduado de 1000 mL, completar rigorosamente a 1000mL com água destilada. Solução alcoólica de fenolftaleína


	<p>- Dissolver 0.5g de fenolftaleína em 950 mL de álcool etílico e completar a 1000 mL com água destilada.</p> <p>Solução de hidróxido de sódio 1N</p> <p>- Dissolver 40 g de hidróxido de sódio (NaOH) em água destilada e perfazer o volume a 1000mL.</p> <p>Solução de ácido sulfúrico 1N</p> <p>- Pipetar 27 mL de ácido sulfúrico concentrado (d=1,84) para uma proveta de 1000 mL contendo já cerca de 500 mL de água destilada; misturar bem deixar arrefecer e completar o volume a 1000 mL.</p> <p>Solução de azul-de-metileno</p> <p>- Dissolver 100 mg de azul-de-metileno em 100 mL de água destilada (solução stock).</p> <p>-Pipetar 30 mL da solução anterior, 500 mL de água destilada, 6,8 mL ácido sulfúrico concentrado e 50 g dihidrogenofosfato de sódio monohidratado (NaH₂PO₄.H₂O) para balão de 1000 mL; agitar bem e completar o volume de 1000 mL.</p> <p>Solução de lavagem</p> <p>- Medir 6,8 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão de 1000 mL contendo já cerca de 500 mL de água destilada; juntar 50 g dihidrogenofosfato de sódio monohidratado (NaH₂PO₄.H₂O); agitar bem até dissolução completa e perfazer o volume de 1000 mL.</p> <p>Clorofórmio</p>								
Material de Laboratório	<p>- Ampola de decantação de 500 ml e 250 mL</p> <p>- Funil</p> <p>- Pipetas volumétricas</p> <p>- Papel de filtro separador de fases</p> <p>- Balão volumétrico de 100 mL</p> <p>- Proveta de 25 mL</p>								
Equipamento	- Espectrofotómetro para utilizar a 652 nm, com células fotométricas de 1 cm								
Procedimento	<p>O Volume de amostra utilizado é de acordo com a seguinte tabela:</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Concentração esperada de LAS (mg/L)</th> <th>Volume de amostra (mL)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0,025 – 0,080</td> <td>400</td> </tr> <tr> <td>0,08 – 0,40</td> <td>250</td> </tr> <tr> <td>0,4 – 2,0</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>	Concentração esperada de LAS (mg/L)	Volume de amostra (mL)	0,025 – 0,080	400	0,08 – 0,40	250	0,4 – 2,0	100
Concentração esperada de LAS (mg/L)	Volume de amostra (mL)								
0,025 – 0,080	400								
0,08 – 0,40	250								
0,4 – 2,0	100								

	<ul style="list-style-type: none"> -medir um volume de amostra de acordo com a tabela acima. - Transferir para uma ampola de decantação de 500 mL e colocar 1 a 2 gotas de fenolftaleína. - Adicionar gota a gota hidróxido de sódio (NaOH) 1N (até coloração rósea) e neutralizar com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1N até a solução ficar incolor. - Adicionar com uma proveta, 25 mL de azul metileno e 10 mL de clorofórmio. - Agitar vigorosamente durante 30s e deixar repousar até que as fases se separem. - Transferir a fase do clorofórmio para outra ampola de decantação de 250 mL, e repetir a extração com 10 mL clorofórmio por mais 2 vezes, recebendo sempre na mesma ampola de decantação (ampola de 250 mL). - Adicionar 50 mL de solução de lavagem na ampola que contém os extratos de clorofórmio e agitar 30s. - Deixar separar as fases e filtrar o extracto de clorofórmio, através de funil contendo um papel de filtro separador de fases, recebendo o filtrado para um balão volumétrico de 100mL. - Adicionar ao extrato da solução de lavagem 10 mL de clorofórmio, agitar e deixar repousar para depois filtra para o balão volumétrico de 100 mL (repetir esta etapa mais uma vez). - Aferir o volume do balão de 100 mL com clorofórmio.
Cálculos	Os detergentes aniônicos na amostra são calculados a partir da curva de calibração fornecida na aula, sendo normalmente apresentada em mg de LAS/L.
Gestão de Resíduos	Neste caso os resíduos necessitam de um tratamento especial. Guarda-se o clorofórmio para depois ser recuperado

	Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
	Laboratórios Ciências do Ambiente III


Determinação	Óleos e Gorduras
Método	Método de extração por soxhlet
Objetivo	Definição do procedimento para a determinação de óleos e gorduras numa água ou efluente.
Princípio do Método	O método consiste em 3 etapas: extração dos óleos e gorduras da amostra por contacto com o solvente; eliminação do solvente por evaporação e a quantificação da gordura por secagem. O teor de óleos e gorduras corresponde ao peso do resíduo remanescente.
Reagentes	<p>Solução de terra diatomácea</p> <p>- Pesar 10 g de terra diatomácea e diluir a 1000 mL com água destilada.</p> <p>Mistura de solvente</p> <p>- 80% de n-hexano para 20% de</p> <p>Ácido clorídrico concentrado</p>
Material de Laboratório	<ul style="list-style-type: none"> - Funil de buchner - Papel de filtro quantitativo - Balão de evaporação de 100 mL - Extractor soxhlet - Condensador
Equipamento	<ul style="list-style-type: none"> - Balança analítica de precisão - Manta de aquecimento - Rotavapor
Procedimento	<p><u>Preparação da amostra</u></p> <p>Antes de analisar amostra é necessário acidificar com HCl. Para um volume de amostra de 1L adicionar 1 ml de HCl.</p> <p><u>Análise</u></p> <p>Num kitasato de 2 litros colocar um funil de Buckner. A preparação do funil de Buckner consiste no seguinte: colocar um esfregão e por cima coloca-se um papel de filtro de filtração média. Passar 120 ml de suspensão de terra de diatomácea com vácuo através do funil assim preparado. Lavar com 1 litro de água destilada e no fim aplicar o vácuo ate não passar mais água. De seguida filtrar amostra acidificada e no fim aplicar de novo o vácuo.</p> <p>Embrulhar o filtrado noutro papel de filtro de forma a fazer um cartucho.</p>

	<p>Colocar o cartucho no tubo de extração, montar o soxhlet, utilizando um balão de 100 ml previamente seco e pesado (A) e adicionar pelo condensador o solvente necessário.</p> <p>Ligar a manta na posição 2 e deixar refluxar durante 4 horas (20 ciclos/h).</p> <p>Desligar, deixar arrefecer, destilar o solvente, usando o banho do evaporador rotativo a 85°C, recebendo o solvente num banho de gelo até não destilar mais.</p> <p>Limpar o exterior do balão, coloca-lo no exsicador a arrefecer e pesar (B).</p>
Cálculos	<p>Apresentação do resultado</p> $\text{Óleos e gorduras} = \frac{(B-A)}{V} \times 1000$ <p>Onde:</p> <p>A= peso do balão vazio, em gramas,</p> <p>B = peso do balão após a destilação da amostra, em gramas,</p> <p>V = volume da amostra, em litros.</p> <p>Os óleos e gorduras são apresentados em mg/L.</p>
Gestão de Resíduos	<p>Neste caso não existem resíduos que necessitem de um tratamento especial. Podem ser descarregados para o sistema de saneamento.</p>

	Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
	Laboratórios Ciências do Ambiente III

Determinação	Azoto Total
Método	Método do persulfato
Objetivo	Definição do procedimento para a determinação do azoto total numa água ou efluente.
Princípio do Método	<p>O método consiste numa digestão com persulfato de potássio para que ocorra uma oxidação de todos os compostos azotados a ião nitrato.</p> <p>Após digestão o ião nitrato é determinado por método colorimétrico. O ião nitrato reage com a brucina em meio ácido.</p> <p>A coloração amarela resultante é determinada por espectrofotometria a 410nm.</p>
Interferências	<p>As principais interferências são:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Salinidade, matéria orgânica, nitritos, agentes oxidantes e redutores. - O efeito da salinidade é eliminado pela adição de cloreto de sódio no ensaio em branco e nos padrões. - A interferência devida ao nitrito é eliminada pela utilização do ácido sulfanílico. - Os iões Fe (II), Fe (III) e Mn (IV) originam uma fraca influência positiva, mas em concentrações inferiores a 1mg/L é desprezável.
Reagentes	<p>Solução de digestão</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dissolver 20,1 g de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) e 3,0 g de hidróxido de sódio (NaOH) em água destilada e diluir a 1000 mL. <p>Solução de ácido sulfúrico (500+75)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Adicionar lentamente 500 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4, $d=1,84$), a 75 mL de água destilada. Arrefecer à temperatura ambiente antes de utilizar. - Armazenar em frasco de vidro. <p>Solução de brucina – ácido sulfanílico</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pesar 1g de sulfato de brucina ($(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2H_2SO_4 \cdot 7H_2O$) e 0,1 gde ácido sulfanílico $NH_2C_6H_4SO_3H$, e dissolver em 70 mL de água destilada quente. - Adicionar 3 mL de HCl concentrado ($d=1,18$). - Deixar arrefecer, misturar e diluir a 100 mL com água destilada.

	<ul style="list-style-type: none"> - Guardar em frasco escuro a 5 °C. - Esta solução é estável durante vários meses. A coloração rosa que se desenvolve lentamente não a altera.
Material de Laboratório	<ul style="list-style-type: none"> - Tubos de ensaio - Pipetas volumétricas e graduadas - Matrizes de 100 mL - Proveta de 10 mL
Equipamento	<ul style="list-style-type: none"> - Autoclave - Espectrofotômetro com células de 1cm de percurso óptico - Vortex
Procedimento	<p>1. Tratamento dos tubos de ensaio</p> <p>O tubo de ensaio utilizado para a digestão tem que ser tratado da seguinte forma:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Medir 2,5 mL de solução de digestão para um tubo; - Colocar na autoclave durante 55 min a uma temperatura de 110°C; - Tirar da autoclave, deixar arrefecer e rejeitar o que está dentro do tubo. <p>2. Análise</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Digestão da amostra</i> <ul style="list-style-type: none"> - Pipetar 5 mL de solução de digestão e 10 mL de amostra, ou uma alíquota diluída a 10 mL; - Agitar o tubo no vortex; - Colocar os tubos na autoclave a T=110 °C durante 55 min; - Ao fim dos 55 min tirar os tubos da autoclave e deixar arrefecer. • <i>Desenvolvimento de cor</i> <ul style="list-style-type: none"> - Pipetar 5 mL de amostra digerida para um matraz de 100 mL. - Juntar 1 mL de brucina. - Adicionar 10 mL de ácido sulfúrico (500+75). - Homogeneizar. - Colocar o matraz no escuro durante 10 minutos. - Juntar 10 mL de água destilada e colocar no escuro mais 20 minutos - Medir a absorvância a um comprimento de onda de 410nm. - Utilizar a curva de calibração que relacione as concentrações de nitrato com a absorvância correspondente.
Cálculos	<p>O azoto total na amostra é calculado a partir da curva de calibração fornecida na aula, sendo normalmente apresentada em mg de N/L.</p>
Gestão de Resíduos	<p>Neste caso não existem resíduos que necessitem de um tratamento especial. Podem ser descarregados para o sistema de saneamento.</p>

	Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente
	Laboratórios Ciências do Ambiente III

Determinação	Carência bioquímica em oxigénio – CBO ₅
Método	Método por diluição
Objetivo	Definição do procedimento para a determinação da carência bioquímica numa água ou efluente.
Princípio do Método	O método baseia-se na determinação do Oxigénio dissolvido (OD) numa amostra de água antes e depois do período de incubação. A incubação, em frasco completamente cheio e rolhado (frasco de Winkler), é feita a temperatura controlada (T=20°C) e na obscuridade, durante 5 dias. A diferença encontrada entre as duas determinações indica a carência bioquímica de oxigénio.
Interferências	<p>Os valores extremos de pH (ácido ou alcalino), inibem a oxidação bioquímica, devendo o ensaio decorrer com o pH das amostras compreendido entre 6,5 e 8,5. Sempre que necessário deve-se proceder à sua correção.</p> <p>O cloro residual interfere no crescimento microbiológico, devendo por isso ser previamente removido.</p> <p>Na presença de sulfuretos, sulfitos ou Fe (iões ferrosos), existe uma carência imediata de oxigénio, que se torna necessário diferenciar da verdadeira carência bioquímica de oxigénio CBO₅.</p>
Reagentes	<p>Água destilada - A água destilada usada deve ser de boa qualidade, contendo menos de 0,01mg /l de cobre, livre de cloro e matéria orgânica e ácidos.</p> <p>Solução tampão de fosfatos - Dissolver 8,5 g de di-hidrogeno-fosfato de potássio (KH₂PO₄), 21,75g de hidrogeno-fosfato de potássio (K₂HPO₄), 33,4 de hidrogeno-fosfato de sódio heptahidratado (NaHPO₄.7 H₂O) e 1,7g de cloreto de amónio (NH₄Cl) em 500 ml da água destilada e diluir a 1000ml. - Esta solução tampão deve ter um valor de pH de 7,2.</p> <p>Solução de sulfato de magnésio – Dissolver 22,5 de sulfato de magnésio (MgSO₄. 7H₂O) em água destilada e completar o volume de 1000ml.</p> <p>Solução de cloreto de cálcio – Dissolver 27,5 de cloreto de cálcio (Cl₂Ca) em água destilada, e completar o volume de 1000ml.</p>

	<p>Solução de cloreto férrico - Dissolver 0,25g de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e completar o volume de 1000ml.</p> <p>Solução de ácido sulfúrico 1N – Adicionar lentamente 28ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), a 250ml de água destilada. - Deixar arrefecer e completar a 1000ml.</p> <p>Solução de hidróxido de sódio 1N – Dissolver 40g de hidróxido de sódio (NaOH), em água destilada e diluir a 1000ml.</p> <p>Solução de sulfito de sódio (0,025N) - Dissolver 1,575g de sulfito de sódio (Na_2SO_3) em 1000ml de água destilada. - Esta solução deve ser preparada diariamente.</p>
Material de Laboratório	<ul style="list-style-type: none"> - Balões volumétricos de 1000ml - Frascos de vidro tipo Winkler, \pm 300ml - Pipetas graduadas e volumétricas - Provetas graduada de 1000ml
Equipamento	<ul style="list-style-type: none"> - Estufa de incubação protegida da luz com termóstato controlado para $20 \pm 1^\circ\text{C}$ (excluída de toda a luz para prevenir a possibilidade da produção fotossintética de oxigénio dissolvido (OD)).
Procedimento	<p>Preparação da água de diluição:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Calcular a quantidade de água de diluição que se necessita, para as determinações. - Medir para um bidão a quantidade necessária de água destilada a uma temperatura de 20°C. - Adicionar por cada litro de água 1ml de cada um dos seguintes reagentes: <ol style="list-style-type: none"> 1) Solução tampão de fosfatos 2) Solução de sulfato de magnésio 3) Solução de cloreto de cálcio 4) Solução de cloreto férrico - Saturar a água de diluição com oxigénio, pelo borbulhar suave de ar limpo, livre de vapores orgânicos, durante 30 minutos. O valor do oxigénio dissolvido tem que ser, pelo menos, 8mg/l após estabilização. - Esta água de diluição não deve consumir mais de 0,2 mg/l de O_2 durante o período de incubação (branco). <p>Inoculo</p> <p>No caso de a amostra ser estéril é necessário adicionar um inóculo, introduzindo na amostra uma população biológica adequada à biodegradação da matéria orgânica presente.</p> <p>Sempre que os microorganismos indispensáveis se encontrem presentes, como acontece nas águas superficiais, nos esgotos domésticos e em muitas águas</p>

	<p>residuais industriais, a inoculação é desnecessária.</p> <p>Se necessário, a água de diluição é inoculada com uma fonte de microorganismos. Normalmente é suficiente a adição de 2ml de esgoto doméstico, por litro de água de diluição.</p> <p>A água de diluição com inóculo deve ser usada no dia em que é preparada.</p> <p>Método das diluições</p> <ul style="list-style-type: none"> - A amostra deve estar à temperatura ambiente. - Medir o volume de amostra necessário, para a diluição, em função do valor da CBO5 esperada, tendo em atenção que 30 a 70% da concentração de oxigénio dissolvido inicial é consumido durante os 5 dias de incubação. - No caso de ser difícil estimar a CBO5 é aconselhável preparar várias diluições. - As diluições para o ensaio são preparadas por sifonagem, num balão volumétrico ou proveta de 1000ml. - Juntar o volume de amostra para efetuar a diluição desejada e completar até ao nível apropriado com água de diluição. - Homogeneizar completamente, invertendo repetidamente o balão, tendo o cuidado de evitar a retenção de bolhas de ar. - Com a diluição preparada, enchem-se 3 frascos de Winkler, deixando o líquido escorrer pelas paredes dos frascos, evitando a formação de bolhas de ar. Os frascos devem ser cheios completamente. - Esperar alguns minutos para deixar sair as bolhas de ar aderentes às paredes dos frascos, depois tapar, tomando a precaução de evitar a retenção de bolhas de ar. - Efetuar um ensaio apenas com a água de diluição utilizada no teste (ensaio em branco), ao mesmo tempo que o da amostra, para permitir determinar o valor da CBO5 da água de diluição. - Incubar 2 frascos de cada uma das diluições e dos respetivos brancos, a uma temperatura de 20°C, durante 5 dias. - Determinar a concentração inicial de O. D. - Para determinar o valor inicial de oxigénio, introduz-se uma sonda de O.D. no frasco e faz-se a leitura. - Decorrido o tempo de incubação determina-se a concentração de oxigénio dissolvido na amostra e no branco, usando o mesmo método da leitura por sonda.
<p>Cálculos</p>	<p>A carência bioquímica de oxigénio na amostra é, então, determinada pela expressão:</p> $CBO_5 = \left[(OD_1 - OD_2) - \frac{V_t - V_e}{V_t} * (OD_3 - OD_4) \right] * \frac{V_t}{V_e}$ <p>Em que:</p> <p>OD₁ – valor de oxigénio dissolvido no tempo zero para a amostra</p> <p>OD₂ – valor de oxigénio dissolvido após 5 dias para a amostra</p> <p>OD₃ – valor de oxigénio dissolvido no tempo zero para o ensaio em branco</p> <p>OD₄ – valor de oxigénio dissolvido após 5 dias para o ensaio em branco</p> <p>V_e – volume de amostra usada no ensaio</p>

	<p>V_t – volume total usado no ensaio</p> <p>Apresentação do resultado</p> <p>A CBO_5 é normalmente apresentada em mg de O_2/L.</p>
<p>Gestão de Resíduos</p>	<p>Neste caso não existem resíduos que necessitem de um tratamento especial. Podem ser descarregados para o sistema de saneamento.</p>